

TEMA 2

Valores macroscópicamente observados de A:

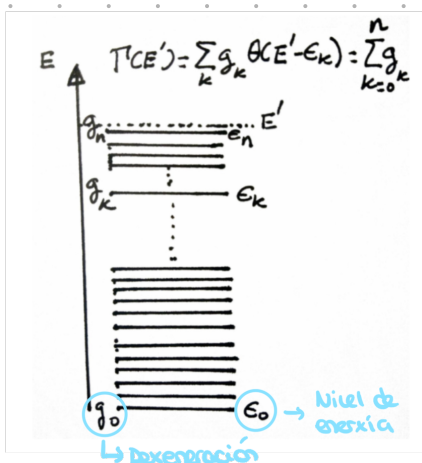
- $\langle A \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt \Rightarrow$ Promedio sobre los diferentes microestados compatibles con macroestado
- $\langle A(t) \rangle = \sum_k \underbrace{P_k(t)}_{*} A_k \Rightarrow$ Promedio del CONJUNTO de microestados compatibles con macroestado
 \hookrightarrow "COLECTIVIDADE"

Ambos coinciden si no hay configuraciones prohibidas y el sistema no está restringido

* Perturbación / Relaxación al equilibrio $\Rightarrow P_k = P_k(t)$

VOLUME FÁSICO. DENSIDADE DE ESTADOS

• Sistema con espectro discreto de energías:



Número de estados con energía menor que una dada:

$$\Gamma(E) = \sum_{i \text{ estados}} \Theta(E - E_i) \Rightarrow \Gamma(E) = \sum_{k \text{ niveles}} g_k \Theta(E - E_k)$$

• Sistema con espectro continuo (o cuasicontinuo) de energías:

$$\Gamma(E) = \int_0^E g(E') \Theta(E - E') dE' \Rightarrow \text{Densidad de estados: } g(E)$$

Número de estados con energías entre E y E + dE:

$$d\Gamma(E) = g(E) dE \Rightarrow \boxed{g(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE}} \text{ Es la xeralización continua da degeneración do nivel:}$$

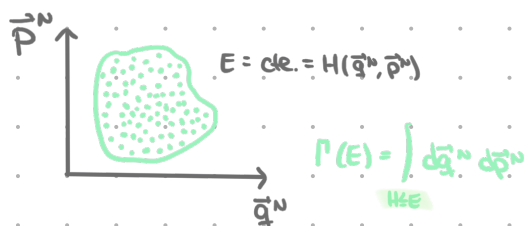
$$E \uparrow \quad g_k, E_k \Rightarrow \text{shaded bar} \quad \begin{matrix} \downarrow \\ dE \\ \uparrow \end{matrix} \quad d\Gamma(E) = g(E) dE$$

ESPACIO FÍSICO \rightarrow integrado por todos os microestados posibles.

• Clásicamente

Microestado \rightarrow punto (\vec{q}^N, \vec{p}^N)

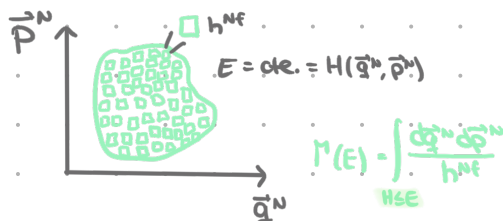
Energía: $H(\vec{q}^N, \vec{p}^N)$



• Cuánticamente

Microestado \rightarrow volumen h^{Nf}

Energía: $H(\vec{q}^N, \vec{p}^N)$



Volumen físico $\rightarrow \Gamma_R = \int_R \prod_{i=1}^N dq_i dp_i$
(nueva región R)

En R tal que o sistema ten unha energía menor ou igual a una dada: $H(q^N, p^N) \leq E$

$$\Gamma(E) = \int_{H \leq E} d\Gamma$$

• Clásicamente: $\Gamma(E) = \int_{H \leq E} dq^N dp^N$

• Cuánticamente: $\Gamma(E) = \int_{H \leq E} \frac{dq^N dp^N}{h^{Nf}}$

$$\Gamma(E) = \int_{\Gamma} \theta[E - H(q^N, p^N)] d\Gamma \quad \Rightarrow \quad g(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE} = \int_{\Gamma} \delta[E - H(q^N, p^N)] d\Gamma$$

