

Mecánica Estadística. Clase 11. Dinámica cuántica. Estados estacionarios.

Prof. Juan Mauricio Matera

24/04/2025

Dinámica

Procesos y evolución

Consideremos ahora la evolución del estado de un sistema. Para esto, vamos a introducir la noción de mapa

$$\rho(t) = \Lambda_t(\rho)$$

donde Λ_t es una *funcional lineal* de ρ . La linealidad garantiza que si un estado ρ es una *mezcla estadística* de estados ρ_i con probabilidades p_i ,

$$\rho(t) = \sum_i p_i \rho_i(t)$$

esto es, Λ *preserva* las mezclas estadísticas. Además, $\Lambda_t(\rho)$ tiene que producir otra nueva matriz densidad normalizada, de manera que Λ tiene que preservar no sólo la traza, si no la positividad del espectro de ρ . Esto sin embargo no es suficiente: para que resulte una transformación válida, ρ debe ser una operación lineal *completamente positiva*¹. Este tipo de operaciones pueden escribirse siempre como

$$\Lambda(\rho) = \sum_a \mathbf{E}_a \rho \mathbf{E}_a^\dagger$$

expresión que se conoce como *forma de Kraus*.

Como además debe preservar la traza,

$$\text{Tr} \Lambda_t(\rho) = \sum_i \text{Tr}(\mathbf{E}_i^\dagger(t) \mathbf{E}_i(t) \rho)$$

lo que implica que

$$\sum_a \mathbf{E}_a^\dagger(t) \mathbf{E}_a(t) = \mathbf{1}$$

Luego de transcurrido una cantidad de tiempo t , el estado de un sistema que inicialmente era $\rho(0)$ se transforma en

$$\rho(t) = \sum_i \mathbf{E}_i(t) \rho \mathbf{E}_i^\dagger(t)$$

¹Para entender qué significa que una operación sea completamente positiva, debemos tener en cuenta que ρ podría ser el estado local de un sistema más grande. En tal caso, podría pasar que una operación *positiva* tenga como efecto sobre un sistema más grande la aparición de autovalores negativos.

Por ejemplo, la *trasposición* de un operador $\langle i|T(\rho)|j\rangle = \langle j|\rho|i\rangle$ preserva el espectro, y por lo tanto es una operación lineal *positiva*. Sin embargo, la *trasposición parcial* $\langle ij|T_2(\rho)|kl\rangle = \langle il|\rho|kj\rangle$ no lo es: consideremos por ejemplo $\rho = \frac{(|10\rangle + |01\rangle)(\langle 10| + \langle 01|)}{2}$, que es un proyector de rango 1. Su trasposición respecto al segundo sistema resulta

$$T_2(\rho) = T_2 \frac{|10\rangle\langle 10| + |10\rangle\langle 01| + |01\rangle\langle 10| + |01\rangle\langle 01|}{2} = \frac{|10\rangle\langle 10| + |11\rangle\langle 00| + |00\rangle\langle 11| + |01\rangle\langle 01|}{2}$$

que tiene un autovalor $-1/2$.

Una clase especial de mapas son aquellos que preservan el estado máximamente mezclado (proporcional a la identidad). Decimos en este caso que el mapa es *unital* y sus operadores de Kraus satisfacen

$$\sum_a \mathbf{E}_a(t) \mathbf{E}_a^\dagger(t) = \mathbf{1}$$

Esta familia especial de transformaciones tiene la propiedad de que hacen crecer la entropía de von Neumann.

Ejemplos

Un caso particular de este tipo de evoluciones involucran un único término, de manera que $\mathbf{E}^\dagger(t)\mathbf{E}(t) = \mathbf{1}$, lo que representa una *evolución unitaria*: en tal caso, el sistema evoluciona preservando la *distinguibilidad* de los estados, y el espectro de ρ .

Otro posible tipo de evolución es naturalmente la *traza parcial*: Este tipo de evolución puede representarse por operadores de la forma

$$\mathbf{E}_a = \langle a|_A \otimes \mathbf{1}_{\bar{A}}$$

con $|a\rangle$ una base ortonormal de A . De la misma manera, podemos describir POVMS con operadores de la forma

