

Ensembles

Lectura: M. Kardar Cap. 4; R. K. Pathria & D. Beale Caps. 1-2.

» Mecánica Estadística: Postulado de equiprobabilidad

En Liouville vimos $\rho_{\text{eq}} = f(H(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i))$.

Dado el número de μ -estados en función E , $\Omega(E)$.

$$P_E(\mu) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)} & \text{si } E = E_{\text{sistema}} \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

Ensamble microcanónico

En mecánica clásica describimos por $\{\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i\}$ de las N partículas, y tomamos estados con $E \leq H(\mu) \leq E + \Delta$. Así,

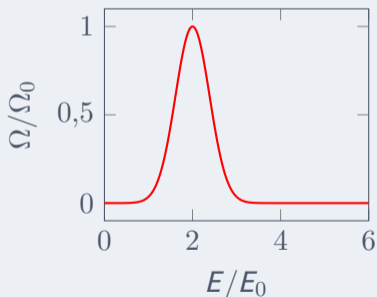
$$\Omega(E, \dots) = \frac{1}{\omega_0} \int_{E \leq H(p, q) \leq E + \Delta} d^{3N} p d^{3N} q$$

» Conexión con la termodinámica

Conocido $\Omega(E)$ definimos $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$

Dos sistemas en contacto térmico con $H = H_1 + H_2$, entonces $\mu = \mu_1 \otimes \mu_2$

$$\Omega(E) = \sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) \quad \text{¿Es aditiva } S?$$



Sea \bar{E}_1 y \bar{E}_2 donde alcanza el máximo los sumandos $\Omega_1(\bar{E}_1)\Omega_2(\bar{E}_2)$ con $\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E$.

$$\Omega_1(\bar{E}_1)\Omega_2(\bar{E}_2) \leq \Omega(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Omega_1(\bar{E}_1)\Omega_2(\bar{E}_2)$$

$$k_B \ln \Omega_1 \Omega_2 \leq S \leq k_B \ln \Omega_1 \Omega_2 + k_B \ln \frac{E}{\Delta}$$

Si $N_1, N_2 \rightarrow \infty$ con $\ln \Omega_i \propto N_i$ & $E \propto N_1 + N_2$, entonces $S = S_1 + S_2 + O(\ln N)$

Aditiva!

¿Pero donde estaba el máximo de $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)$?

$$0 = \frac{\partial}{\partial E_1} [\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)] = \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \Omega_2 + \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} (-1) = 0$$
$$\Omega_2 \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} = \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\Omega_1} \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} = \frac{1}{\Omega_2} \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2}$$

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

» Entropía Estadística & Información

Como medimos la cantidad de información que nos falta al solo conocer una ley de probabilidad $\{p_i\}$. Esa falta de información es una función

$$S(p_1, \dots, p_M) = -k \sum_{m=1}^M p_m \ln(p_m) \text{ que si es equiprobable vale } k \ln M$$

- Es máxima cuando es equiprobable.
- Es mínima cuando un estado tiene certeza, $S(1, 0, 0, \dots) = 0$.
- Crecimiento monótono: si es equiprobable M , la entropía aumenta con M , cuanto más aumenta más información me falta.
- Imposibilidad, si $p_m = 0$ simplemente no suma.
- Cumple aditividad y concavidad, i.e.,

$$S(p_1'', \dots, p_M'') > \lambda S(p_1, \dots, p_M) + (1 - \lambda) S(p_1', \dots, p_M') \text{ con } p_i'' = \lambda p_i + (1 - \lambda) p_i' \quad \lambda \in [0, 1]$$

R. Balian Cap 3. Notas históricas en 3.4

» Entropía máxima

De todas las distribuciones $\{p_i\}$ compatibles con los datos, el sistema macroscópico está representado por aquella que tiene la mayor entropía estadística $S(\{p_i\}) = -k \sum p_i \ln p_i$. [E. T. Jaynes 1957]

Multiplicadores de Lagrange

Sea $f(\mathbf{x})$ una función definida en un conjunto abierto n -dimensional $\{\mathbf{x} \in R^n\}$. Se definen s restricciones $g_k(\mathbf{x}) = 0, k = 1, \dots, s, .$

$$h(\mathbf{x}, \{\lambda_k\}) = f(\mathbf{x}) - \lambda_k g_k(\mathbf{x})$$

tiene un extremo donde $f(\mathbf{x})$ y cumple las restricciones.

» Ejemplo microcanónico

Supongamos que describimos un sistema cerrado con N , E constante. Los microestados $i = 1 \dots M$ tienen probabilidad p_i en el ensamble, la entropía estadística

$$S(\{p_i\}) = -k \sum_i p_i \ln p_i$$

Imponiendo la normalización de p_i con un multiplicador λ_1 tengo que extremar $\tilde{S} = S - \lambda_1(\sum_i p_i - 1)$

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial p_j} = -k(\ln p_j + \frac{p_j}{p_j}) - \lambda_1 \quad \rightarrow p_j = e^{-(\lambda_1+1)} \text{ (no depende de } j, \text{ equiprobable)}$$

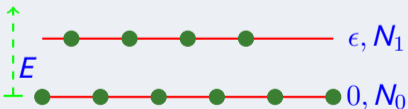
Como p_i es constante, y está normalizada, $p_i = 1/M$. Además

$\frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial p_j^2} = -\frac{1}{p_j} = -M < 0$, o sea es un máximo. Si no tuviera la energía fija, tendría que pedir además que $E = \sum_i p_i \varepsilon_i$ utilizando otro multiplicador más.

