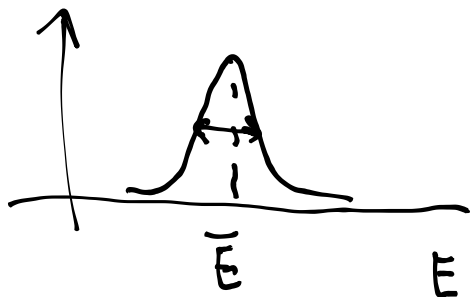


Ensemble Canónico (CONT')

21. oct. 2020

clase 10

(T, V, N)
▷ Fluctuaciones : energía interna E fluctúa



$$\bar{E} = \langle \mathcal{H} \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

con $Z(\beta) = \int \frac{d^3q}{N!} \frac{d^3p}{h^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}(q,p)} d\Gamma$

• calculamos la capacidad calorífica $C = \frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{d\langle \mathcal{H} \rangle}{dT}$

$$\frac{d}{dT} = - \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \quad \therefore$$

$$C = - \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial \beta}$$

$$x = (q, p)$$

$$d\Gamma = dx$$

$$\frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\int d\Gamma \mathcal{H}(x) e^{-\beta \mathcal{H}(x)}}{Z(\beta)} \right)$$

$$= \frac{\int dx (-\mathcal{H}^2) e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z(\beta)} + \int dx \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}} \left(-\frac{1}{Z^2} \right) \int dx (-\mathcal{H}) e^{-\beta \mathcal{H}}$$

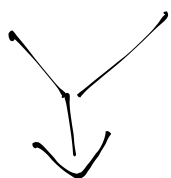
$$\frac{\partial}{\partial \beta} \langle \mathcal{H} \rangle = - \langle \mathcal{H}^2 \rangle + \langle \mathcal{H} \rangle^2$$

⇒

$$C = \frac{1}{k_B T^2} \left(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \right)$$

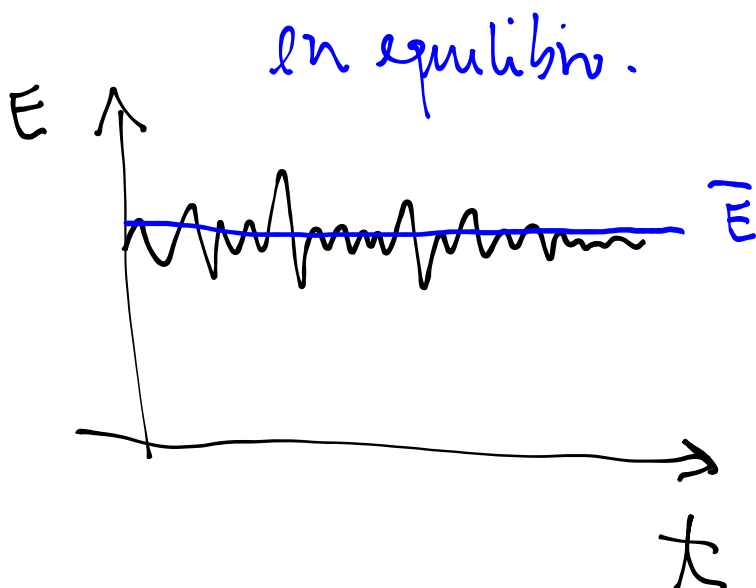
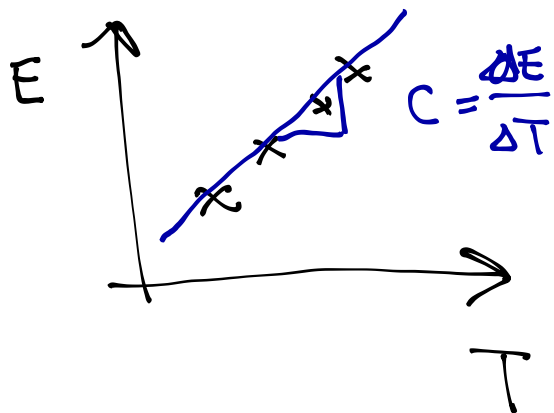
función
respuesta

fluctuación de una cantidad
en equilibrio.



Teorema de Fluctuación-disipación
& relaciones Callen-Welton o Green-Kubo.