$$\mathbf{E}_a = \mathbf{M}^{1/2} \otimes |a\rangle$$

seguido de una traza parcial sobre el sistema original². Como resultado,

$$\Lambda(\rho) = \sum_a \text{Tr} \mathbf{M}_a \rho |a\rangle \langle a|$$

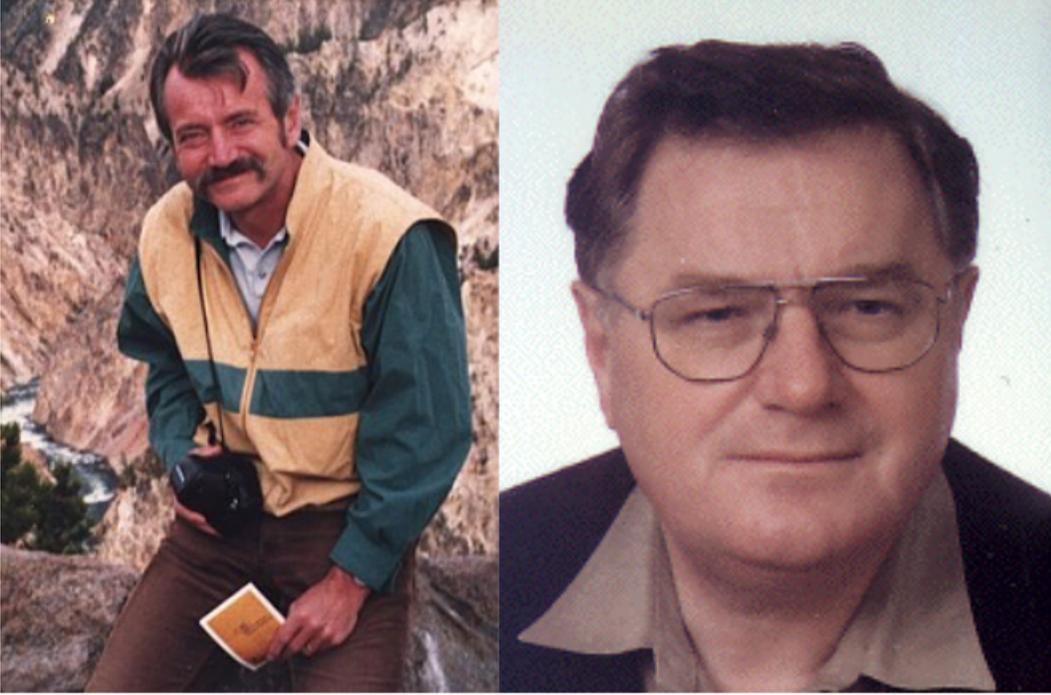
donde el sistema ahora *guarda* la información de la medida en un sistema auxiliar (*ancilla*) en uno de varios posibles estados *distinguibles* (ortogonales).

²En ambos casos, usamos la notación $|a\rangle \equiv |a\rangle\langle 0|$ donde identificamos un vector de estado $|a\rangle$ con un operador que actúa sobre un espacio de dimensión 1 (sólo contiene a $|0\rangle$). En el caso de las medidas, esto implica agregar al sistema un sistema esclavo (*ancilla*) que vive en ese espacio trivial. Podemos además evitar cambiar de espacio vectorial si el sistema esclavo se incluye desde el principio - asociándolo con el estado del aparato de medida-, y asumiendo que se encuentra en un estado de referencia $|0\rangle\langle 0|$. En tal caso, en lugar de $\mathbf{E}_a = \mathbf{M}^{1/2} \otimes |a\rangle$ podemos modelar el operador como

$$\mathbf{E}_a = \mathbf{M}^{1/2} \otimes \mathbf{T}_a$$

con $T_a = \sum_i |a \oplus i\rangle \langle i|$ un *operador de traslaciones* que actúa sobre el estado de referencia como $\mathbf{T}_a|0\rangle = |a\rangle$.

Dinámica de Lindblad



Karl Kraus
1938-1988

Göran Lindblad
1940-2022

En general, para tiempos cortos, podemos asumir³ que $\mathbf{E}_0(t) = \mathbf{1} - t\mathbf{L}_0 + \mathcal{O}(t^2)$ y $\mathbf{E}_i \approx t\mathbf{C}_i$ de manera que, a primer orden en t ,

$$\rho(t) = \rho(0) - t \left(\mathbf{L}_0 \rho + \rho \mathbf{L}_0^\dagger - \sum_i \mathbf{C}_i \rho \mathbf{C}_i^\dagger \right)$$

pero $\mathbf{E}_0^\dagger \mathbf{E}_0 + \sum_i \mathbf{C}_i^\dagger \mathbf{C}_i = \mathbf{1}$ con lo que

$$\mathbf{L}_0 + \mathbf{L}_0^\dagger = \sum_i \mathbf{C}_i^\dagger \mathbf{C}_i$$

y por lo tanto,

$$\mathbf{L} = \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{C}_i^\dagger \mathbf{C}_i + i\boldsymbol{\Omega}$$

Luego, introduciendo el operador *Lindbladiano*

$$\mathcal{L}[\rho] = \sum_i \frac{2\mathbf{C}_i \rho \mathbf{C}_i^\dagger - \{\mathbf{C}_i^\dagger \mathbf{C}_i, \rho\}}{2}$$

El estado sigue la ecuación de evolución

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[\boldsymbol{\Omega}, \rho] + \mathcal{L}[\rho]$$

que se conoce como *Ecuación de Lindblad*.