Probabilidad de que o sistema ocupe o microestado l (que ocupe o volume $dq^N dp^N$ en torno a (q^N, p^N)):

$$dP(q^N, p^N) = p(q^N, p^N) d\Gamma$$

\rightarrow Densidade de probabilidade: Mecánica clásica
 \rightarrow Operador densidade: Mecánica cuántica

TEOREMA DE LIOUVILLE

t suficientemente largo \Rightarrow sistema pasa en cada rexión un tempo proporcional ao seu volume.



Microestados accesibles con idéntica $E \rightarrow$ EQUIPROBABLES



p non cambia durante a evolución temporal do microestado \rightarrow Teorema de Liouville.

Equación de Liouville: $\frac{dp}{dt} = \frac{\partial p}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial p}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial p}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0 \Rightarrow$ Distribución de probabilidad constante

Os microestados non se crean nin se destrúen \Rightarrow a variación no sistema débese ao fluxo a través das fronteiras

SISTEMA EN EQUILIBRIO (\rightarrow ESTACIONARIO) $\Rightarrow \frac{\partial p}{\partial t} = 0$:

$\vec{u} \cdot \vec{\nabla} p = 0 \Rightarrow$ O gradiente da distribución de probabilidade é normal ás traxectorias físicas

\rightarrow O movemento físico ten lugar nunha hipersuperficie a $p = \text{cte.}$

Teorema de Liouville $\rightarrow p$ é unha constante do movemento $\Rightarrow p(q, p) = \alpha E + \vec{p} \cdot \vec{P} + \vec{\sigma} \cdot \vec{H}$

Se non se realiza movemento traslacional nin rotacional $\rightarrow \vec{P} = \vec{H} = 0 \Rightarrow p(q, p) = p(E)$

DENSIDADES DE ESTADO EN SISTEMAS DE INTERESE

• CADENA UNIDIMENSIONAL

Cadena unidimensional con n eslabos $\begin{cases} \nearrow \text{esquerda: } n_+ \\ \searrow \text{dereita: } n_- \end{cases}$ con enerxía E

• Cadena illada $\begin{cases} N = n_+ + n_- \\ E = NE \end{cases} \Rightarrow g(E) = \delta(E - NE)$

• Cadena na que a enerxía cambia según a orientación $\begin{cases} N = n_+ + n_- \\ E = NE + (n_+ - n_-)\delta = N(E - \delta) + 2n_+\delta \end{cases}$
 $\uparrow E_{\pm} = E \pm \delta$

$$g(E) = \binom{N}{n_+} = \frac{N!}{n_+! n_-!} = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2\delta} [E - N(E - \delta)] \right]! \left[\frac{1}{2\delta} [N(E + \delta) - E] \right]!}$$

• PARTÍCULA NUNHA CAIXA * IMPORTANTE *

$$V(x, y, E) = \begin{cases} 0 & (x, y, E) \in \text{interior} \\ \infty & \text{resto} \end{cases}$$

• Vectores de onda: $k_i = \frac{n_i \pi}{a_i}$

• Enerxía: $E = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 \xrightarrow[\text{cúbica}]{\text{caixa}} E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n_i^2$

- Passamos do espaço de energias (níveis NON equiespaciados) ao espaço de vetores de onda (níveis equiespaciados):

Distancia entre niveis $\Rightarrow S_n = k_n - k_{n-1} = \frac{\pi}{a}$

Volume dos estados $\Rightarrow \left(\frac{\pi}{a}\right)^3 = \frac{\pi^3}{V}$

Volume da caixa

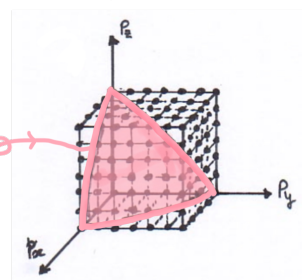
Volume físico \Rightarrow n° de estados com energia menor que uma E dada