C:



▷ Relación entre ensemble canónico y microcanónico

(densidad de estado, g otros)

o hasta ahora

$$\rho(q, p) \frac{dq}{h^{3N}} \frac{dp}{h^{3N}}$$

encontrar
prob. de que el sistema
con q entre q y $q+dq$
 p entre p y $p+dp$

$\Omega d\Gamma$

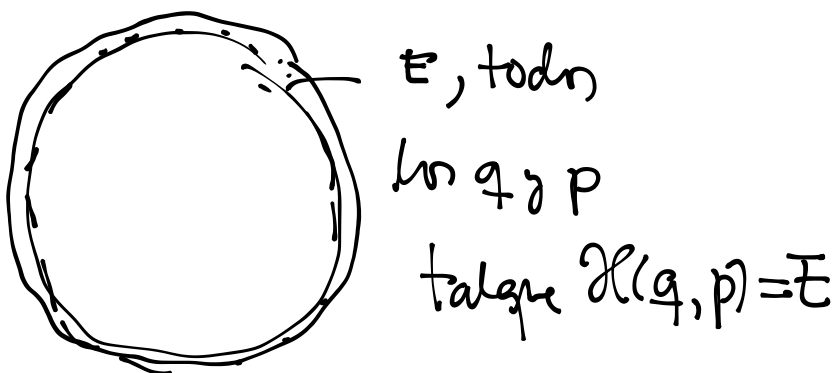
• En el canónico, a cierta temp T , hay varias Energías (pues fluctúa)

¿cuál es la probabilidad que el sistema esté a energía E (ó entre E y $E+dE$)?

Le llamamos $\tilde{p}(E)dE$

• Razonamos así:

$$dp = \rho(q, p) \frac{dq^{3N} dp^{3N}}{h^{3N}} = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(q, p)}}{\mathcal{Z}(\beta)} \frac{dq^{3N} dp^{3N}}{h^{3N}}$$



$$dp(E) = \tilde{p}(E)dE = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta E} \int_{\substack{q, p \\ \mathcal{H}(q, p) = E}} \frac{dq^{3N} dp^{3N}}{h^{3N}} = \Omega(E)dE$$

$$\tilde{p}(E)dE = \Omega(E) \frac{e^{-\beta E}}{\mathcal{Z}}$$

dE } prob. de que el sistema se encuentre con energía entre E y $E+dE$

$$\tilde{p}(E) = \Omega(E) \frac{e^{-\beta E}}{\mathcal{Z}}$$

Supongamos que tenemos un sistema discreto calcula Z :

$$Z = \sum_{\{\text{estados}\}} e^{-\beta E_n} = \sum_E g_E e^{-\beta E}$$

$\downarrow$ Suma sobre niveles de energía $\rightarrow$ degeneración de c/nivel

Se interpreta: para el "nivel" de energía E , el $\Omega(E)$ indica el # de estados (q, p), que hay con esa energía, o sea es la degeneración de ese nivel de energía.

Otra forma de obtenerlo es así.

en 1-D: $\tilde{\rho}(E) = \int dx \rho(x) \delta(E-x) = \rho(E) \int dx \delta(E-x)$

$1 \neq 0 = 1$
 $1 + (a-a) = 1$

$\left("f(a) = \int dx f(x) \delta(x-a)" \right)$

en N-dim:

$$\tilde{\rho}(E) = \int \frac{d^N q d^N p}{h^{3N}} \rho(q, p) \delta(E - \mathcal{H}(q, p))$$

$\rho = \rho(\mathcal{H}(q, p))$

$$= \rho(E) \int \frac{d^N q d^N p}{h^{3N}} \delta(E - \mathcal{H}(q, p)) \rightarrow \Omega(E)$$

$$\tilde{\rho}(E) = \rho(E) \Omega(E)$$

$$\tilde{\rho}(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z(\beta)} \Omega(E)$$

- El $\Omega(E)dE$: equivale a la degeneración del nivel E
- tb. se llama densidad de estados $\Omega \leftrightarrow \mathcal{D}(E)$

• Así

$$Z(\beta) = \int \frac{d^3q d^3p}{h^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}(q,p)}$$

$$Z(\beta) = \int_0^\infty dE \Omega(E) e^{-\beta E}$$

• Sea ; Z es la transformada de Laplace de $\Omega(E)$!

• $\Omega(E)$ es la transf. Laplace inversa

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta e^{\beta E} Z(\beta)$$

Ver detalles

Grenier p.186

ejemplo gas ideal
p.189.