³Aquí asumimos que sólo uno de los términos de Kraus no se anula para $t \rightarrow 0$. Podríamos considerar también el caso de que más de un término sea no trivial, como *mezcla estadística* de diferentes dinámicas de Lindblad.

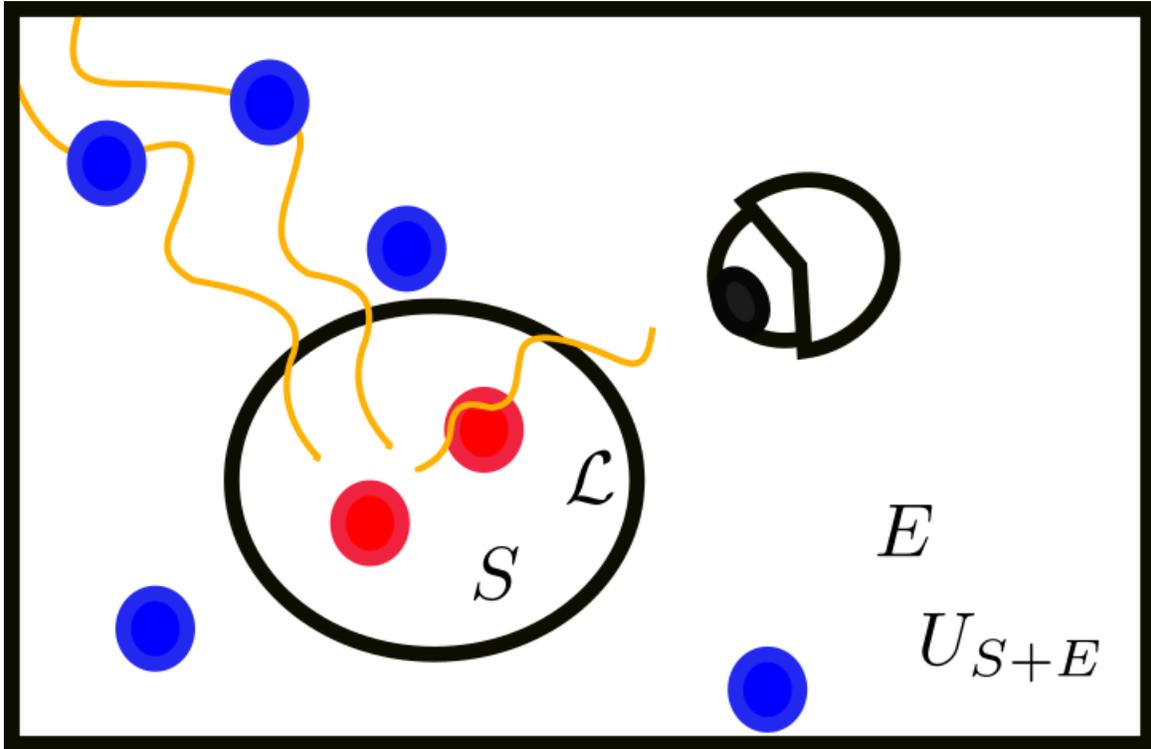


Figure 1: Evolución Lindbladiana. En un sistema cerrado, la evolución está gobernada por una dinámica unitaria U . La evolución de una parte del sistema puede modelarse como una evolución Lindbladiana, que tiene en cuenta las interacciones con el exterior.

En un sistema cerrado, $\mathbf{C}_i = 0$ y la dinámica está completamente determinada por un operador \mathbf{H} (la parte *anti-hermítica* de \mathbf{E}_0) y da origen a una evolución unitaria. Por otro lado, en un *sistema abierto* los operadores \mathbf{C}_i dan cuenta de *transiciones* que ocurren entre los estados del sistema, jugando un papel similar al del *término de colisiones* en la ecuación de Boltzmann.

Evolución Hamiltoniana y Cuantización canónica

Para describir un sistema concreto, debemos definir quienes son $\mathbf{\Omega}$ y los operadores de colapso \mathbf{C}_i . En un sistema cerrado, asumimos que $\mathbf{C}_i = 0$, con lo que la evolución es *unitaria*, y se reduce a la *Ecuación de Schrödinger*

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{[\mathbf{H}, \rho]}{i\hbar}$$

identificando $\mathbf{\Omega} = \mathbf{H}/\hbar$, siendo $\hbar \approx 1.05 \times 10^{-34}$ Joule segundo la *constante de Plank reducida*. Si asumimos un estado puro $\rho = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$, $|\psi(t)\rangle$ satisface la ecuación de Sch"odinger para vectores de onda

