

Ensemble microcanónico cuántico**Hipótesis fundamental de Mecánica Estadística (Cuántica) (Reif p. 54)**

Para un sistema aislado cada microestado accesible tiene la misma probabilidad.

En la mecánica estadística cuántica los microestados son una base de estados estacionarios del Hamiltoniano, o, mas precisamente, una base ortonormal de estados propios del Hamiltoniano. Esto es distinto que en la mecánica cuántica propiamente dicho donde los estados incluyen todas las superposiciones lineales de los estados estacionarios. Esto no es una contradicción entre las teorías, es solo una diferencia en el significado que se asigna a la palabra “estado”.

Si hay mas magnitudes conservadas que solo la energía total entonces los microestados también son estados propios de estas otras magnitudes conservadas.

En la mecánica cuántica predicciones ya son de por si probabilistas. La probabilidad asignada los microestados cuánticos aquí introduce un adicional nivel de probabilidad. Si $\langle n|\hat{A}|n\rangle$ denota el valor esperado de un observable cuántico \hat{A} en un estado $|n\rangle$ de una base de estados estacionarios con probabilidad P_n cada uno, entonces el valor esperado de \hat{A} en el ensemble definido por las probabilidades P_n es

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n P_n \langle n|\hat{A}|n\rangle .$$

En el ensemble microcanónico $P_n = 1/\mathcal{N}$ si $|n\rangle$ es accesible, con \mathcal{N} el numero de estados accesibles, y $P_n = 0$ si $|n\rangle$ no es accesible.

Ocurre a menudo que varios estados estacionarios distintos comparten el mismo nivel de energía (es decir, tienen la misma energía). Entonces se dice que el nivel de energía es *degenerado* y el numero de estados estacionarios distintos (ortogonales) en el nivel se llama la *degeneración*. En este caso surge una ambigüedad en la definición de la base de estados estacionarios ¿Cual base ortonormal del nivel de energía degenerado hay que usar?

Resulta que la elección no importa para la computación de valores esperadas de observables, porque la probabilidad de cada elemento de la base del nivel degenerado es igual. La contribución $\Delta \langle \hat{A} \rangle_{nivel}$ del nivel de energía al valor esperado es $P_{nivel} \sum_{n \in nivel} \langle n|\hat{A}|n\rangle = tr[\hat{A}]_{nivel}$ que es independiente de la base ortonormal $|n\rangle$ del nivel se usa. *Demostración* : Restringimos atención al espacio de estados en el nivel de energía. Sea $|n'\rangle$ una nueva base ortonormal del nivel, entonces $\sum_n \langle n|\hat{A}|n\rangle = \sum_{n,m',n'} \langle n|m'\rangle \langle m'|\hat{A}|n'\rangle \langle n'|n\rangle = \sum_{n'} \langle n'|\hat{A}|n'\rangle$ porque

$$\sum_n \langle n'|n \rangle \langle n|m' \rangle = \langle n'|m' \rangle = \delta_{n'm'} .$$

Para que tenga sentido lo anterior es esencial que el Hamiltoniano tenga un espectro discreto, con niveles de energía de degeneración finita, separados por intervalos de energía en los cuales no hay ningún estado estacionario.

Surge un problema inmediatamente: Resulta que en un sistema acotado en el espacio el Hamiltoniano tiene espectro discreto – hay niveles de energía separados por intervalos de energía en los cuales no hay ningún estado estacionario.

DIBUJO

Entonces si fijamos una energía y llamamos accesibles solo los estados que tienen esta energía entonces por lo general no tendremos ningún estado accesible.

Vamos a llamar un estado *accesible* a energía E si esta dentro de un rango $(E - \Delta E, E)$ de energías.

DIBUJO

Veremos que bajo ciertas condiciones el numero, \mathcal{N} , de estados accesible es proporcional al volumen de espacio de fases accesible: $\mathcal{N} = \frac{\Omega \Delta E}{h^M}$.