$\Rightarrow \Gamma(H) = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{\pi}{a}\right)^3}$ com $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

espaço dos k 's

microestados

Volume de 1 estado



Os números quânticos n_i têm que ser positivos! \rightarrow Estados do 1° octante

$\Gamma(H) = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{\pi}{a}\right)^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3 a^3}{4 \cdot 2 \cdot \pi^3} = \frac{V}{6\pi^2} k^3$

$2^3 = 8$

$\Gamma(E, V) = \frac{V}{6\pi^2} \left(\sqrt{2mE}/\hbar\right)^3 \Rightarrow \Gamma(E, V) = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m)^{3/2} E^{3/2}$

Densidade de estados:

$g(E, V) = \frac{\partial \Gamma(E, V)}{\partial E} \Rightarrow g(E, V) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2}$

• OSCILADOR HARMÔNICO (1D)

$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \Rightarrow H|n\rangle = E_n |n\rangle$

• Energia: $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \Rightarrow S_n = \hbar\omega$

Estão equiespaciados, pdo

\rightarrow qe não temos qe passar ao espaço dos k 's.

Distancia entre niveis de energia

$\Gamma(E) = \frac{E}{\hbar\omega}$

$g(E) = \frac{1}{\hbar\omega}$

Resultado quântico

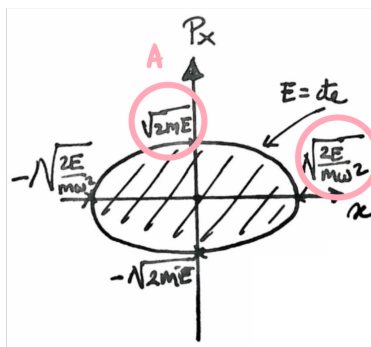
Comparando co resultado clássico:

$\Gamma(E) = \int dx dp$

$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \leq E \rightarrow$ ELIPSE

$e = 1$

$\Gamma(E) = \int A B e^{i\theta} d\theta = AB \left[\frac{e^{i\theta}}{i}\right]_0^{2\pi} = 2\pi AB$



$$\Gamma(E) = \int_{H \in E} dx dp_x = \pi \sqrt{2mE} \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \Rightarrow \boxed{\Gamma(E) = \frac{2\pi E}{\omega}} \quad \boxed{g(E) = \frac{2\pi}{\omega}} \quad \text{Resultado clásico}$$

PROCESO ESTOCASTICO: fenómeno cuya evolución temporal non é predecible

↳ $P_n(l_1, t_1; l_2, t_2; \dots; l_n, t_n) \Rightarrow$ Probabilidade de que o sistema pasase sucesivamente polos estados l_n a tempo t_n .

• **Proceso puramente aleatorio:** os valores sucesivos da variable aleatoria son independentes.

$$\hookrightarrow P_n = \prod_{i=1}^n P_1(l_i, t_i)$$

• **Proceso markoviano:** completamente especificado por $P_2(l_1, t_1; l_2, t_2)$.

$$\hookrightarrow P_2(l_1, t_1; l_2, t_2) = K_1(l_1, t_1 | l_2, t_2) \cdot P_1(l_1, t_1)$$

Probabilidade de transición de l_1 a l_2

Depende dos microestados anteriores (o sistema "recórdase") ← EN XERAL!

Sistema markoviano $\Rightarrow K_n(l_1, t_1; l_2, t_2; \dots; l_{n-1}, t_{n-1} | l_n, t_n) = K_1(l_{n-1}, t_{n-1} | l_n, t_n) \rightarrow$ Sistema **SEN** memoria

Ecuación de Chapman - Kolmogorov: $K_1(l_1, t_1 | l_3, t_3) = \sum_{l_2} K_1(l_1, t_1 | l_2, t_2) \cdot K_1(l_2, t_2 | l_3, t_3)$

• **Proceso markoviano estacionario:** a probabilidade de transición depende só do intervalo temporal $\tau = t_2 - t_1$.

$$K_1(l_1, t_1 | l_2, t_2) = K_1(l_1, t_1 | l_2, \tau)$$

DINÁMICA MARKOVIANA ESTACIONARIA

En principio, a evolución temporal dun microestado NON tería que ser un proceso estocástico markoviano estacionario.