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = \mathbf{H}|\psi\rangle$$

Existen diferentes maneras de construir el operador \mathbf{H} y las cantidades observables que modela la evolución de un sistema cerrado. Una forma *heurística* de hacerlo consiste en partir del modelo *clásico*, promover las coordenadas

canónicas a *observables*, imponiendo las relaciones de conmutación⁴

$$[\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j] = [\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j] = 0$$

$$[\mathbf{x}_i, \mathbf{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$$

y elegir \mathbf{H} de manera que los valores medios de las coordenadas satisfagan las ecuaciones clásicas de movimiento:

$$\frac{\partial \langle \mathbf{x}_i \rangle}{\partial t} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \bigg|_{\substack{x_i = \mathbf{x}_i \\ p_i = \mathbf{p}_i}} \right\rangle$$

$$\frac{\partial \langle \mathbf{p}_i \rangle}{\partial t} = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial x_i} \bigg|_{\substack{x_i = \mathbf{x}_i \\ p_i = \mathbf{p}_i}} \right\rangle$$

La elección de las relaciones de conmutación para las coordenadas y momentos implican que si se rempazan en la funcional Hamiltonianan H las coordenadas y momentos por sus correspondientes operadores, se obtenga un operador Hamiltoniano que satisface

$$\frac{[\mathbf{H}, \mathbf{x}_i]}{i\hbar} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \bigg|_{\substack{x_i = \mathbf{x}_i \\ p_i = \mathbf{p}_i}}$$

$$\frac{[\mathbf{H}, \mathbf{p}_i]}{i\hbar} = - \frac{\partial H}{\partial x_i} \bigg|_{\substack{x_i = \mathbf{x}_i \\ p_i = \mathbf{p}_i}}$$

Con esta prescripción, el operador Hamiltoniano para una partícula en un potencial externo se expresa como

$$\mathbf{H} = \frac{|\vec{\mathbf{p}}|^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{x}})$$

por lo que podemos identificar a este operador con el observable asociado a la *energía mecánica* del sistema.

Para darle sentido a esta expresión, debemos identificar cómo estos operadores actúan sobre los vectores de estado. Como las coordenadas \mathbf{x}_i conmutan entre sí, podemos elegir *representar* los estados como funciones de estas coordenadas:

$$\langle \vec{x} | \psi \rangle = \psi(\vec{x})$$

Luego, si el momento \mathbf{p} se representa como

$$\vec{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$$

vemos que se satisfacen las relaciones de conmutación *canónicas*.

Finalmente, en esta *representación de coordenadas*, el Hamiltoniano toma la forma de un *operador diferencial*

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{x})$$

⁴Estas relaciones de conmutación son análogas a las que en mecánica clásica satisfacen las coordenadas generalizadas respecto a los *corchetes de Poisson*

$$\{f(\xi), g(\xi)\} = \sum_a \frac{\partial f}{\partial x_a} \frac{\partial g}{\partial p_a} - \frac{\partial f}{\partial p_a} \frac{\partial g}{\partial x_a}$$

que permiten expresar las ecuaciones de movimiento como

$$\frac{d\xi}{dt} = \{\mathbf{H}, \xi\}$$

mientras que para cualquier cantidad observable $A(\xi)$,

$$\frac{dA}{dt} = \{\mathbf{H}, A\} + \frac{\partial A}{\partial t}$$

Estados estacionarios

En un sistema cerrado, los estados estacionarios necesariamente tienen que conmutar con el Hamiltoniano del sistema⁵

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{[\mathbf{H}, \rho]}{\hbar i} = 0$$

de manera que si \mathbf{H} es *independiente del tiempo*, ρ tiene que ser diagonal en una base de autoestados de \mathbf{H} ,

$$\mathbf{H}|\varphi_i\rangle = E_i|\varphi_i\rangle$$

mientras que una solución genérica de la ecuación de movimiento será en esa base

$$\rho(t) = \sum_{ij} e^{-i\frac{E_i - E_j}{\hbar}t} p_{ij} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_j|$$

de manera que su promedio temporal

$$\rho_{prom} = \langle\rho\rangle = \sum_i p_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$$

anula los elementos fuera de la diagonal (coherencias) dejando invariante los elementos diagonales⁶, por lo que resulta ser una solución estacionaria de las ecuaciones de movimiento.

Un estado de esta forma puede también interpretarse como una mezcla estadística de estados puros, correspondientes los autoestados del Hamiltoniano. En un sistema mecánico finito, el espectro del Hamiltoniano es discreto, y por lo tanto, las probabilidades correspondientes a cada estado en principio podrían ser determinadas mediante medidas proyectivas. En sistemas suficientemente pequeños (digamos, unos pocos átomos) es posible identificar con precisión el estado del sistema, por ejemplo mediante la observación de cómo el sistema absorbe y emite radiación electromagnética. En ese caso idealizado, uno podría luego de la medida, identificar el estado del sistema con un *estado puro* $\rho = |\psi_E\rangle\langle\psi_E|$, correspondiente a una energía perfectamente definida.