En estas circunstancias mecánica estadística cuántica reduce a mecánica estadística clásica.

En general vamos usar como entropía adimensionada $\sigma = \ln \mathcal{N}$.

El hecho que \mathcal{N} es el numero de estados en un cierto rango de energías conlleva algunas dificultades. Hay por supuesto el problema de la dependencia de la entropía de ΔE . Otro problema es que en principio $\sigma(E)$ seria una función hecho de escalones, es decir, varia por saltos. Pero $\frac{1}{T} = \frac{\partial \sigma}{\partial E}$ es entonces una suma de deltas de Dirac en las energías de los estados estacionarios. Eso no sirve como definición de temperatura.

Nosotros vamos a suponer siempre que hay una función suave $\mathcal{D}(E)$, que representa la densidad de estados estacionarios en E , es decir que $\mathcal{N}(E) \simeq \mathcal{D}(E) \Delta E$ cuando ΔE es muy chico, pero no tan chico que la granularidad de los niveles de energía afecta \mathcal{N} . No es muy distinto a definir la densidad de carga eléctrica cuando esta está hecha de partículas puntuales. Luego definimos $\sigma = \ln(\mathcal{D}(E) \Delta E)$.

Un camino para hacer estas definiciones totalmente nítidas es tomar el limite de sistemas infinitamente grandes (con número de grados de libertad M infinito). Hay que definir cuidadosamente una familia de sistemas que son versiones mas grandes del sistema de interés y luego mostrar que razones como σ/M tienen valores bien definidas y ademas todas las propiedades que deberían tener. Este tipo de trabajo es importante para entender cosas como transiciones de fase. Pero realmente no existen estas sistemas infinitas en la Naturaleza y no es claro que para un sistema dado siempre haya sistemas infinitamente grandes que lo aproximan.

Otro camino es intentar de aprofundar la teoría de sistemas finitos. Esto es un área de investigación actual.

Mi actitud en este curso es presentar a mecánica estadística como una teoría aproximada que da resultados muy exactos para sistemas con un número de grados de libertad que es de orden N_A o mayor.

Pronto, cuando tratamos el ensemble canónico tendremos un formalismo sin las imprecisiones del ensemble microcanónico que además se puede aplicar a sistemas chicos, pero no a sistemas aislados sino a sistemas en equilibrio con un reservorio de calor que les mantiene a una cierta temperatura.

Vamos a ilustrar el ensemble microcanónico cuántico con dos ejemplos: el paramán ideal, y nuestro querido gas ideal monoatómico.

Paramán ideal

Este es el “gas ideal” de sistemas magnéticos.

Consiste de N espines $\frac{1}{2}$ casi sin interacción entre ellos, pero acoplados a un campo magnético externo uniforme \mathbf{B} .

- p. ej. Los espines de protones en una colección de átomos de hidrógeno en un campo \mathbf{B} . Un paciente en un resonador magnético es esencialmente un paramán ideal de este tipo, interactuando con ondas de radio frecuencia y adicionales campos magnéticos no uniformes.

Energía y estados del paramán

Estudiamos primero el modelo sin interacción alguno entre los espines del paramán.

Los microestados del paramán corresponden a una elección de un valor $+1$ (espín “up” o paralelo a \mathbf{B}) o -1 (espín “down” o antiparalelo a \mathbf{B}) para cada espín. El microestado corresponde a la sucesión tipo, $+++--+++-+...$, de estos valores para los N espines.

La energía de un microestado es $E = -\mu B(N_+ - N_-)$ con N_+ el número de $+1$, o espines up y N_- el número de -1 , o espines down. μ es el módulo del momento dipolar magnético de cada espín y B el módulo del campo magnético.