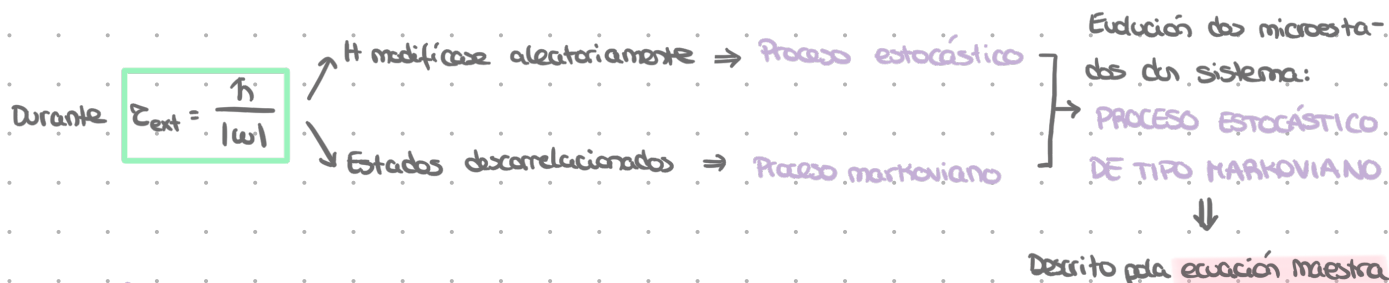
Ec. Schrödinger \rightarrow Reversible (A)

Coñecendo H e un estado nun $t_0 \Rightarrow |\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H} |\psi(t_0)\rangle$ (B)

Dinámica predita pola ec. de Schrödinger $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Determinista (B)} \\ \bullet \text{ Reversible (A)} \end{array} \right.$

HAMILTONIANO MODIFÍCASE \leftarrow INFLUENCIAS EXTERIORES ALEATORIAS \rightarrow E característica: ω

↳ Amplificados polas colisións intermoleculares



ECUACIÓN MAESTRA

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = \sum_{m \neq i} [w_{mi} P_m(t) - w_{im} P_i(t)]$$

\hookrightarrow Probabilidade de transición por unidade de tempo

De onde sae?

Ec. Chapman-Kolmogorov

$$K_{lm}(z) = \delta_{lm} + z w_{lm}$$

"Que se vai a outro estado"
"Que se queda"

$$K_{lm}(z+z') = \sum_s K_{ls}(z) \cdot K_{sm}(z')$$

$z' = dz$

\hookrightarrow **Markoviano estacionario**

$$K_{lm}(z+dz) = \sum_s K_{ls}(z) \cdot (\delta_{sm} + w_{sm} dz) = K_{lm}(z) + dz \sum_s K_{ls}(z) w_{sm} \Rightarrow \text{Desprezamos}$$

$$\frac{K_{lm}(z+dz) - K_{lm}(z)}{dz} = \sum_s K_{ls}(z) w_{sm} \Rightarrow \frac{dK_{lm}(z)}{dz} = \sum_s K_{ls}(z) w_{sm} \Rightarrow \times \sum_l P_l(t)$$

Facemos $dz \rightarrow 0$

$$\sum_l P_l(t) \frac{dK_{lm}(z)}{dz} = \sum_l \sum_s P_l(t) K_{ls}(z) w_{sm} \Rightarrow \frac{dP_m(t+dz)}{dz} = \sum_s P_s(t+dz) w_{sm}$$

$$\frac{dP_m(t)}{dz} = \sum_s P_s(t) w_{sm} = w_{mm} P_m(t) + \sum_{s \neq m} w_{sm} P_s(t) \quad \leftarrow \sum_s w_{ms} = 0 \rightarrow w_{mm} = -\sum_{s \neq m} w_{ms}$$

$$\sum_s K_{ms} = 1 = \sum_s (\delta_{ms} + z w_{ms})$$

$$\frac{dP_m(t)}{dz} = \sum_{s \neq m} [P_s(t) w_{sm} - P_m(t) w_{ms}]$$

Imos interpretala:

$$dP_m(t) = \underbrace{P_m^{(+)}(t)}_{\text{Incremento da probabilidade}} - \underbrace{P_m^{(-)}(t)}_{\text{Decremento da probabilidade}}$$