» Sistema de dos niveles

Supongamos N átomos, cada uno de los cuales pueden estar en 2 estados, con energía 0 y ϵ (y no hay interacción). Los microestados los podemos describir dando el conjunto $\{n_i\}$ 0 es fundamental, y 1 es excitado.

$$E = E[\{n_i\}] = \epsilon \sum_{i=1}^N n_i = \epsilon N_1$$



$$P(\{n_i\}) = \frac{1}{\Omega(E, N)} \delta_{\epsilon \sum_i n_i, E}$$

$$\Omega(E, N) = \binom{N}{N_1}$$

$$S(E, N) = k_B \ln \Omega(E, N) = k_B \ln \left[\frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \right]$$

$$= k_B \ln \left[\frac{N!}{(E/\epsilon)!(N - E/\epsilon)!} \right]$$

$$= k_B \{ \ln[N!] - \ln[(E/\epsilon)!] - \ln[(N - E/\epsilon)!] \}$$

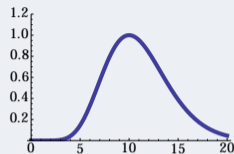
» La aproximación de Stirling

$$N! = \int_0^{\infty} dx x^N e^{-x} = \int_0^{\infty} e^{N \overbrace{\left[\ln x - \frac{x}{N} \right]}^{\phi(x)}} dx$$

$$\phi(x) \simeq \phi(x_{\text{máx}}) + \frac{\phi''(x_{\text{máx}})}{2} (x - x_{\text{máx}})^2$$

$$\begin{aligned} N! &\simeq \int_0^{\infty} e^{N \left[\ln N - 1 - \frac{1}{2N^2} (x-N)^2 \right]} dx = \int_{0 \rightarrow -\infty}^{\infty} dx e^{N \ln N - N} e^{-\frac{(x-N)^2}{2N}} \\ &= e^{N \log N - N} \sqrt{2\pi N} \end{aligned}$$

$$\ln N! \simeq N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right)$$

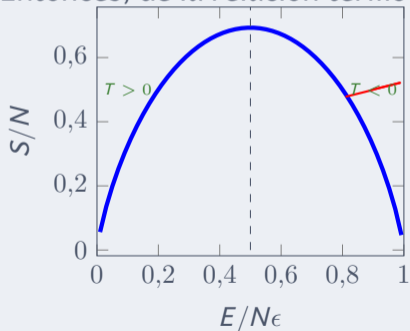


» Dos niveles (cont.)

Entonces, si $N, N_0, N_1 \gg 1$

$$S(E, N) \simeq -Nk_B \left\{ \frac{N_1}{N} \ln \frac{N_1}{N} + \frac{N - N_1}{N} \ln \left[\frac{N - N_1}{N} \right] \right\} = -Nk_B \left\{ \frac{E}{N\epsilon} \ln \frac{E}{N\epsilon} + \left(1 - \frac{E}{N\epsilon}\right) \ln \left(1 - \frac{E}{N\epsilon}\right) \right\}$$

Entonces, de la relación termodinámica,

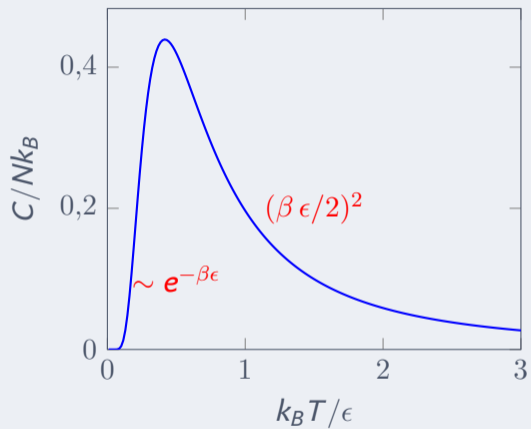
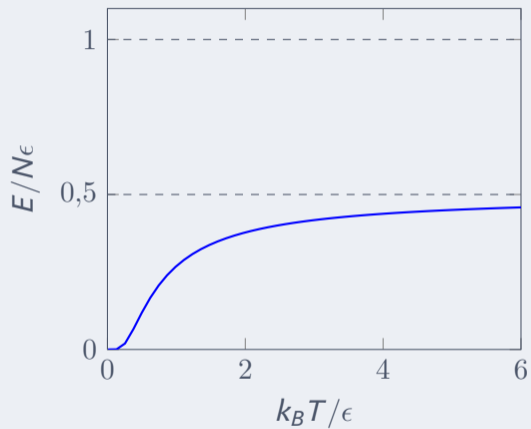


$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_N = -\frac{k_B}{\epsilon} \ln \left(\frac{E}{N\epsilon - E} \right) \Rightarrow E(T) = \frac{N\epsilon}{1 + e^{\beta\epsilon}}$$

El calor específico entonces,

$$C = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_N = Nk_B \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right)^2 e^{\beta\epsilon} \frac{1}{(1 + e^{\beta\epsilon})^2}$$

» Dos niveles (cont.)