- En microcanónico. $S = k_B \ln \Omega \leftrightarrow \Omega = e^{S/k_B}$

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \leftrightarrow Z = e^{-\beta F}$$

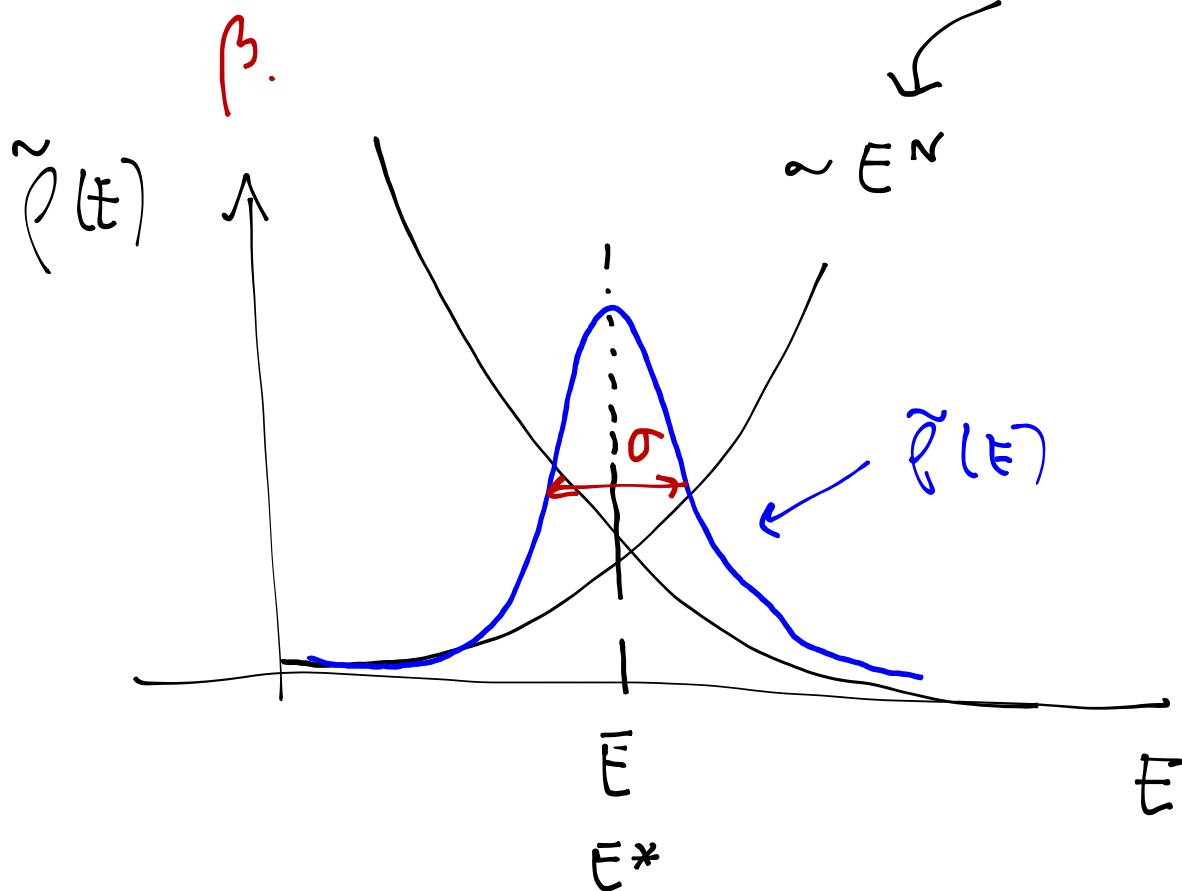
Y sea: Axioma Ω , luego S

$\uparrow$ Z luego F .

• así ; todos los ensembles son equivalentes! //

• Fluctuaciones

$$\tilde{\rho}(E) = \Omega(E) \frac{e^{-\beta E}}{Z} \quad \text{dism. wT.}$$



$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = k_B T C :$$

$$C = \frac{dE}{dT}$$

$$\frac{\sigma}{\langle x \rangle} = \frac{\sqrt{\sigma^2}}{\langle x \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C}}{E} \quad \therefore \frac{\sigma}{\langle x \rangle} \rightarrow q \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \right)$$

$$f \text{ par } N \rightarrow \infty \quad \frac{\sigma}{\langle \mathcal{H} \rangle} \rightarrow 0$$

$$\sigma_{\text{rel}} \quad \tilde{\rho}_c(E) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \delta(E - \langle \mathcal{H} \rangle) \quad \propto \rho(E)_{mc} \quad \text{prop.}$$

① En general, cuando $N \rightarrow \infty$ (límite termodinámico)

las fluctuaciones se anulan.

