

Mecánica Estadística. Clase 7. Ensamblés y el ensamble microcanónico.

Prof. Juan Mauricio Matera

03/04/2025

En la clase pasada presentamos la formulación de la llamada *teoría cinética* que nos permitió construir una distribución de probabilidades para un gas ideal *de una partícula* a partir de sus simetrías. Dicha distribución, conocida como *distribución de Maxwell-Boltzmann* resultó ser uniforme en las coordenadas de las partículas y gaussiana en las velocidades. Encontramos luego que dicha distribución surge naturalmente de asumir que las partículas que forman el gas siguen dinámicas tipo Liouville *independiente*, pero pueden sufrir choques elásticos entre ellas. Esta dinámica tiene como consecuencia el aumento de la entropía de gas hasta alcanzar el valor máximo compatible con las condiciones iniciales. La marcha al equilibrio suele ocurrir en tiempos relativamente cortos, por lo que es natural esperar que en un sistema de muchas partículas, la distribución de probabilidad para cualquiera de ellas sobre su espacio de fases - en una escala de tiempos más grande que el tiempo de relajación- sea la correspondiente al equilibrio.

Una manera alternativa, y típicamente más flexible de llegar al mismo resultado- consiste en asumir que el estado del sistema -al que por el momento asumimos cerrado- se corresponde con dicho estado de equilibrio. Asumimos entonces que la distribución sobre el espacio de fases *del sistema completo* es tal que su entropía estadística es *máxima*, sujeta a las restricciones impuestas por las condiciones iniciales.

El ensamble microcanónico

Para llevar adelante este programa debemos sortear algunas dificultades. La primera es que estamos considerando la distribución de probabilidades no de una de las partículas, sino la del sistema completo. Para eso, tenemos que imaginarnos que la distribución de probabilidades representa la *frecuencia relativa* de encontrar al sistema dentro de una región del espacio de fases, si escogemos una copia del sistema dentro de un gran conjunto de copias *igualmente preparadas*. Al conjunto de todas las copias del sistema *igualmente preparadas* (el espacio muestral) se lo denomina *ensamble, colectividad o conjunto*. Si el sistema es cerrado, todas esas copias tendrán la misma energía, el mismo número de partículas y el mismo volumen, además de otras posibles cantidades conservadas (la cantidad de movimiento, o el momento angular). Notemos que en lugar de esta construcción, podríamos hechar mano de la hipótesis ergódica para decir que cualquiera de las copias del sistema es equivalente al sistema original en un instante elegido al azar.

Una segunda dificultad tiene que ver con que la entropía está bien definida sólo para distribuciones de probabilidad discretas. Esta dificultad ya la encontramos antes al intentar calcular la entropía para la distribución de Maxwell-Boltzmann. Para extender la definición a distribuciones continuas, debemos discretizar el espacio de probabilidades *de alguna manera particular*. Una forma de hacerlo es dividir el espacio de fases en una grilla de volúmenes cúbicos, todos iguales. Cada uno de estos volúmenes puede etiquetarse por las coordenadas de alguno de los puntos en su interior. Al hacerlo, nos encontramos con que el valor de la energía y las otras constantes de movimiento en general no son estrictamente constantes dentro de estos volúmenes. Debemos entonces relajar un poco la condición de que la energía tome exactamente un valor, y considerar todos los volúmenes en los que la energía se encuentre limitada a un cierto rango de valores. Como la energía suele ser una función continua de las coordenadas, es posible fijar ese rango de valores en un intervalo arbitrariamente pequeño, a condición de elegir una grilla lo suficientemente fina.

Definimos entonces el *ensamble microcanónico* como el conjunto de las *diferentes* ubicaciones posibles del sistema en la grilla, con la restricción de que la energía se encuentre dentro de un cierto intervalo $(E, E + \Delta E)$. Notemos que *diferente* implica tener en cuenta que si los componentes del sistema son *indistinguibles*, entonces celdas que correspondan a un *reordenamiento* de las coordenadas representan al mismo estado, y deben ser contadas una única vez.