Para los que conocen el formalismo de mecánica cuántica, aquí está el Hamiltoniano:

Tomando el eje z paralelo a \mathbf{B} es

$$\hat{H} = -\mu B \sum_{n=1}^N \hat{\sigma}_{zn} \quad \text{con} \quad \hat{\sigma}_{zn} = \frac{2}{\hbar} \hat{s}_{zn}, \quad \hat{s}_z \text{ siendo el componente } z \text{ del operador de momento angular de espín de partícula } n.$$

Los valores propios de $\hat{\sigma}_z$ son ± 1 con correspondientes vectores propios que llamamos $|+\rangle$ y $|-\rangle$. Los estados propios de todo el Hamiltoniano son los productos $|+\rangle \otimes |+\rangle \otimes |+\rangle \otimes |-\rangle \otimes |+\rangle \otimes \dots \equiv |++++-+ \dots\rangle$ con los valores propios ya indicados.

Los niveles de energía son $\underbrace{-\mu BN}_{|+++++ \dots)}$, $-\mu B(N-2)$, \dots , $+\mu B(N-2)$, $\underbrace{\mu BN}_{|----- \dots)}$, con separación $2\mu B$.

Degeneración de niveles de energía

Cuando mas que un estado estacionario tiene la misma energía se dice que el nivel de energía es *degenerado*. El numero de estados (ortogonales entre si) que tienen la energía E del nivel se llama la degeneración del nivel, y lo escribiremos $g(E)$. Los estados estacionarios que hemos definidos son todos ortogonales entre si, así la degeneración del nivel $E = -\mu B(N_+ - N_-)$ es

$$g(E) = \binom{N}{N_+} = \frac{N!}{N_+! N_-!}$$

Para sacar conclusiones sobre g conviene simplificar esta expresión usando dos aproximaciones que son muy buenas cuando $N \gg 1$.

El primer paso consiste en reemplazar factoriales por expresiones mas convenientes usando la **aproximación de Stirling**, $N! \sim \sqrt{2\pi N} e^{-N} N^N$. Esta formula es una aproximación asintomática:

$$\sqrt{2\pi N} e^{-N} \frac{N^N}{N!} \rightarrow 1 \text{ cuando } N \rightarrow \infty. \text{ Pero es bastante bueno aun para } N \text{ chico. (Vea}$$

el final de los apuntes de esta clase para una explicación de como se llega a esta aproximación.)

Sustituyendo obtenemos

$$g \simeq g_{aprox} = \frac{N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}}{N_+^{N_+} e^{-N_+} N_-^{N_-} e^{-N_-} 2\pi \sqrt{N_+ N_-}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \frac{1}{\sqrt{n_+ n_-}} \left[\frac{1}{n_+^{n_+} n_-^{n_-}} \right]^N$$

con $n_{\pm} = N_{\pm} / N$.

Con la definición $x = n_+ - n_-$ $n_{\pm} = (1 \pm x) / 2$ y

$$g_{aprox} = \frac{2^{N+1}}{\sqrt{2\pi N}} \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} \left[(1+x)^{1+x} (1-x)^{1-x} \right]^{-N/2}$$

El segundo paso consiste en aproximar esta expresión con un Gaussiano:

El logaritmo del factor en corchetes es

$$\ln((1+x)^{1+x}(1-x)^{1-x}) = (1+x)\ln(1+x) + (1-x)\ln(1-x) = x^2 + O(x^4) .$$

(La función es convexa y tiene su único mínimo en $x=0$.) Entonces

$$g \simeq g_{\text{aprox.}} \simeq \frac{2^{N+1}}{\sqrt{2\pi N}} e^{-Nx^2/2} = \frac{2^{N+1}}{\sqrt{2\pi N}} e^{-\frac{1}{2N}\left(\frac{E}{\mu B}\right)^2}$$

(donde se usó $E = -\mu B(N_+ - N_-) = -\mu B N x$ y entonces $x^2 = \left(\frac{E}{N\mu B}\right)^2$).

Visto como función de N_+ esto es 2^N por un Gaussiano normalizado, como debe ser porque hay un total de 2^N estados estacionarios – el espacio de Hilbert de estados tiene dimensión 2^N .

