Mec. Estadística 2022 Clase 14

Relación entre ensemble canónico y microcanónico

El ensemble microcanónico se puede representar por una distribución de probabilidad en el espacio de fases Γ . Si tomamos como accesible los estados en un intervalo finito de energía $(E_0 - \Delta E, E_0)$ entonces la densidad de probabilidad es

$$\rho_{micro,E_0}(\boldsymbol{Q},\boldsymbol{P}) = \begin{cases} 1/C & si\, E_0 - \Delta E < H(\boldsymbol{Q},\boldsymbol{P}) < E_0 \\ 0 & si\, no \end{cases}$$

con $C = \int_{E_0 - \Delta E < H(\boldsymbol{Q},\boldsymbol{P}) < E_0} d^M q\, d^M p$, el volumen de la capa en Γ con energía entre $E_0 - \Delta E$ y E_0 .

Visto como función de energía ρ_{micro,E_0} tiene la gráfica

DIBUJO

(En el limite en que $\Delta E \rightarrow 0$ $C \sim \Omega \Delta E$ y $\rho_{micro,E_0} \rightarrow \frac{1}{\Omega} \delta(H(\boldsymbol{Q},\boldsymbol{P}) - E_0)$, con δ el delta de Dirac.)

Comparamos esto con el ensemble canónico:

$$\rho_{canon,\tau}(\boldsymbol{Q},\boldsymbol{P}) = \frac{1}{Z} e^{-H(\boldsymbol{Q},\boldsymbol{P})/\tau} \quad .$$

Visto como función de energía ρ_{canon} tiene la gráfica

DIBUJO

Parece como ¡no tienen nada que ver entre si! Pero, al menos cuando el sistema es grande (macroscópico) deberían ser al menos aproximadamente equivalentes: Un sistema aislado, y por tanto descrito por el ensemble microcanónico, con energía E y temperatura $\tau(E)$ estaría ya en equilibrio si esta puesto en contacto térmico con un reservorio con esta misma temperatura. Así no debería experimentar ningún cambio macroscópico al estar puesto en contacto con el reservorio, aunque esto implica que estaría descrito por el ensemble canónico.

Los ensembles realmente sí son equivalentes para sistemas macroscópicas, salvo en casos excepcionales.

Consideramos el promedio de un observable f en el ensemble canónico

$$\langle f \rangle_\tau = \frac{\int e^{-H/\tau} f\, d^M q\, d^M p}{\int e^{-H/\tau} d^M q\, d^M p}$$

Hacemos los integrales por capas de energía:

$$\langle f\rangle_\tau=\frac{\int e^{-E/\tau}\langle f\rangle_E\Omega\, dE}{\int e^{-E/\tau}\Omega\, dE}$$

donde $\langle f\rangle_E$ es el promedio de f sobre la cap de energía, es decir, sobre el ensemble microcanónico de energía E .
Pero $e^{-E/\tau}\Omega=\frac{1}{\Delta E}e^{\sigma-E/\tau}$, y $\sigma(E)-E/\tau=\sigma(E)+\sigma_R(E_{total}-E)-\sigma_R(E_{total})$ es la entropía del sistema + reservorio menos un constante - la entropía del reservorio cuando tiene toda la energía. Así esta función debe tener un máximo donde *E* tiene su valor de equilibrio E_{eq} con el reservorio y $e^{\sigma-E/\tau}$, que es proporcional a la densidad de probabilidad para *E*, debe tener un máximo muy concentrado entorno a E_{eq} .

Ya vimos, al tratar la conexión entre la función de partición y la energia libre de Helmholtz, que para un sistema grande con σ y E extensivas $e^{\sigma(E)-E/\tau}$ esta bien aproximado por un Gaussiano centrado en $E_{eq}(\tau)$ con desviación estándar $\tau\sqrt{C_V}$.
E , y E_{eq} , es una magnitud extensiva mientras la desviación estándar es la raiz de una mangitud extensiva, C_V . Así, para un sistema grande el cambio fracional en E que representa un incremento por $\tau\sqrt{C_V}$ es muy pequeño.

Por estos motivos se puede reemplazar la función de *E* $\langle f\rangle_E$ por el constante $\langle f\rangle_{E_{eq}}$ en el integral. Así

$$\langle f\rangle_\tau=\frac{\langle f\rangle_{E_{eq}}\int e^{-E/\tau}\Omega\, dE}{\int e^{-E/\tau}\Omega\, dE}=\langle f\rangle_{E_{eq}}$$

El promedio sobre el ensemble canónico es igual al promedio sobre el ensemble microcanónico para la energía de equilibrio E_{eq} con el reservorio!

Pero ¿como puede ser? ρ_{micro} era como una delta de Dirac, mientras ρ_{canon} es una función suave que decrece monotonamente con energía.
La cosa es que $\rho(E)$ no es la densidad de probabilidad para la energía. La densidad de probabilidad para la energía es $\rho(E)\Omega(E)$, que para el ensemble microcanónico con energía E_0 es $\delta(E-E_0)$, y para el ensemble canónico es $e^{-E/\tau}\Omega=\frac{1}{\Delta E}e^{\sigma-E/\tau}$.

