Mecánica Estadística II

Año 2020

Prof. T. S. Grigera
JTP N. Nessi

Práctica 1 — Transiciones de fase y energía libre

Entropía, susceptibilidad, correlaciones

Ejercicio 1. Entropía de Shannon y principio de máxima entropía.

a) Calcule la entropía de la distribución de probabilidad Gaussiana $p(x) = e^{-x^2/(2a)}/\sqrt{2\pi a}$. Muestre que se obtiene $S = 1/2(1 + \ln 2\pi a)$ y que por lo tanto la entropía tiende a $-\infty$ cuando $a \to 0$ (es decir cuando $p(x)$ tiende a una delta de Dirac).

b) Dada una variable aleatoria x acotada inferiormente, muestre que la distribución de máxima entropía con media fija $\langle x \rangle = \mu$ es la distribución exponencial.

c) Muestre que la distribución Gaussiana es la de máxima entropía para el caso $x \in (-\infty, \infty)$ si son conocidas la media y la varianza.

Ejercicio 2. Se tiene un sistema del cual se puede medir experimentalmente un conjunto discreto de variables $\{\sigma_i\}$. En una serie de experimentos se determinan los valores medios $\langle \sigma_i \rangle = h_i$ y las correlaciones de pares $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = C_{ij}$. Muestre que la distribución de máxima entropía compatible con las observaciones tiene la forma

$$P(\sigma_i) = \frac{1}{Z} \exp \left[\sum_{ij} \lambda_{ij} \sigma_i \sigma_j + \sum_i \mu_i \sigma_i \right]. \tag{1.1}$$

¿Cómo se pueden determinar las constantes Z, λ_{ij} y μ_i?

Dos ejemplos del empleo del principio de máxima entropía en casos como en el del presente ejercicio son los estudios experimentales de

- Schneidman E., Berry M.J., Segev R. y Bialek W. (2006), Weak pairwise correlations imply strongly correlated network states in a neural population. *Nature* **440**, 1007–1012, sobre actividad neuronal en la retina de salamandras y
- Bialek W., Cavagna A., Giardina I., Mora T., Silvestri E., Viale M. y Walczak A.M. (2012), Statistical mechanics for natural flocks of birds. *PNAS* **109**, 4786–4791, sobre la orientación de velocidades en bandadas de estorninos.

***Ejercicio 3. Método del punto estacionario o punto de ensilladura.** En Mecánica Estadística aparecen frecuentemente integrales de la forma

$$F(N) = \int_C \varphi(z) e^{N f(z)}\, dz, \tag{1.2}$$

donde N es un número muy grande. Las técnica para obtener un desarrollo asintótico válido para $N \to \infty$ se denominan método de Laplace, de la fase estacionaria o del punto de ensilladura según $f(z)$ sea una función real, imaginaria pura o compleja, y según C sea un intervalo de la recta real o una curva en el plano complejo (Bender y Orszag, 1978, Cap. 6). Si bien los varios casos presentan distintas complicaciones y sutilezas, la idea básica es que al ser N muy grande la integral está dominada por el valor de z para el cual $\mathrm{Re}\, f(z)$ es máximo, y el valor del término dominante se puede obtener reemplazando $f(z)$ por su desarrollo a segundo orden, $f(z_0) + f''(z_0)(z - z_0)/2$, donde z_0 es tal que $f'(z_0) = 0$.

Se puede demostrar (Sveshnikov y Tikhonov, 1971, Ap. I) que si $\varphi(z)$ y $f(z) = u(x, y) + iv(x, y)$ son analíticas en una región, C es una curva dentro de esa región y hay un único punto z_0 en la región tal que $f'(z_0) = 0$, entonces para $f(z)$ y $\varphi(z)$ suficientemente bien comportadas y $f''(z_0) \neq 0$,

$$F(N) = e^{N f(z_0)} \left\{ \sqrt{\frac{2\pi}{-N |f''(z_0)|}} \phi(z_0) e^{i\phi_m} + O(N^{-3/2}) \right\}, \tag{1.3}$$

con $\phi_m = -(1/2) \arg f''(z_0) + m\pi$. Se debe elegir $m = 0$ o $m = 1$ para que el signo sea correcto de acuerdo a la orientación de C. Es posible generalizar para casos más complicados, como múltiples puntos de ensilladura. Notar que el punto z_0 no necesariamente pertenece a la curva C.

En este curso necesitaremos casi siempre el caso más sencillo donde f y φ son funciones reales de variable real, donde se tiene

$$I(N) = \int_a^b \varphi(x) e^{Nf(x)}\, dx = e^{Nf(x_0)} \left\{ \sqrt{-\frac{2\pi}{Nf''(x_0)}} \varphi(x_0) + O(N^{-3/2}) \right\}, \tag{1.4}$$

donde x_0 es el máximo absoluto de $f(x)$ en $[a,b]$. Tanto a como b pueden ser infinitos. Si x_0 coincide con alguno de los extremos debe agregarse un factor $1/2$ al miembro derecho. Notar que a diferencia del caso complejo, aquí x_0 siempre está en el intervalo de integración.

Si no está familiarizado con el método del punto estacionario, utilícelo para para calcular el comportamiento asintótico de la función Γ de Euler (fórmula de Stirling),

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty x^{z-1} e^{-x}\, dx = (z/e)^z [\sqrt{2\pi z} + O(z^{-3/2})], \tag{1.5}$$

de donde se sigue que $\ln N! \approx N \ln N - N + \epsilon(N)$, con $\epsilon(N)/N \to 0$ para $N \to \infty$.

Ejercicio 4. Muestre que las entropías de Shannon canónica y microcanónica coinciden en el límite termodinámico.