Queda ahora encontrar la asignación de probabilidades a cada uno de estos elementos. Pero sabemos que si lo que buscamos es maximizar la entropía, debemos asumir una distribución de probabilidad uniforme. Luego,

$$f_{\xi} = \frac{1}{\mathcal{W}(E)}$$

con \mathcal{W} la cantidad total de elementos diferentes en el ensamble: la *función de partición microcanónica*. La entropía resulta entonces

$$S(\{f_{\xi}\}) = - \sum_{\xi} k f_{\xi} \ln(f_{\xi}) = \sum \frac{k}{\mathcal{W}(E)} \ln(\mathcal{W}(E)) = k \ln(\mathcal{W}(E))$$

donde utilizamos introducimos el factor k como escala para la entropía estadística ($S(\{f_{\xi}\}) \equiv S_{est}(\{f_{\xi}\}) = \frac{k}{\ln(2)} S_{shannon}(\{f_{\xi}\})$).

Evaluar explícitamente el número de microestados en general no es práctico, debido a su inmenso número, y a que la discretización impide una evaluación analítica directa. En su lugar, podemos estimar con gran precisión su número, notando que el número de estados $|\Phi(E^*)|$ con energía menor a E^* puede expresarse como

$$|\Phi(E^*)| = \sum_{E < E^*} \mathcal{W}(E) \approx \int_0^{E^*} dE \int_{\Phi} \delta(E - H(\xi)) \frac{d^{3N}\xi}{h^{3N}C}$$

con h^{3N} el tamaño del elemento de volumen de la discretización propuesta, y C el factor correspondiente a la indistinguibilidad ($C=N!$ si todas las partículas son indistinguibles entre sí). Luego,

$$\mathcal{W}(E) \approx \Delta E \frac{\partial |\Phi(E)|}{\partial E}$$

Analicemos ahora algunos ejemplos.

Sistemas de dos niveles

El caso más sencillo en el que podemos calcular explícitamente $\mathcal{W}(E)$ es el de una colección de sistemas de dos niveles. Podemos pensar en un arreglo de átomos localizados, cada uno de ellos pudiendo estar en su estado fundamental (con energía E_0) o en un estado excitado (de energía E_1), una versión discreta de un *gas (gas de red)*, en el que cada elemento de volumen puede estar ocupado o no, y que cuando una partícula ocupa un elemento de volumen contribuye con una energía E_1 al total, o un sistema polarizable en un campo externo \vec{B} , en el que cada partícula tiene un *momento* $\vec{\mu}$ puede encontrarse alineado (con energía $E_0 = -\vec{B} \cdot \vec{\mu}$) o anti-alineado (con energía $E_1 = \vec{B} \cdot \vec{\mu}$) con el campo.

En cualquier caso, la energía total del sistema se expresa como

$$U = E_0 n_0 + E_1 n_1$$

con n_i la cantidad de partículas en el estado de energía E_i . Naturalmente, el número total de partículas / posiciones resulta ser también una constante

$$N = n_0 + n_1$$

por lo que

$$U = E_0(N - n_1) + E_1 n_1$$

de donde podemos despejar

$$n_1 = \frac{(U - N E_0)}{E_1 - E_0}$$

El número de configuraciones distinguibles correspondientes a la energía U será entonces el combinatorio de n_1 :

$$W(U) = \binom{N}{n_1(U)}$$

de manera que la entropía estadística resulta ser

$$\begin{aligned} S(U) &= k \ln(W(U)) \\ &\approx kN (n_1/N \ln(N/n_1) + (n_1 - N)/N \ln(1 - n_1/N)) \\ &= kN (n_1/N \ln(N/n_1 - 1) - \ln(1 - n_1/N)) \end{aligned}$$

donde usamos la aproximación de Stirling. Reemplazando en términos de la energía,

$$S(U) = kN \left(\frac{U/N - E_0}{E_1 - E_0} \ln \left(\frac{E_1 - U/N}{U/N - E_0} \right) - \ln \left(\frac{E_1 - U/N}{E_1 - E_0} \right) \right)$$

