Clase Mecánica Estadística

Manuel Garcia.

August 15, 2024

1 Observables termodinámicos en el ensamble gran-canónico

Se obtuvo que la probabilidad de que el sistema termodinámico de interés, en un instante dado de tiempo, se encuentre teniendo N partículas en el estado $|\Phi_j\rangle$ con energía E_j es

$$p_{Nj} = \frac{e^{-\beta E_j - \gamma N}}{Z_N}$$

Donde la función de gran partición

$$Z_N = Z(T, V, N) = \sum_N \sum_j e^{-\beta E_j - \gamma N} = \sum_N \lambda^N Q_N$$

Con fugacidad λ

$$\lambda = e^{-\gamma}$$

Y el multiplicador de Lagrange

$$\gamma = -\beta\mu$$

con $\beta = \frac{1}{\kappa_B T}$ y Q_N la función de partición canónica del sistema de N partículas dada por

$$Q_N = Q(T, V, N) = \sum_j e^{-\beta E_j}$$

Los observables termodinámicos energía interna E y numero de matriculas N

$$\langle E\rangle = \frac{\sum_N \sum_j E_j e^{-\beta E_j - \gamma N}}{\sum_N \sum_j e^{-\beta E_j - \gamma N}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln \sum_N \sum_j e^{-\beta E_j - \gamma N}\right]$$

$$\langle N\rangle = \frac{\sum_N \sum_j N e^{-\beta E_j - \gamma N}}{\sum_N \sum_j e^{-\beta E_j - \gamma N}} = -\frac{\partial}{\partial\gamma}\left[\ln \sum_N \sum_j e^{-\beta E_j - \gamma N}\right]$$

En general, un observable termodinámico cualquiera $\mathcal{O}$ queda definido como el promedio estadístico del observable $\langle\mathcal{O}\rangle$ en el ensamble gran-canónico, es decir

$$\langle\mathcal{O}\rangle = \frac{1}{Z_N}\sum_N \sum_j \mathcal{O}\lambda^N e^{-\beta E_j} = \frac{1}{Z_N}\sum_N \lambda^N \langle\mathcal{O}\rangle_N Q_N$$

Con

$$\langle\mathcal{O}\rangle = \frac{Q_N}{2}\sum_j \mathcal{O}e^{-\beta E_j}$$

2 Operador matriz densidad de probabilidad del ensamble gran-canónico

El operador matriz densidad de probabilidad del ensamble gran-canónico está definido a partir de los elementos de matriz

$$\rho_{ij} = \delta_{lj} e^{-\beta E_j + \beta_\mu N}$$

De forma equivalente el operador matriz densidad de probabilidad queda definido como

$$\hat{\rho} = \sum_N \sum_j \left| \Phi_j^N \right\rangle e^{-\beta E_j + \beta N_\mu} \left\langle \Phi_j^N \right| = e^{-\beta \hat{H} + \beta_\mu \hat{N}} \sum_N \sum_j \left| \Phi_j^N \right\rangle \left\langle \Phi_j^N \right|$$

Tal que se satisface que

$$\sum_N \sum_k \left| \Phi_k^N \right\rangle \left\langle \Phi_k^N \right| = 1$$

Por cual el **operador matriz densidad e probabilidad del ensamble gran-canónico** es

$$\hat{\rho} = e^{-\beta \hat{H} + \beta_\mu \hat{N}}$$

De tal forma que en el sistema hay m especies de partículas

$$\mu \hat{N} = \sum_{l=1}^{m} \mu_l \hat{n}_l$$

En general se cumple que

$$\left[\hat{N}, \hat{H} \right] = 0 \qquad \left[\hat{N}_l, \hat{H} \right] = 0 \qquad \left[\hat{N}_l, \hat{N}_k \right] = 0$$

La función de gran partición se puede escribir en termino de $\hat{\rho}$

$$Z(T, V, N) = \mathrm{Tr}\, \hat{\rho} = \sum_N \sum_j e^{-\beta E_j + \beta_\mu N}$$

así, el promedio estadístico de un observable $\mathcal{O}$

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{\mathrm{Tr}\left[\hat{\rho} \hat{\mathcal{O}} \right]}{\mathrm{Tr}\left[\hat{\rho} \right]}$$

$$N_l = \kappa_B T \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \mu_l} = \kappa_B T \frac{\partial \ln Z_{N_l}}{\partial \mu_l}$$