Sin embargo, en general no es posible identificar un único valor de la energía, sino sólo determinarla con una precisión finita ΔE . Por otro lado, los sistemas compuestos por muchas componentes un mismo valor de la energía puede estar asociado a un gran número de estados, que corresponden a las diferentes formas de distribuir esa energía. La existencia de interacciones entre las partes puede levantar la degeneración, pero las diferencias de energía entre los diferentes estados suele estar por debajo de la capacidad de resolución ΔE . De esta manera, para sistemas medianamente complejos, la mejor descripción que podemos dar para el estado estacionario del sistema corresponde a asumir que el operador densidad del sistema corresponde a una *mezcla estadística equiprobable* de los estados correspondientes a un cierto intervalo de energías ($E, E + \Delta E$), prescripción equivalente a decir que el estado del sistema se encuentra en *ensamble microcanónico*:

$$\rho_{E, \Delta E} = \frac{\Pi_{E, \Delta E}}{\mathcal{W}(E, \Delta E)}$$

con $\mathcal{W}(E, \Delta E) = \text{Tr}\Pi_{E, \Delta E}$ y $\Pi_{E, \Delta E}$ el *proyector ortogonal* en el correspondiente al sector de energías ($E, \Delta E$).

Funciones de partición microcanónicas

Calculemos ahora la función de partición microcanónica para dos casos simples: un conjunto de partículas en cajas *separadas* y un sistema de osciladores armónicos.

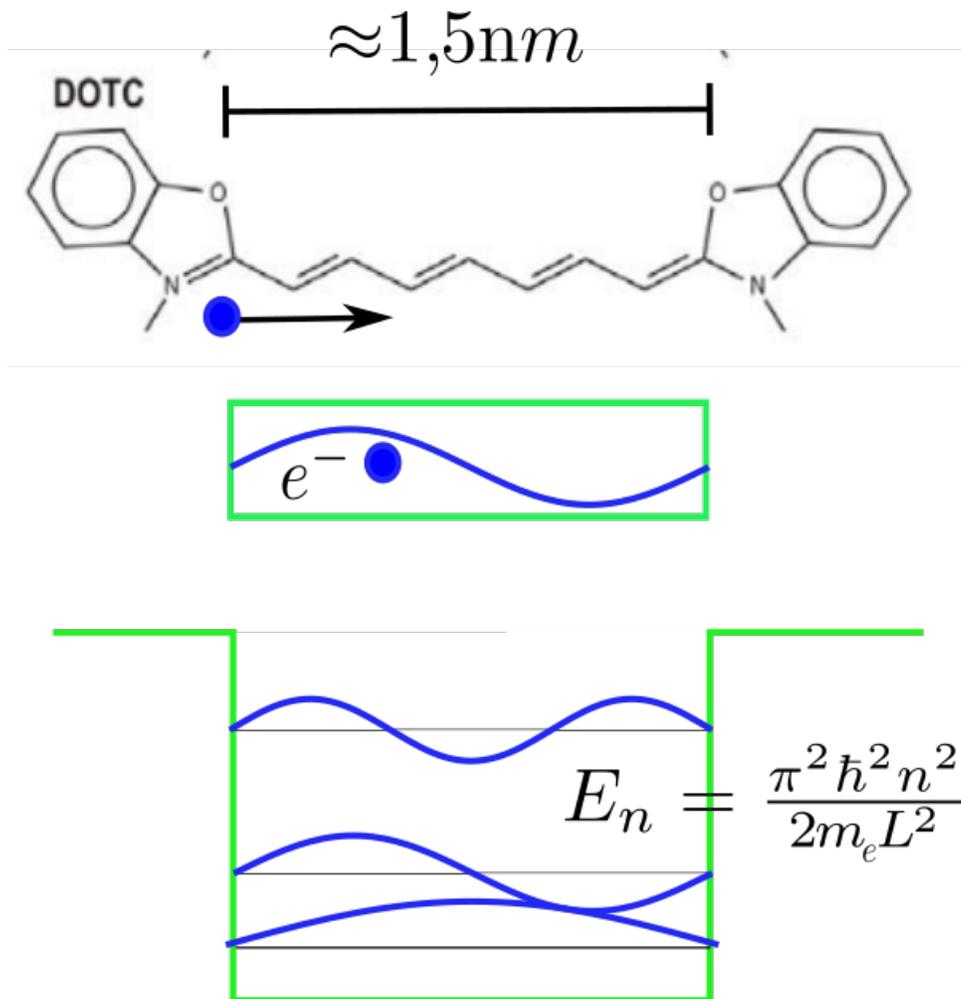


Figure 2: Esquema de los niveles de energía de un electrón dentro de una cianina. Las cianinas son colorantes orgánicos, compuestos por cadenas de carbonos limitadas por átomos de Nitrógeno. Los átomos de nitrógeno comparten un electrón, que se mueve dentro de la cadena como una partícula libre, a través de los enlaces de los carbonos.