La desviación estándar de g como función de E es $\Sigma_E = \sqrt{N}\mu B$. Cuando N es grande esto es mucho mas que el espaciado $2\mu B$ de los niveles. Entonces en la escala de este espaciado el Gaussiano, y g_{aprox} es una función muy suave.

La desviación estándar de $x = -\frac{E}{N\mu B}$ es $1/\sqrt{N}$, así como función de x g es muy, muy concentrado entorno a $x=0$.

Efecto de una pequeña interacción entre espines.

Incluimos ahora una pequeña interacción entre los espines. El efecto de una interacción, por mas pequeña que sea, es genéricamente de romper la degeneración de los niveles de energía. Solo interacciones muy especiales no rompen la degeneración.

- De la teoría de perturbaciones independientes del tiempo en mec. cuántica sabemos que los nuevos niveles de energía están cercanos a los viejos, y los estados propios también.

- De la teoría de valores propios de matrices aleatorias (de Wigner y Dyson) vemos que los valores propios se “repelan entre si” – se suelen separar.

Supongamos que agregamos al Hamiltoniano sin interacción un termino de interacción que consiste de una matriz aleatoria multiplicado por un constante de acoplamiento a , y seguimos a los niveles de energía como funciones de a . Cuando a es cero tenemos los niveles del modelo sin interacción que ya hemos descrito, con $g(E)$ estados compartiendo el nivel de energía E . En la medida que a crece estos niveles se separan en muchos, con cada nivel de $g(E)$ estados separando en $g(E)$ niveles de un solo estado cada uno. Con una distribución de probabilidad razonable para la matriz aleatoria en el termino de interacción en el Hamiltoniano, y mientras a es muy chico, las energías de los $g(E)$ niveles que provienen del mismo nivel degenerado E se pueden modelar como posiciones de un gas de partículas con cargas eléctricas iguales sobre un alambre recto (que representa a la linea de valores de energía) en un espacio bidimensional. Estos se repelen entre si y están sujetos ademas a un potencial cuadrático tipo oscilador armónico proporcional a a^{-2} y están en

contacto con un reservorio de calor. Los niveles se distribuyen sobre un intervalo de anchura de orden $a\sqrt{g}$.

DIBUJO

Niveles en un paraimán de $N=3$ espines

DIBUJO

Donde la degeneración g es muy grande es de esperar que la perturbación llena el espacio entre los niveles de energía originales mas o menos uniformemente con nuevos niveles de energía, aun si la perturbación es débil.

La densidad de niveles resultante es la densidad de estados porque los nuevos niveles son no degenerados. Es aproximadamente

$$\mathcal{D}(E) = \frac{g_{aprox.}(E)}{2\mu B} :$$

Sin la interacción hay $g(E)$ estados en cada intervalo de energía de anchura $2\mu B$ entorno a un nivel de energía. El efecto de la pequeña interacción, la perturbación al Hamiltoniano, es redistribuir las energías de los estados un poco para que tengan una función densidad \mathcal{D} suave, es decir, casi constante sobre intervalos de energía de anchura $2\mu B$. A la vez la función $g_{aprox.}(E)$ es una función definida para todo E que es suave en este sentido y que aproxima $g(E)$ - función definida solo para E que son niveles de energía del modelo sin interacción.

Entonces $\frac{g_{aprox.}(E)}{2\mu B}$ debe aproximar $\mathcal{D}(E)$.

Nota que el paso crucial para obtener $\mathcal{D}(E)$ no era reemplazar $g(E)$ por una aproximación pero mas bien reemplazarlo por una función suave definido en todo E . Esto se podría haber hecho sin aproximaciones reemplazando a los factoriales en $g(E)$ por funciones Γ . Γ es una función suave tal que $\Gamma(n) = (n-1)!$. Pero el resultado sería una función mas difícil de manejar que nuestro g_{aprox} , y la correspondiente expresión para $\mathcal{D}(E)$ todavía no sería mas que una aproximación.