\rightarrow Debido ás transicións desde ou cara outros estados

$$P_m^{(+)}(t) = \sum_s P_s(t) \cdot \underbrace{K_{sm}(dt)}_{\delta_{sm} + dt \cdot w_{sm}} = P_m(t) + dt \sum_s P_s(t) w_{sm}$$

$$P_m^{(-)}(t) = \sum_s P_m(t) \cdot \underbrace{K_{ms}(dt)}_{\delta_{ms} + dt \cdot w_{ms}} = P_m(t) + dt \sum_s P_m(t) \cdot w_{ms}$$

\rightarrow Substituímos na ecuación anterior

$$dP_m(t) = dt \sum_j [P_j(t) \cdot w_{jm} - P_m(t) \cdot w_{mj}] \Rightarrow$$

$$\frac{dP_m(t)}{dt} = \sum_j [P_j(t) \cdot w_{jm} - P_m(t) \cdot w_{mj}]$$

PROPIEDADES DA ECUACIÓN MAESTRA

$$\frac{dP_m(t)}{dt} = \sum_j P_j(t) \cdot w_{jm} \Rightarrow \boxed{\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = \vec{A} \cdot \vec{P}(t)} \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{P}(t) = \begin{pmatrix} P_1(t) \\ \vdots \\ P_m(t) \end{pmatrix} \\ \vec{A}_{ij} = w_{ij} \end{array} \right.$$

Ecuación maestra

• CONSERVACIÓN DAS CONDICIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE PROBABILIDADE

Se en $t=0$ $\vec{P}(0)$ verifica $\begin{array}{l} \nearrow P_m(0) > 0 \\ \searrow \sum_m P_m(0) = 1 \end{array}$, $\vec{P}(t)$ tamén verifica $\begin{array}{l} \nearrow P_m(t) > 0 \\ \searrow \sum_m P_m(t) = 1 \end{array}$

• IRREVERSIBILIDADE DA EVOLUCIÓN MACROSCÓPICA

$$\frac{dP_m(t)}{dt} = \sum_j [P_j(t) w_{jm} - P_m(t) w_{mj}] \quad \Leftarrow \quad t \rightarrow t' = -t$$

$$\frac{dP_m(-t')}{d(-t')} = \sum_j [P_j(-t') w_{jm} - P_m(-t') w_{mj}] \quad \Leftarrow \quad P'_m(t') = P_m(-t')$$

$$\odot \frac{dP'_m(t')}{d(t')} = \sum_j [P'_j(t') w_{jm} - P'_m(t') w_{mj}] \Rightarrow \text{Non invariante}$$

• SOLUCIÓN ASINTÓTICAS

$$\vec{P}(t) = \vec{P}_0 e^{\alpha t} \Rightarrow \alpha \vec{P}_0 = \vec{A} \cdot \vec{P}_0 \Rightarrow (\vec{A} - \alpha \mathbf{I}) \vec{P}_0 = 0 \quad \Rightarrow \quad \det(\vec{A} - \alpha \mathbf{I}) = 0 \rightarrow \text{Autovalores e autovectores de } \vec{A}$$

$$\circ \quad \vec{A} \underbrace{\vec{\psi}_k}_{\text{Autovector}} = - \underbrace{\alpha_k}_{\text{Autovalor}} \vec{\psi}_k$$

Agora desenvolvemos $\vec{P}(t)$ como unha combinación de autoestados: $\vec{P}(t) = \sum_k c_k(t) \vec{\psi}_k \Rightarrow$ Substituímos na ecuación maestra.