Partícula en una caja 1D

Consideremos una partícula de masa m , que puede moverse en el intervalo $(0, L)$. Un ejemplo elemental de sistemas como este son las excitaciones de un electrón en las moléculas de cianinas, pero veremos cómo extenderlo al caso de un gas ideal en tres dimensiones.

El Hamiltoniano del sistema se expresa como

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

con

$$V(x) = \begin{cases} -V_{max} & |x-L/2| < L/2 \\ 0 & |x-L/2| \geq L/2 \end{cases}$$

Si $V_{max} \gg \frac{\hbar^2}{2mL^2}$, el sistema presenta *estados ligados* con energías

$$E_n = -V_0 + \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}$$

con $k_n \approx \frac{\pi n}{L} < \frac{\sqrt{2mV}}{\hbar^2}$ y autofunciones

$$\psi_n(x) \approx \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(k_n x) & |x-L/2| < L/2 \\ 0 & |x-L/2| > L/2 \end{cases}$$

Un sistema compuesto por N pozos iguales tendrá una energía

$$E = -NV_0 + \frac{\hbar^2}{2mL^2} \sum_i n_i^2$$

La cantidad de microestados $\Phi(E^*)$ compatibles con una energía menor o igual a $E^* = -NV_0$ viene dada por el número de listas de N números enteros $n_i > 0$ tales que

$$\frac{2mL^2}{\hbar^2} (E + NV_0) = (n^*)^2 \geq \sum_i n_i^2$$

o, identificando $U = E + NV_0$

$$\frac{2mL^2}{\hbar^2} (U) = (n^*)^2 \geq \sum_i n_i^2$$

Si $n^* \gg 1$, podemos acotar esta cantidad por las integrales sobre el cuadrante de coordenadas positivas, limitadas por los planos coordenados y las esferas de radios $n^* - 1$ y n^* :

$$\frac{2^{-N+1} \pi^{N/2} (n^* - 1)^N}{\Gamma(N/2) N} \leq \Phi(E) \leq \frac{2^{-N+1} \pi^{N/2} (n^*)^N}{\Gamma(N/2) N}$$

Naturalmente, esta expresión tiene sentido siempre que $n^* > \sqrt{N}$, ya que por debajo de este valor no existen estados. Usando la aproximación de Stirling $\Gamma(N/2) \approx \frac{2}{N} (N/(2e))^{N/2}$ obtenemos

$$\Phi(U) \approx \left(\frac{e\pi}{2N} (n^*)^2 \right)^{N/2} = \left(\frac{e}{2} \frac{2\pi m(U/N)}{\hbar^2} \right)^{N/2} L^N$$

⁵Para sistemas abiertos, de manera semejante al tratamiento de la ecuación de Boltzmann, además de la conmutación con \mathbf{H} debemos pedir que el Lindbladiano también se anule:

$$\mathcal{L}[\rho] = \sum_a \mathbf{c}_a \rho \mathbf{c}_a^\dagger - \frac{\{\mathbf{c}_a^\dagger \mathbf{c}_a, \rho\}}{2} = 0$$

⁶De existir degeneración, siempre podemos elegir una base en la que $p_{ij} = 0$ para dos estados con la misma energía.

Tomando el logaritmo de esta cantidad, tenemos una estimación para la entropía:

$$S(U) \approx k \ln(\Phi(U)) = nN \ln \left(L \frac{\sqrt{\epsilon \pi m U/N}}{\hbar} \right)$$

que luce semejante a la entropía de un *gas ideal* salvo porque en lugar del volumen aparece L , y la potencia a la que aparece $\sqrt{U/N}/\hbar$.

Por otro lado, para n^* ligeramente superiores al valor mínimo, sólo son compatibles los estados con unas pocas excitaciones: en ese caso podemos *tomar prestado* el resultado para la entropía de un sistema de dos niveles:

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

$$\text{con } E_1 = 4E_0 = \frac{2\hbar^2\pi^2}{mL^2}.$$

A partir de ambas expresiones podemos estimar la ecuación de estado que vincula la temperatura con la energía del sistema. Para energías grandes, recuperamos el calor específico para un gas ideal (en una dimensión):

$$U \approx \frac{k}{2}T$$

en esta aproximación,

$$n^* \approx \frac{mL^2}{\pi^2\hbar^2}kT = \frac{T}{T_0}$$

con $T_0 = \frac{\hbar^2\pi^2}{mL^2}$, por lo que la aproximación clásica aplica si $T \gg T_0$.