Entropía del paraimán ideal

$$\begin{aligned} \sigma = \ln(\mathcal{D}\Delta E) &= \ln\left(\frac{\Delta E}{2\mu B} g_{aprox}\right) = \ln\left(\frac{\Delta E}{2\mu B} \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \frac{1}{\sqrt{n_+ n_-}} \left[\frac{1}{n_+^{n_+} n_-^{n_-}}\right]^N\right) \\ &= -N(n_+ \ln n_+ + n_- \ln n_-) - 1/2 \ln n_+ - 1/2 \ln n_- - 1/2 \ln N - 1/2 \ln(2\pi) + \ln\left(\frac{\Delta E}{2\mu B}\right) \end{aligned}$$

1. El primer término, proporcional a N , es no-negativo porque $0 \leq n_{\pm} \leq 1$.

2. Si $n_+ > 0$ y $n_- > 0$ los demás términos hacen contribuciones a la entropía por espín, σ/N , que tienden a cero en el límite $N \rightarrow \infty$ con n_+ , n_- constantes. Si N es de orden del número de Avogadro estos términos ya son despreciables, salvo si se da a $\frac{\Delta E}{2\mu B}$ un valor absurdamente grande o chico como e^{N_A} o e^{-N_A} .

Entonces

$$\begin{aligned}\sigma &= -N(n_+ \ln n_+ + n_- \ln n_-) \\ &= -N \left[\left(1 - \frac{E}{N\mu B}\right) \ln \left(1 - \frac{E}{N\mu B}\right) + \left(1 + \frac{E}{N\mu B}\right) \ln \left(1 + \frac{E}{N\mu B}\right) \right]\end{aligned}$$

DIBUJO grafica $y \ln y$

DIBUJO grafica σ/N vs E

- $\sigma=0$ cuando $E=E_{min}=-N\mu B$. Esto vale para muchos sistemas.
- También $\tau = \left[\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right]^{-1} = 0$ cuando $E=E_{min}$. Esto también vale para muchos. El principio que $\sigma=0$ cuando $\tau=0$ se llama la Tercera Ley de Termodinámica.
- σ es una función cóncava de E . Entonces $\frac{1}{\tau} = \frac{\partial \sigma}{\partial E}$ decrece monótonamente con E creciente y, porque $1/x$ es una función decreciente de x salvo en $x=0$, τ crece con E , salvo en $E=0$, donde $\frac{1}{\tau}=0$.

Hotter than hot

Si $E > 0$ la temperatura, τ , es negativa! No es bajo un cero fijado arbitrariamente como en la escala Celsius. Es debajo del cero de temperatura termodinámica.

Empezando en la energía mínima $E = -N\mu B$ la temperatura τ sube con la energía de 0 a ∞ en $E=0$. Luego salta a $-\infty$ y sube de nuevo a 0 en la energía máxima $E = N\mu B$.

¿Esto es posible? Si, se puede producir estos estados de temperatura negativa en el laboratorio. Se prepara el sistema en equilibrio con una temperatura τ_0 positiva. Luego se revierte rápidamente la dirección del campo magnético, y se obtiene un estado con temperatura $-\tau_0$.

Esto sugiere que se puede usar un sistema así para llevar a otro sistema S al cero absoluto: Enfría a S poniéndolo en contacto térmico con un paraimán con temperatura negativa. Esto no funciona porque contacto con el paraimán de temperatura negativa calienta a S . La evolución del sistema conjunto es hacia creciente entropía:

$$0 < \frac{d}{dt} [\sigma_S + \sigma_{para}] = \frac{dE_S}{dt} \left[\frac{1}{\tau_S} - \frac{1}{\tau_{para}} \right] .$$

Así la energía de S aumenta, $\frac{dE_S}{dt} > 0$, si $\frac{1}{\tau_S} > \frac{1}{\tau_{para}}$ y decrece si $\frac{1}{\tau_S} < \frac{1}{\tau_{para}}$. Si τ_S es positivo E_S crece si $\tau_{para} > \tau_S$, o si τ_{para} es negativo.