La entropía estadística resulta ser una función extensiva de la energía y el número de elementos del sistema. Si identificamos esta cantidad con la entropía termodinámica, podemos entonces calcular la temperatura como

$$T = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^{-1} = \frac{E_1 - E_0}{k} \frac{1}{\log((E_1 - U/N)/(U/N - E_0))}$$

y despejando la energía,

$$U = N \left(E_0 + \frac{E_1 - E_0}{1 + e^{\frac{E_1 - E_0}{kT}}} \right)$$

Una observación importante es que para N grande, si $U < N \frac{E_1 + E_0}{2}$,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Phi(U)}{\mathcal{W}(U)} = 1$$

ya que si $m < n < \alpha N$ con $\alpha < 1/2$,

$$\begin{aligned} \frac{\binom{N}{m}}{\binom{N}{n}} &= \frac{n!(N-n)!}{(N-m)!m!} = \frac{n(n-1)\dots(m+1)}{(N-n+1)(N-n+2)\dots(N-m)} \\ &< \left(\frac{n}{N-m} \right)^{n-m} < \left(\frac{\alpha}{(1-\alpha)N} \right)^{n-m} < \frac{1}{N^{n-m}} \end{aligned}$$

Luego,

$$1 \leq \frac{\Phi(E)}{\mathcal{W}(E)} = \sum_{m \leq n} \frac{\binom{N}{m}}{\binom{N}{n}} < \sum_{m < n} \frac{1}{N^m} = \frac{1 - N^{-n-1}}{1 - 1/N} \rightarrow 1$$

Esto muestra que en el límite de muchas partículas, el valor concreto del ancho en energías - al menos para este caso- no afecta a la estimación para la entropía.

Gas ideal

Otro sistema tratable es el gas ideal. En este caso, el espacio de fases es continuo, por lo que debemos establecer una discretización. Vamos entonces a dividir el espacio en una grilla con elementos de volumen h^{3N} con N el número de partículas en juego.

El Hamiltoniano para el sistema es

$$H(\vec{p}, \vec{x}) = \sum_i \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m}$$

Para calcular $\Phi_{E,N}$ observamos que la energía $E = H(\vec{p}, \vec{x})$ se expresa como el módulo cuadrado de un vector de componentes

$$\vec{\xi} = \frac{\vec{p}}{\sqrt{2m}}$$

de manera que

$$\Phi_{E,N} = \int_E \int \delta(E - H(\vec{x}, \vec{p})) \frac{d^{3N}x d^{3N}p}{h^{3N}} dE = \int_{|\xi|^2 < E} \frac{(2m)^{3/2N} V^N d^{3N}\xi}{h^{3N}}$$

Escribiendo la integral en coordenadas esféricas, obtenemos

$$\Phi_{E,N} = \int_0^{\sqrt{E}} (2m)^{3/2N} V^N r^{3N-1} \frac{dr}{h^{3N}} \times \int d^{3N-1}\Omega$$

donde la integral $\int d^{3N-1}\Omega$ representa la *hipersuperficie* de una esfera unitaria en dimensión $3N$. Para calcular esta integral, observamos que

$$\left(\int \frac{e^{-x^2/2}}{\sqrt{2\pi}} dx \right)^\chi = 1 = \int_0^\infty \frac{e^{-r^2/2}}{(2\pi)^{\chi/2}} r^{\chi-1} dr \int d^{\chi-1}\Omega$$

Via el cambio de variables $r^2/2 = u$, el primer factor del último término se expresa como

$$\int_0^\infty \frac{e^{-r^2/2}}{(2\pi)^{\chi/2}} r^{\chi-1} dr = \frac{\int_0^\infty e^{-u} (2u)^{\chi/2-1} du}{(2\pi)^{\chi/2}} = \frac{\Gamma(\chi/2)}{2\pi^{\chi/2}}$$

Luego,

$$\int d^{\chi-1}\Omega = \frac{2\pi^{\chi/2}}{\Gamma(\chi/2)}$$

Finalmente,

$$\Phi_{E,N} = \frac{2}{3N} \left(\frac{(2\pi m E)^{3/2} V}{h^3} \right)^N \frac{1}{\Gamma(3N/2)}$$

Luego, derivando respecto a E

$$\mathcal{W}(E) = \Delta E \frac{\partial \Phi_{E,N}}{\partial E} = \frac{\Delta E}{E} \frac{3N}{2} \Phi_{E,N}$$

que relaciona a $\mathcal{W}(E)$ y $\Phi_{E,N}$ por un factor independiente de N , irrelevante en el límite termodinámico.