Probabilidad

$$P(n_1) = \sum_{n_2, n_3, \dots, n_N} P(\{n_i\}) = \frac{\Omega(E - n_1\epsilon, N - 1)}{\Omega(E, N)}$$

$$P(n_1) = \begin{cases} \frac{E}{\epsilon N} & \text{si } n_1 = 1 \\ 1 - \frac{E}{\epsilon N} & \text{si } n_1 = 0 \end{cases}$$

» Gas Ideal (clásico)

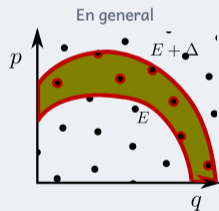
Un gas de N partículas en 3D, descrito por $\{p, q\}$ y sin interacciones, i.e,

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{q}_i) \right]. \text{ ¿Cuánto vale } \Omega(E, V, N)?$$

Definamos auxiliariamente, $\Sigma(E)$ como los estados hasta energía E .

$$\begin{aligned} \Sigma(E) &= \frac{1}{\omega_0} \int_{H(\{p\}, \{q\}) \leq E} d^3 q_1 \cdots d^3 q_N d^3 p_1 \cdots d^3 p_N \\ &= \frac{V^N}{\omega_0} \int_{\sum_i \frac{|p_i|^2}{2m} \leq E} d^3 p_1 \cdots d^3 p_N \end{aligned}$$

$$\Omega(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E)$$



» Volumen hiperesfera

En n dimensiones el volumen de una hiperesfera es

$$V_n(R) = \int_{(\sum_i x_i^2) < R^2} dx_1 \cdots dx_n = \int d\Omega_n r^{n-1} dr = C_n R^n$$

Uso

$$\begin{aligned} \int dx_1 \cdots dx_n e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_n^2)} &= \overbrace{\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \right)^n}^{\pi^{n/2}} = \int_0^{\infty} d\Omega_n r^{n-1} e^{-r^2} dr \\ \pi^{n/2} &= n C_n \int_0^{\infty} dr r^{n-1} e^{-r^2} = \frac{n}{2} C_n \int_0^{\infty} w^{\frac{n}{2}-1} e^{-w} dw = \frac{n}{2} C_n \Gamma(n/2) \\ C_n &= \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)} \end{aligned}$$

Función $\Gamma(z)$

$$\Gamma(n+1) = n! \quad (n \in \mathbb{N}_0)$$

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$$

$$\Gamma(1) = 1$$

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$$

» Gas ideal (Cont.)

El número de estados entonces

$$\Omega(E, V, N) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E) \simeq \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \Delta \quad \text{y} \quad S = k_B \ln \Omega$$

En el límite termodinámico uso Stirling ($N \rightarrow \infty$)

$$S(E, V, N) = Nk_B \left\{ \ln \left[V \left(\frac{4\pi m E}{3 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \right\}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N,V} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{E}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{N,E} = \frac{P}{T} = \frac{Nk_B}{V}$$

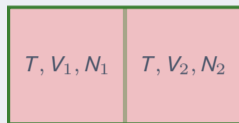
» Probabilidad

¿Cuál es la probabilidad P de encontrar una partícula con momento \mathbf{p}_1 ?

$$\begin{aligned} P(\mathbf{p}_1) &= \int d^3 q_1 P_1(q_1, \mathbf{p}_1) = \int d^3 q_1 \int \prod_{i=2}^N d^3 q_i d^3 p_i P(\{q_i, p_i\}) \\ &= V \frac{\Omega(E - p_1^2/2m, V, N - 1)}{\Omega(E, V, N)} \end{aligned}$$

» Entropía de mezcla y paradoja de Gibbs

Dos gases con la misma densidad n y temperatura T en volúmenes distintos. Luego, se quita la separación. **¿S?**



$$S_i = S_1 + S_2 = N_1 k_B (\ln V_1 + \sigma_1) + N_2 k_B (\ln V_2 + \sigma_2),$$

$$\sigma_i = \ln \left(\frac{4\pi e m_i E_i}{3 N_i} \right)^{3/2}$$

$$S_f = N_1 k_B \ln(V_1 + V_2) + N_2 k_B \ln(V_1 + V_2) + k_B (N_1 \sigma_1 + N_2 \sigma_2)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = S_f - S_i = -Nk_B \left[\frac{N_1}{N} \ln \frac{V_1}{V} + \frac{N_2}{N} \ln \frac{V_2}{V} \right]$$

$$d\Gamma_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^N d^3 p_i d^3 q_i$$