Por otro lado, para bajas temperaturas, usando la relación para los sistemas de dos niveles,

$$U \approx N \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} \frac{4e^{-\frac{\Delta}{kT}} + 1}{e^{-\frac{\Delta}{kT}} + 1}$$

$$\text{con } \Delta = 3E_0 = \frac{3kT_0}{2}.$$

Para el caso concreto de la cianina, $L \approx 1\text{nm}$ y $m \approx m_e = 9,1 \times 10^{-31}\text{kg}$, de manera que $E_0 \approx 6 \times 10^{-20}\text{Joule}$, de manera que $T_0 \approx 9198\text{Kelvin}$. Por lo tanto, a temperatura ambiente, y a cualquier temperatura en la que tenga sentido el modelo, podemos aplicar el régimen de bajas temperaturas.

Por otro lado, para una caja *macroscópica*, digamos con $L \approx 10^{-3}\text{m}$ y $m \approx 3,2 \times 10^{-27}\text{kg}$ (la masa de una molécula de hidrógeno), $T_0 \approx 2.6 \times 10^{-12}\text{Kelvin}$, y por lo tanto aplica la aproximación continua.

Partículas en cajas 3D

Los resultados anteriores pueden extenderse fácilmente a una *caja* tridimensional. En este caso, los autoestados resultan ser

$$\sqrt{\frac{8}{V}} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

con energías

$$U = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

Para una caja cúbica $L_x = L_y = L_z = V^{1/3}$, y podemos simplemente reemplazar en las expresiones anteriores $L \rightarrow V^{1/3}$ y $N \rightarrow 3N$. Podemos aplicar modelos como este a sistemas de *defectos* en cristales, o los llamados *puntos cuánticos*. Al igual que en el caso de las cianinas, debido al pequeño tamaño de estas estructuras, y a que las partículas atrapadas son *electrones*, podemos modelar estos sistemas como sistemas de dos niveles.

El gas ideal

Si en lugar de confinar las partículas en cajas diferentes lo hiciésemos en un único contenedor, deberíamos dar cuenta de la *indistinguibilidad* mediante la inclusión del *factor de Gibbs* $N!^{-1}$, con lo que para el régimen de altas temperaturas obtendríamos un resultado perfectamente equivalente al que obtuvimos para el gas en su descripción clásica.

Sin embargo, en la descripción cuántica nos encontramos con una situación que no ocurría para el gas clásico: como el espacio de fases era *continuo*, la probabilidad de que dos partículas se encontrasen exactamente *en el mismo estado* era siempre estrictamente nula. Por ese motivo, por cada estado indistinguible, había exactamente $N!$ estados distinguibles. En mecánica cuántica, por otro lado, el conjunto de estados es discreto, por lo que la probabilidad de encontrar dos partículas con los mismos números cuánticos es *finita*. Luego, si en un dado estado global, n_1 partículas se encuentran en el estado $|\phi_1\rangle$, n_2 en el estado $|\psi_2\rangle$, etc,

$$|Psi\rangle = |\phi_1\rangle^{\otimes n_1} \otimes |\phi_2\rangle^{\otimes n_2} \otimes \dots$$

las permutaciones que actúan entre partículas que ocupan *el mismo estado* no generan un estado global nuevo: El número de estados equivalentes será en su lugar el *coeficiente multinomial*

$$W(\{n_i\}) = \binom{N}{n_1 n_2 \dots} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$$

que en particular se reduce a $N!$ si todas las partículas se encuentran en estados diferentes. El tratamiento del caso general, en el que varias partículas podrían ocupar un mismo estado tiene una complicación extra: a nivel de la mecánica cuántica, existen partículas a las que aplica el llamado *principio de exclusión de Pauli*. En sistemas con este tipo de partículas, dividir por $N!$ no es suficiente: debemos remover por completo la contribución a la entropía de estos estados. Postergaremos la discusión del tratamiento detallado de este problema para más adelante cuando analicemos las llamadas *estadísticas cuánticas*. Por otro lado, si el número de estados accesibles es suficientemente grande, la contribución a la entropía de estados con partículas en el mismo nivel de energía se vuelve abrumadoramente despreciable, aún teniendo en cuenta el factor de multiplicidad, frente a las posibles distribuciones de partículas en diferentes estados. En ese límite, recuperamos la estadística de Boltzmann.