▷ Sistemas interactuantes:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1, \dots, q_{3N})$$

$$Z = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}} = \int d\Gamma e^{-\beta \sum \frac{p_i^2}{2m}} e^{-\beta V}$$

$$= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N}p e^{-\beta \sum \frac{p_i^2}{2m}} \int d^{3N}q e^{-\beta V}$$

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \cdot \int d^{3N}q e^{-\beta V(q_1, \dots, q_N)}$$

Integral de configuración, si el V es "fácil"

Se puede hacer analíticamente,

si no, debe hacerse numéricamente: p.ej. Monte Carlo //

▷ Teorema de equipartición y teorema virial

Relacione energía cinética con temperatura

$\frac{1}{2} k_B T$ por grado de libertad.

$$\left\langle p_\mu \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\mu} \right\rangle = \int \frac{d^3q d^3p}{h^{3N}} \left(p_\mu \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\mu} \right) \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(q,p)}}{\mathcal{Z}(\beta)}$$

$$= - \int d\Gamma \, p_\mu \frac{\partial}{\partial p_\mu} e^{-\beta \mathcal{H}} \frac{1}{\beta} \quad : \text{integr. por partes.}$$

$$= - \frac{1}{\beta} \int d\Gamma \, p_\mu e^{-\beta \mathcal{H}} \Big|_{-\infty}^{\infty} + \frac{1}{\beta} \int d\Gamma \, \underbrace{\frac{\partial p_\mu}{\partial p_\mu}}_{\delta_{\mu\mu}} e^{-\beta \mathcal{H}}$$

$\underbrace{d\Gamma \sin \theta dp_r}_{=0}$

$$\boxed{\left\langle p_\mu \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\mu} \right\rangle = k_B T \delta_{\mu\mu}}$$

• Análogo por q : $\left\langle q_\mu \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\nu} \right\rangle = k_B T \delta_{\mu\nu}.$

• Caso particular:

$$\left\langle p_\mu \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\nu} \right\rangle \Rightarrow \frac{p_i^2}{2m} = \frac{1}{2} k_B T$$

$$\hookrightarrow \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{3}{2} k_B T$$

• Configuracional:

$$\left\langle q_\mu \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\nu} \right\rangle = - \left\langle q_\mu \dot{p}_\nu \right\rangle = k_B T \delta_{\mu\nu}$$

$$\sigma - \langle x \cdot F_x \rangle = k_B T$$

$$\sigma - \langle \vec{r} \cdot \vec{F} \rangle = 3 k_B T$$

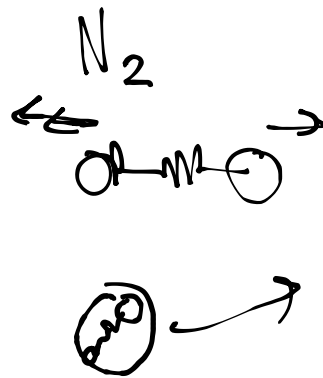
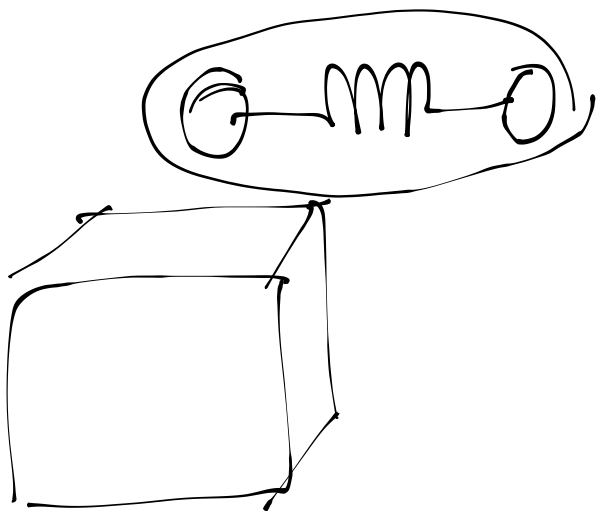
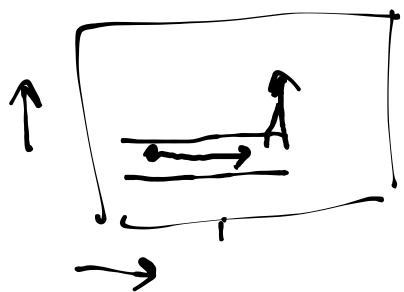
$$-\frac{1}{2} \langle \vec{r} \cdot \vec{F} \rangle = \langle E_{\text{cin}} \rangle$$

Tes. del virial

$$A(t) = \vec{r} \cdot \vec{p}$$

Ver Greiner p. 196 - 200 //.

▷ Grados de libertad: las variables necesarias para describir el sistema.



$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{tras}} + \mathcal{H}_{\text{vib}} + \mathcal{H}_{\text{rot}} + \mathcal{H}_{\text{el}} + \mathcal{H}_{\text{quar}}$$