Ejercicio 5. Calcule la entropía microcanónica del gas ideal y muestre que $S(E)/N \sim \ln(E/N)$ en en límite termodinámico. Use este resultado para argumentar que en un sistema con grados de libertad traslacionales la entropía es siempre función creciente de la energía.

Ejercicio 6. Supongamos un sistema formado por unidades con espectro de energía acotado, de modoo que la entropía microcanónica sea $S(E) = Ns(E/N)$, con $s(e) = e^2$, $s \in [0,1]$. En este ejercicio estudiará ese sistema y encontrará que presenta una singularidad para $\beta = 1$ que corresponde a una transición de fase de primer orden.

a) Estudie el sistema en el canónico mediante el método del punto de ensilladura y encuentre de esta forma un salto en la energía de $e = 0$ a $e = 1$ para $\beta = 1$.

b) Si suponemos que las interacciones son de corto alcance, entonces la extensividad de la entropía deriva de ser aditiva respecto de subsistemas. Muestre que en ese caso si un sistema con energía media por partícula e se divide en dos fases con energías por partícula e_1 y e_2 su entropía es

$$\tilde{s}(e) = \frac{e - e_1}{e_2 - e_1} [s(e_2) - s(e_1)] + s(e_1), \tag{1.6}$$

donde $\tilde{s}$ indica la entropía del sistema heterogéneo y $s(e)$ la de los (sub)sistemas homogéneos. Utilice el hecho de que la condición de energía media dada determina las fracciones que pueden estar a energía e_1 y e_2.

c) Utilizando (1.6) muestre que para $s(e) = e^2$ la entropía del sistema heterogéneo resulta ser mayor que la del sistema homogéneo, y que por lo tanto el estado de equilibrio corresponde a un sistema heterogéneo en el que coexisten dos fases de distinta energía. Vuelva a analizar el sistema en el canónico teniendo en cuenta la posibilidad de que sea heterogéneo, y muestre entonces que el salto de energía encontrado en a) se aplica sólo a las fases homogéneas, mientras que el sistema heterogéneo puede encontrarse con cualquier energía media $e \in [0,1]$.

d) En general, ¿cómo tiene que ser la curvatura de la entropía para que pueda aumentarse la misma generando una heterogeneidad? Utilice el resultado (1.6).

e) Muestre que si la entropía es tal que una heterogeneidad puede aumentarla, entonces las energías de las fases homogéneas que coexisten quedan determinadas por la condición

$$\left.\frac{\partial s}{\partial e}\right|_{e_1} = \left.\frac{\partial s}{\partial e}\right|_{e_2}. \tag{1.7}$$

Ejercicio 7. Muestre que en un sistema magnético, la probabilidad $P(m|h)$ de encontrar el valor m la magnetización con campo aplicado h es

$$P(m) = e^{-\beta N[\hat{f}(h,m) - \hat{f}(h,\hat{m})]}, \tag{1.8}$$

donde $\hat{f}(h,m) = g(m) - hm$ y $\hat{m}$ es el valor de equilibrio de m.

Ejercicio 8.

a) Demuestre que la susceptibilidad está relacionada con la función de correlación conectada $C(\boldsymbol{r}_1) = \langle m(\boldsymbol{r}_1)m(\boldsymbol{r}_2)\rangle - \langle m(\boldsymbol{r}_1)m(\boldsymbol{r}_2)\rangle^2$ por

$$\chi = \frac{\beta}{N}\int d^d r_1\, d^d r_2\, C(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{\beta}{\rho}\int C(\boldsymbol{r})\, d^d r, \tag{1.9}$$

donde $\rho = N/V$ y la última igualdad vale para sistemas homogéneos.

b) Usando esa relación y la forma de escala de la correlación, $C(r) = r^{-d+2-\eta} f(r/\xi)$ muestre que $\chi \sim \xi^{2-\eta}$ y que por lo tanto

$$2 - \eta = \frac{\gamma}{\nu}, \qquad \text{(ley de Fisher).} \tag{1.10}$$

Ejercicio 9. Trabajando en el canónico, muestre que si la curva $s(e)$ tiene una región donde $s''(e) > 0$, entonces

a) existen valores de β a los cuales corresponden dos puntos de ensilladura,

b) sólo uno de ellos contribuye en el límite termodinámico, excepto para un valor β_c de la temperatura inversa, que corresponde a una transición de fase,

c) la energía libre $f(\beta)$ es continua en β_c pero su derivada tiene en general un salto en β_c, y

d) si en algún punto $s''(e) = 0$, entonces $f''(\beta)$ (y por lo tanto la susceptibilidad) es divergente.

Ejercicio 10. Dado un sistema con dos estados puros $\langle \ldots \rangle_+$ y $\langle \ldots \rangle_-$ con magnetización espontánea $m_0 = \langle \sigma(\boldsymbol{r})\rangle_+ = -\langle \sigma(\boldsymbol{r})\rangle_-$, muestre que para un estado mezcla $\langle \ldots \rangle_p = p\langle \ldots \rangle_+ + (1-p)\langle \ldots \rangle_-$, se tiene

$$C_p(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}) = \langle \sigma(\boldsymbol{x})\sigma(\boldsymbol{y})\rangle_p - \langle \sigma(\boldsymbol{x})\rangle_p \langle \sigma(\boldsymbol{y})\rangle_p \xrightarrow[|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}|\to\infty]{} 4p(1-p)m_0^2, \tag{1.11}$$

y que por lo tanto el estado mezcla, al carecer de la propiedad de *clustering,* describe una situación no física con fluctuaciones macroscópicas de la magnetización.