El paramán con temperatura negativa es entonces caliente. Si lo tocas te quema. De hecho es mas caliente que el paramán con temperatura ∞ en el sentido de que transfiere mas energía a un sistema de temperatura positiva al equilibrarse con el. Por lo tanto es “hotter than hot”.

El paramán con temperatura negativa es inestable. Tiene $E > 0$, entonces los momentos dipolares de los espines están en su mayoría anti-alineado con el campo magnético. Es como una fila de lapices apoyados de punta. Mientras pueden largar su energía se van a caer. Y el paramán puede largar su energía, al menos como radiación electromagnética.

Otra manera de pensar lo mismo es que el paramán no puede llegar a un equilibrio verdadero con temperatura negativa porque esta acoplado con el campo EM que solo tiene equilibrios de temperatura positiva.

Nota que un sistema con entropía cóncava y espectro de energías sin cota superior, como el campo EM, no puede tener temperaturas negativas: Si la pendiente $\frac{1}{\tau} = \frac{\partial \sigma}{\partial E}$ es negativa en energía E entonces debe ser mas bajo aun para mayores energías, lo cual implica que σ baja a 0 en alguna energía máxima, E_{max} finita.

Transiciones de fase

Vimos que σ es cóncavo. ¿Es posible tener σ no cóncavo? Supongamos que un sistema de N partículas tiene σ extensivo, es decir σ/N es una función f solo de $e = E/N$. Entonces si combinamos dos muestras, una de N_1 partículas de energía por partícula e_1 , el otro de N_2 partículas con $e = e_2$ entonces la entropía total sería $\sigma = N_1 f(e_1) + N_2 f(e_2)$ y la energía total $E = N_1 e_1 + N_2 e_2$. Si $x = N_1/N$ entonces $\sigma/N = x f(e_1) + (1-x) f(e_2)$ en $e = x e_1 + (1-x) e_2$. La grafica de la entropía por partícula σ/N vs. e de estos combinaciones de dos muestras forma una recta interpolando entre $[e_1, f(e_1)]$ y $[e_2, f(e_2)]$.

DIBUJO

DIBUJO Caja con dos fases

Si f es convexo entonces la recta se sitúa encima de f . El conjunto de dos fases, con distintas energías por partícula, e_1 y e_2 , tiene entropía mayor que $N f$ con la misma energía total. Si f es cóncavo salvo en un intervalo donde es convexo entonces hay un tangente que toca la grafica de f en dos puntos, $[e_1, f(e_1)]$ y $[e_2, f(e_2)]$, que define la máxima entropía que se puede lograr mediante una división

en fases. Porque la recta es tangente la pendientes de f , es decir $1/\tau$, es igual en e_1 y e_2 y las fases están en equilibrio térmico.

DIBUJO

Por supuesto los estados correspondiente a la división en fases tendrían que haber sido incluidos en el calculo de σ . Así σ debería ser cóncavo, o al menos no convexo, con posiblemente intervalos de energía en los cuales la pendiente, y por tanto la temperatura, es independiente de la energía. Estos intervalos aparecen en las regiones de coexistencia en transiciones de fases, como la entre liquido y vapor.

σ no es extensivo en todas sistemas y en muchas solo en el limite de sistemas infinitos. Además dos fases no pueden combinarse sin tener una región de frontera entre ellos. Por este motivo σ correspondiente a sistemas finitos pueden tener intervalos de convexidad que corresponden a transiciones de fase en sistemas infinitas compuestas de infinitas copias de estas sistemas finitas.

Nota sobre la aproximación de Stirling

$$\ln N! = \sum_{s=1}^N \ln s = \int_1^{N+1} \ln([s]) ds = \int_0^N \ln([s]) ds$$

con $[s]$ la parte entera de s y $[s] = [s] + 1$.