Encontramos entonces que la entropía estadística toma la forma

$$S(E, V, N) = Nk \ln \left(V \left(\frac{2\pi m E}{Nh^2} \right)^{3/2} \right) + k \ln \left(\frac{N^{3/2N}}{2\Gamma(3N/2 + 1)} \right) + k \ln \left(\frac{3N\Delta E}{2E} \right)$$

El segundo término es $\mathcal{O}(\ln(N))$ de acuerdo a la fórmula de Stirling, mientras que el último es el logaritmo de una cantidad intensiva.

El primer término corresponde a la forma funcional de la entropía termodinámica, salvo por el término de degeneración $-k \log(n!)$, que debe incluirse para tener en cuenta la indistinguibilidad de las partículas. Derivando respecto a E obtenemos entonces la relación

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3}{2} \frac{Nk}{E} + \frac{k}{E}$$

que en el límite termodinámico coincide con la energía de un gas ideal, independientemente de la elección de h .

Colección de osciladores

De manera semejante, podemos construir la función de partición microcanónica para un sistema de osciladores en d dimensiones. El elemento de volumen en el espacio de las fases será entonces $h^{d \times N}$ con d la dimensión del espacio de configuraciones ¹.

El Hamiltoniano para los osciladores tiene la forma

$$H(\vec{p}, \vec{x}) = \sum_i \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + m\omega^2 \frac{x_i^2}{2}$$

con $\omega = 2\pi f$ la frecuencia angular de los osciladores. Para calcular $\Phi_{E,N}$ observamos que la energía $E = H(\vec{p}, \vec{x})$ se expresa como el módulo cuadrado de un vector de componentes

$$\vec{\xi} = (\vec{x}\omega\sqrt{m/2}, \frac{\vec{p}}{\sqrt{2m}})$$

Luego, vía este cambio de variables,

$$\Phi_{E,N} = \int_E \int \delta(E - H(\vec{x}, \vec{p})) \frac{d^{d \times N} x d^{d \times N} p}{h^{d \times N}} dE = \int_{|\xi|^2 < E} \frac{d^{2d \times N} \xi}{(h\omega/2)^{d \times N}}$$

e igual que antes, escribiendo la integral en coordenadas esféricas, obtenemos

$$\Phi_{E,N} = \int_0^{\sqrt{E}} E^{d \times N - 1} \frac{dE}{(h\omega/2)^{d \times N}} \times \int d^{2d \times N - 1} \Omega = \left(\frac{E}{\frac{h}{2\pi}\omega} \right)^{d \times N} \frac{2}{\Gamma(d \times N)}$$

Derivando respecto a E ,

$$\mathcal{W}(E, N) = \frac{d\Phi_{E,N}}{dE} \Delta E = \frac{(d \times N)\Delta E}{E} \Phi_{E,N}$$

con lo que nuevamente, $\ln(\mathcal{W}(E)\Delta E) \approx \ln(\Omega_{E,N})$.

La entropía estadística resulta entonces

$$S(E, N) = k \log(\mathcal{W}(E)) \approx k(d \times N) \ln \left(\frac{2\pi e E}{h\omega d \times N} \right) + s_0$$

donde usamos la aproximación de Stirling $\Gamma(d \times N) \approx \frac{(d \times N/e)^{d \times N}}{d \times N}$, y donde introducimos la constante $s_0 = k \ln \left(\frac{2(d \times N)^2 \Delta E}{E} \right)$.

Notamos que en este caso el factor de multiplicidad $1/N!$ no se introduce debido a que los osciladores se consideran localizados, y por lo tanto son distinguibles.

Derivando respecto a E ,

$$1/T = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k \times d \times N}{E}$$

con lo que se obtiene la ecuación de estado

$$E = (d \times N)kT$$

Este resultado es general para Hamiltonianos cuadráticos en sus grados de libertad: cada contribución cuadrática se refleja en un término $kT/2$ en la energía interna del sistema. Esto representa otra manifestación del llamado *principio de equipartición de la energía* que a diferencia del resultado obtenido vía el teorema del virial, en este caso resulta de un promedio estadístico sobre el ensamble.

¹El espacio de configuraciones corresponde al espacio *normal*, es decir, el espacio de las posiciones.