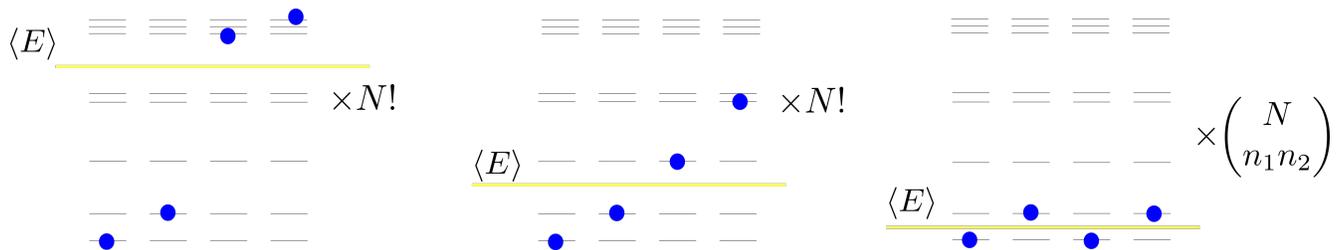


Figure 3: Distribución de partículas en niveles de energía. A medida que baja la energía media, disminuye el número de estados accesibles, lo que da mayor peso relativo a estados con varias partículas ocupando el mismo nivel de energía.

Sistemas de osciladores

Consideremos ahora un sistema de osciladores armónicos iguales

$$\mathbf{H} = \sum_i \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \vec{x}_i^2$$

El espectro del sistema tiene la forma

$$E_{\vec{n}} = \hbar\omega \left(\sum_{i=1}^N n_i + \frac{N}{2} \right)$$

Nos preguntamos entonces ¿Cuántos estados existen con energía $E_{\vec{n}} < E^*$?

$$\Phi(E^*) = \left| \left\{ (n_1, \dots, n_N) / n_i \geq 10, \sum_i n_i \leq n^* = \frac{E^*}{\hbar\omega} - N/2 \right\} \right|$$

En este caso, $\Phi(E^*)$ es el número de puntos con coordenadas enteras no-negativas en \mathbb{R}^N , tales que $\sum_i n_i < n^* = \frac{E/N}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$. Podemos aproximar esta cantidad como el volumen de la región limitada por los planos coordenados y el hiperplano $\sum_i n_i = n^*$, esto es, por la integral

$$\Phi(E^*) \equiv \Phi_N(n^*) \approx I_N(n^*) = \int \theta(n_1) \times \theta(n_N) \theta(n^* - n_1 - \dots - n_N) dn_1 \dots n_N$$

que satisface la relación de recurrencia

$$I_k(n^*) = \int_0^{n^*} I_{k-1}(n^* - x) dx$$

Por otro lado, $I_1(n^*) = n^*$, por lo que por inducción, es fácil probar que

$$I_k(n^*) = \frac{(n^*)^k}{k!}$$

Finalmente,

$$\Phi(E^*) \approx \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - N/2\right)^N}{N!} \approx \left(\frac{E}{N\hbar\omega} - 1/2\right)^N \times e^N$$

donde en el tercer miembro usamos la aproximación de Stirling $N! \approx (N/e)^N$. Observamos que el resultado es esencialmente el mismo que en el caso clásico, identificando $h = 2\pi\hbar$, salvo por el corrimiento 1/2 en la energía por partícula, y un factor N despreciable en el límite termodinámico.

La entropía del sistema se expresa entonces como

$$S(E, N) \approx Nk \left(\ln \left(\frac{E}{N\hbar\omega} - 1/2 \right) + 1 \right) + k \ln \left(\frac{\Delta E}{E/N - \hbar\omega/2} \right)$$

o, tomando $\Delta E = \hbar\omega$ como elección natural de la mínima incerteza en energías,

$$S(E, N) \approx (N-1)k \ln \left(\frac{E}{N\hbar\omega} - 1/2 \right) + Nk$$

Derivando esta expresión respecto a la energía obtenemos la ecuación de estado que vincula la energía del sistema con la temperatura,

$$T = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1} = \frac{1}{k} \frac{N}{N-1} \left(\frac{E}{N} - \frac{1}{2} \hbar\omega \right)$$

de donde se sigue que existe un apartamiento respecto al principio de equipartición, que se vuelve más importante a temperaturas del orden de $\frac{\hbar\omega}{k}$:

$$E = N \left(\frac{N-1}{N} kT + \frac{\hbar\omega}{2} \right)$$

En función de la temperatura, la entropía se expresa como

$$S(T) \approx Nk \left(\ln \left(\frac{N-1}{N} \frac{kT}{\hbar\omega} \right) + 1 \right)$$

que vale si $\frac{E}{\hbar\omega} \gg 1$. Notemos que los factores $N-1/N$ pueden despreciarse en el límite termodinámico, pero se anulan en el caso de un único oscilador: en tal caso, el valor de la energía determina completamente el estado.

Observamos también que $T_0 = \hbar\omega/k$ define una escala de temperaturas, de manera que para temperaturas mucho mayores a T_0 , la entropía se comporta de acuerdo al modelo clásico, pero con un valor de s_0 perfectamente definido. Por otro lado, a temperaturas por debajo de T_0 se pone de manifiesto el carácter discreto del espectro, y deja de aplicar el principio de equipartición.