DIBUJO

Entonces

$$N \ln N - N = \int_0^N \ln s ds < \ln N! < \int_1^{N+1} \ln s ds = (N+1) \ln(N+1) - N \quad y$$

$$(N+1) \ln(N+1) - N = N \ln N - N + \ln(N+1) + N \ln\left(1 + \frac{1}{N}\right) < N \ln N - N + \ln(N+1) + 1$$

Exponenciando se obtiene

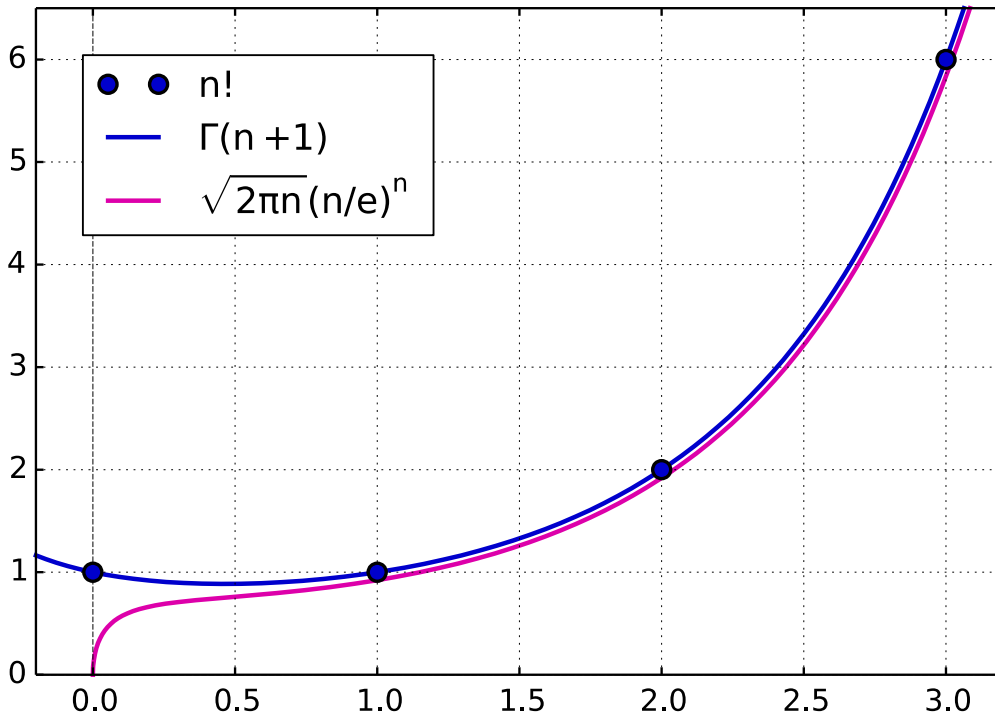
$$N^N e^{-N} < N! < (N+1) e^1 \times N^N e^{-N}.$$

Esto ya acota mucho a $\ln N!$ y a $N!$. De hecho, a menudo se usa la aproximación

$$\ln N! \simeq N \ln N - N \quad \text{o incluso} \quad \ln N! \simeq N \ln N.$$

Sin embargo se puede mejorar la aproximación a $N! \sim \sqrt{2\pi N} e^{-N} N^N$. Vea Kittel y Kroemer apéndice A para una demostración sencilla.

Esta aproximación tiene la propiedad que $\sqrt{2\pi N} e^{-N} \frac{N^N}{N!} \rightarrow 1$ cuando $N \rightarrow \infty$, mientras para las aproximaciones mas toscas la razón entre la aproximación y $N!$ diverge, aunque mucho mas lentamente que $N!$ mismo. Se puede seguir mejorando la aproximación, pero $\sqrt{2\pi N} e^{-N} N^N$ ya aproxima $N!$ muy bien incluso para N no muy grande, como muestra la gráfica.



By Geek3 - Own work, CC BY 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=38133796>