El ensemble canónico es como un ensemble microcanónico con $\Delta E=\tau\sqrt{C_V}$

De la misma manera que se puede reemplazar el ensemble microcanónico por el canónico, se puede reemplazar por otro que llamare el ensemble escalón. En el ensemble escalón de energía E_0 todos microestados con energía menor que E_0 se consideran accesibles y se les asigna probabilidades iguales. El crecimiento explosivo de $\Omega(E)$ con E en la mayoria de sistemas de interes implica que en estos sistemas la probabilidad estaré concentrado en energías muy cerca a E_0 . Otra manera de decir lo mismo es que para muchos sistemas la región del espacio de fases con energía menor a E_0 es algo parecido a una bola de muy alta dimensionalidad – en un gas ideal es exactamente una bola de $3N$ dimensiones – y una bola de muy alta dimensionalidad tiene casi todo su volumen muy cerca de su superficie, ya que el volumen de una capa de radio r y grosor dr en un espacio de d dimensiones tiene volumen proporcional a r^{d-1} .

El ensemble escalón tiene la ventaja de que no hay que hablar de ΔE ni en su definición, ni en la asociada definición de la entropía. Alguna gente lo usan en lugar del ensemble microcanónico. Yo no ha hecho esto en este curso porque para un sistema aislado los microestados con energía menor que la energía del sistema realmente no son accesible, y la motivación para ensemble microcanónico a partir del teorema ergódico de Birkhoff no justifica al ensemble escalón directamente. La única justificación para el ensemble escalón a partir de la mecánica es que es equivalente en muchos casos al ensemble microcanónico.

Hay sistemas en los cuales el ensemble microcanónico y el ensemble escalón no son equivalentes. Un ejemplo es el paraimán. Recuerden que la entropía microcanónica $\sigma_{micro} = \ln(N)$ del paraimán empezaba en cero en la energía mínima del sistema, aumentaba con energía hasta llegar a un máximo en $E=0$ y luego caía con creciente energía hasta volver a cero en la energía máxima del paraimán .

DIBUJO

Esta caída con energía daba lugar a temperaturas negativas.

La entropía del ensemble escalón se comporta distinto. La entropía en este ensemble es $\sigma_{escalón}(E) = \ln(M(E))$ con M el numero de microestados con energía menor que E .
M es esencialmente el integral de N , y, para un paraimán grande, $\sigma_{escalón}(E) \simeq \sigma_{micro}(E)$ para $E<0$ donde $\sigma_{micro}(E)$ aumenta con E , y es casi constante para $E \geq 0$. Entonces la temperatura llega a un valor grande en $E=0$ y luego sigue aumentando, llegando a ∞ en la energía máxima. Ciertos proponentes del ensemble escalón dicen que es un merito que no se producen temperaturas negativas. Pero la teoría con temperaturas negativas lleva a predicciones que son de acuerdo a lo que se observa en experimentos.

Equipartición

La idea general de equipartición: Cada grado de libertad de un sistemas clásico tiene en promedio energía aproximadamente igual a $\tau = k_B T$.

Enunciados exactos:

1. Un oscilador armónico unidimensional – Hamiltoniano $\frac{1}{2m}p^2 + \frac{k}{2}q^2$ - tiene energía media exactamente τ .

2. Una partícula libre unidimensional – Hamiltoniano $\frac{1}{2m}p^2$ - tiene energía media exactamente $\tau/2$.

3. Si w es cualquier coordenada canónica, *q* o *p*, que aparece en el Hamiltoniano solo en un término cuadrático $a w^2$, con $a > 0$ un constante, entonces $\langle a w^2 \rangle = \tau/2$

   Demostración: $\langle a w^2 \rangle = \frac{\int a w^2 e^{-\beta(a w^2 + H')} d\Gamma}{\int e^{-\beta(a w^2 + H')} d\Gamma} = \frac{\int a w^2 e^{-\beta a w^2} dw}{\int e^{-\beta a w^2} dw}$

   donde H' es el resto del Hamiltoniano, sin $a w^2$. Entonces $\langle a w^2 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left[\int e^{-\beta a w^2} dw\right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left[\sqrt{\frac{\pi}{\beta a}}\right] = \frac{1}{2\beta} = \tau/2$. Q.E.D.

4. Esto es consecuencia de un enunciado mas general, $\langle w \frac{\partial H}{\partial w} \rangle = \tau$: $\langle a w^2 \rangle = 1/2 \langle w \frac{\partial}{\partial w}[a w^2] \rangle = \tau/2$.

5. Un enunciado mas general aún es

   Teorema: $\langle w^i \frac{\partial H}{\partial w^j} \rangle = \delta^i_j \tau$

   si $Z = \int e^{-H/\tau} d\Gamma$ y $\int |w_i \frac{\partial H}{\partial w_j}| e^{-H/\tau} d\Gamma$ son finitos. ($d\Gamma = \frac{d^{2M} w}{h^M}$.)

