Clase 6

Manuel Garcia.

February 26, 2024

1 Ensable microcanínico Cuántico

Ecuacion de valores propios

$$H^{(N)}\phi_j(\vec{q}) = E_j\phi_j(\vec{q})$$

Se conocen las funciones de onda de probabilidad $\phi_j(\vec{q})$ que describen los estados cuánticos $|\phi_j\rangle$. Por lo tanto se conocen los estados cuánticos del sistema de N particulas $\{|\phi_j\rangle\}$ que es la base del espacio de hilbert $\mathcal{H}^{(N)}$ y el espectro de niveles $\{E_j\}$.

El interes es encontrar la probabilidad p_j de que el sistema aislado se encuentre en un estado cuantico $|\phi_j\rangle$ con energia E_j. Para el sistema aislado $E = U_{sis}$ es fija.

1.1 Distribución de Probabilidad Microcanónica

La probabilidad de que el sistema aislado se encuentre en un microestado $|\phi_j\rangle$ con ejercia E_j

$$p_j = p_j(E_j)$$

Como E (energia del sistema) es fija entonces los estados accesibles del sistema

$$E_l = E_s = E_m = \cdots = E_p = E$$

Se cumple que todos los estados accesibles tienen la misma probabilidad

$$p_j = p_s = p_m = \cdots = p_p$$

Se cumple que todos los $g = W$ estados accesibles tienen igual probabilidad.

$$\sum_{j=1}^{W} p_j = Wa = 1 \qquad \to \qquad a = \frac{1}{W}$$

donde a es la probabilidad del estado.

$$p_j = \begin{cases} \frac{1}{W}, & \text{para } E_j = E \\ 0, & \text{para } E_j \neq E \end{cases}$$

Operador matriz densidad de probabilidad del ensamble microcanínico

$$p_j = p(E_j) = \frac{1}{W}$$

Teniendo en cuenta que de manera general la probabilidad de que en un instante dado un sistema se encuentre en el microestado $|\phi_j\rangle$ con energia E_j

$$p_j = p(E_j) = \frac{|b_j|^2}{\sum_j |b_j|^2}$$

entonces para el ensamble microcanonico

$$|b_j|^2 = 1$$

Entonces el operador matriz densidad de probabilidad $\hat{\rho}$

$$p_{lj} = \delta_{lj} |b_j|^2$$

Donde

$$|b_j|^2 = \begin{cases} 1, & \text{para } E_j = E \\ 0, & \text{para } E_j \neq E \end{cases}$$

El operador $\hat{\rho}$ se puede escribir

$$\hat{\rho} = \sum_{j=1}^{W} |\phi_j\rangle |b_j|^2 \langle\phi_j| = \sum_{j=1}^{W} |\phi_j\rangle \langle\phi_j|$$

Y tendremos que

$$\Omega = Tr[\hat{\rho}] = W$$

Donde Ω es la **funcion de partición** microcanónica.

Promedio estadistico de la energia (definicion estadistica de la energía interna)

$$\langle E\rangle = \frac{\sum_{j=1}^{W} E_j p_j}{\sum_{j=1}^{W} p_j} = \frac{Tr[\hat{\rho}\hat{H}^{(N)}]}{Tr[\hat{\rho}]} = E$$

Y la fluctuacion estadistica de la energia

$$\Delta E = \sqrt{\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2} = 0$$

Esto es consecuencia de que la energía del sistema E es fija.

2 Definicion estadística de la entropía

La conexion entre el ensamble microcanónico y la termodinámica se establece de manera general al definir estadísticamente a la entropía $S(E, V, N)$ mediante el principio de Boltzmann

$$S(E, V, N) = \kappa_B \; ln[W(E, V, N)] = \kappa_B \; ln[\Omega(E, V, N)]$$

2.1 Incremento de la entropia en un gas ideal en expansion

Los niveles de energia d euna particula libre en un pozo de potencial tridimensinal

$$\epsilon_{i_x,i_y,i_z} = \epsilon_{i_x} + \epsilon_{i_y} + \epsilon_{i_z} = \frac{h^2}{8m}\frac{1}{L^2}(i_x^2 + i_y^2 + i_z^2)$$

La energia

$$E_j = \frac{h^2}{8m}\frac{1}{L^2}\sum_{l=1}^{N}(i_{xl}^2 + i_{yl}^2 + i_{zl}^2)$$

energia promedio

$$\langle\epsilon\rangle = \frac{\langle E\rangle}{N} = \frac{h^2}{4m^2}\frac{1}{NL^2}\left\langle \sum_{l=1}^{N}(i_{xl}^2 + i_{yl}^2 + i_{zl}^2)\right\rangle$$

Lo que implica que

$$\left\langle v^2 \right\rangle = \frac{\left\langle p^2 \right\rangle}{m^2} = \frac{h}{2mL}\frac{1}{\sqrt{N}}\sqrt{\left\langle \sum_{l=1}^{N}(i_{xl}^2 + i_{yl}^2 + i_{zl}^2) \right\rangle}$$

Dado que $\langle v \rangle \leq c$ entonces

$$\sqrt{\left\langle \sum_{l=1}^{N}(i_{xl}^2 + i_{yl}^2 + i_{zl}^2) \right\rangle} \leq \frac{2mcL\sqrt{N}}{h}$$

Si tenemos $V_2 > V_1$ debido a que $L_2 = L_1 + \Delta L$ se cumple que

$$W_2 > W_1$$

Como el numero de estados aumenta la entropia aumenta para que la desigualdad se cumpla. Esto es consistente con la entropia de Boltzmann.

$$S_1 = \kappa_B \; log[W_1] \qquad\qquad S_2 = \kappa_B \; log[W_2]$$

$$S_1 < S_2$$