   Demostración:

   $$\langle w_i \frac{\partial H}{\partial w_j} \rangle = \frac{1}{Z} \int w_i \frac{\partial H}{\partial w_j} e^{-H/\tau} d\Gamma = \frac{1}{Z} \lim_{\epsilon \to 0} \int w_i \frac{\partial H}{\partial w_j} e^{-H/\tau} f_\epsilon d\Gamma$$

   donde f_ϵ es una función del espacio de fases que es menor o igual a 1 en cada punto y tiende a 1 cuando $\epsilon \to 0$ en cada punto. La igualdad con el limite es consecuencia del teorema de convergencia dominada ya que el integrando es acotado por una función integrable, $|w_i \frac{\partial H}{\partial w_j}| e^{-H/\tau}$, y tiende en cada punto a la función limite $w_i \frac{\partial H}{\partial w_j} e^{-H/\tau}$.

Entonces

$$\langle w_i \frac{\partial H}{\partial w_j} \rangle = -\tau \lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{Z} \int w_i \frac{\partial}{\partial w_j} \left[e^{-H/\tau} \right] f_\epsilon \, d\Gamma$$
$$= -\tau \lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{Z} \int \frac{\partial}{\partial w_j} \left[w_i e^{-H/\tau} f_\epsilon \right] - \delta_{ij} e^{-H/\tau} f_\epsilon - w_i e^{-H/\tau} \frac{\partial f_\epsilon}{\partial w_j} d\Gamma$$

Supongamos que para cualquier $\epsilon > 0$ f_ϵ es estrictamente cero fuera de un entorno acotado del origen de las coordenadas canónicas. Entonces el integral sobre el primer termino se puede restringir a una bola B de radio finito que contiene este entorno en su interior, y por el teorema de Gauss es igual a $\int_{\partial B} n_j w_i e^{-H/\tau} f_\epsilon \frac{da}{h^M}$, que es cero porque f_ϵ lo es en ∂B . (da es el elemento de área en ∂B y n_j es el componente j del normal saliente de esta esfera.)

El integral del segundo termino es $\delta_{ij} \int e^{-H/\tau} f_\epsilon d\Gamma$ que, por el teorema de convergencia dominada, tiende a $\delta_{ij} \int e^{-H/\tau} d\Gamma = \delta_{ij} Z$ cuando $\epsilon \to 0$.
Entonces

$$\langle w_i \frac{\partial H}{\partial w_j} \rangle = \delta_{ij} \tau + \tau \lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{Z} \int w_i e^{-H/\tau} \frac{\partial f_\epsilon}{\partial w_j} d\Gamma$$

Sostenemos que el último termino es cero. Para mostrarlo tomamos

$$f_\epsilon(\mathbf{w}) = \begin{cases} 2(1+\|\mathbf{w}\|)^{-\epsilon} - 1 & si \quad \|\mathbf{w}\| < 2^{1/\epsilon} - 1 \\ 0 & sino \end{cases}$$

con $\|\mathbf{w}\| = \sqrt{\sum_{k=1}^{2M} w_k^2}$. Se puede usar esta función porque satisface $f_\epsilon \leq 1$ y $\lim_{\epsilon \to 0} f_\epsilon = 1$ en todo el espacio de fases, y ademas para todo $\epsilon > 0$ es estrictamente cero fuera de un entorno acotado del origen.

$$\frac{\partial f_\epsilon}{\partial w_j} = \begin{cases} -2\epsilon(1+\|\mathbf{w}\|)^{-1-\epsilon} n_j & si \quad \|\mathbf{w}\| < 2^{1/\epsilon} - 1 \\ 0 & sino \end{cases}$$

Entonces $|\frac{\partial f_\epsilon}{\partial w_j}| < \frac{2\epsilon}{1+\|\mathbf{w}\|}$, y $\int w_i e^{-H/\tau} \frac{\partial f_\epsilon}{\partial w_j} d\Gamma < 2\epsilon \int e^{-H/\tau} d\Gamma = 2\epsilon Z$.
En el limite $\epsilon \to 0$ esto converge a cero. Q.E.D.

El teorema de convergencia dominada da una condición que garantiza que las integrales de una familia de funciones g_λ desde un dominio X a $\mathbb{R}$ convergen al integral de la función limite $g_0(x) \equiv \lim_{\lambda \to 0} g_\lambda(x)$. Lo que dice es que si g_λ es acotada por una función h , es decir $|g_\lambda(x)| \leq h(x)$, y h es integrable en el sentido que

$\int_X h\,d\mu < \infty$ entonces $\lim_{\lambda\to 0}\int_X g_\lambda d\mu = \int_X g_0 d\mu$. $d\mu$ es el elemento de volumen en X .

Este teorema es inmensamente útil.