$$\sum_k \frac{dc_k(t)}{dt} \cdot \vec{\psi}_k = \sum_k c_k(t) \cdot \vec{A} \vec{\psi}_k = - \sum_k \alpha_k c_k(t) \vec{\psi}_k \Rightarrow \frac{dc_k(t)}{dt} = - \alpha_k \cdot c_k(t)$$

$$\text{Co cal: } c_k(t) = c_k(0) e^{-\alpha_k t}$$

$$\vec{P}(t) = c_k(0) e^{-\alpha_k t} \vec{\psi}_k \quad \leftarrow \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_k > 0 \\ \alpha_1 = 0 \text{ * Revisar} \end{array} \right.$$

$$\vec{P}(t) = \underbrace{\vec{P}^{eq}}_{k=1} + \sum_{k>1} c_k(0) e^{-\alpha_k t} \vec{\psi}_k$$

Ademais, podemos ordenar os autovalores, de tal forma que:

$$\alpha_1 = 0 < \alpha_2 < \alpha_3 < \dots < \alpha_n$$

E como o tempo característico de supervivencia τ_k depende á inversa dos autovalores:

$$\tau_k = \frac{1}{\alpha_k}$$
 a medida que transcorra o tempo, iranse anulando os α_k maiores.

A tempos suficientemente longos, a distribución de probabilidade compórtase como:

$$\vec{P}(t) \rightarrow \vec{P}^{eq} + c_2(0) e^{-\frac{t}{\tau_2}} \psi_2$$

• $\tau_2 \Rightarrow$ Tempo de relaxación: tempo máximo de subsistencia de algúna compoñente que dependa do tempo

↳ Indica cando se completa a relaxación ao EQUILIBRIO

SOLUCIÓNS DE EQUILIBRIO DA ECUACIÓN MAESTRA

$$\text{Equilibrio estadístico} \Leftrightarrow \frac{dP_m}{dt} = 0 \longrightarrow \sum_s (P_s^{eq} \cdot W_{sm} - P_m^{eq} \cdot W_{ms}) = 0$$

• SISTEMA ILLADO: Distribución microcanónica

$$\text{Sistema illado} \Rightarrow \text{probabilidades de transición simétricas} \longrightarrow \sum_s (P_s^{eq} - P_m^{eq}) \cdot W_{sm} = 0$$

• Condición suficiente: equilibrio $\Rightarrow P_s^{eq} = P_m^{eq} \Rightarrow$ Todos os microestados son igualmente probables

$$\text{Tendo en conta a normalización: } P_m = \begin{cases} \frac{1}{N} & E \leq E_L \leq E + \delta E \\ 0 & \text{resto de microestados} \end{cases}$$

• Condición suficiente: estacionario $\Rightarrow P_s \cdot W_{sm} = P_m \cdot W_{ms}$ Relación de balance detallado

↳ O pobramento e despobramento compénsanse entre si

• SISTEMA EN CONTACTO CON TERMOSTATO: Distribución de Gibbs

→ Letras gregas: termostato

→ Letras latinas: sistema

Interacción térmica \rightarrow débil \Rightarrow A enerxía é aditiva $\Rightarrow E_T = E_\alpha + E_m$

Corpo + Foco térmico \rightarrow Ilhado $\Rightarrow \frac{dP_{\alpha m}(t)}{dt} = \sum_{\beta} \sum_{s} \left[\underbrace{P_{\beta s}(t)}_{=P_{\beta} \cdot P_s} \omega_{\beta s \alpha m} - P_{\alpha m}(t) \omega_{\alpha m \beta s} \right]$

$\hookrightarrow \omega_{\alpha m \beta s} = \omega_{\beta s \alpha m}$

Termostato: $\alpha \rightarrow \beta$
Sistema: $m \rightarrow s$

$P_m(t) = \sum_{\alpha} P_{\alpha m}(t) \Rightarrow$ Probabilidade do microestado do sistema

Pdo tanto:

Probabilidade de transición

$$\frac{dP_m(t)}{dt} = \sum_{\alpha} \frac{dP_{\alpha m}(t)}{dt} = \sum_s \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left[P_{\beta}(t) P_s(t) \omega_{\beta s \alpha m} - P_{\alpha}(t) P_m(t) \omega_{\alpha m \beta s} \right] =$$

$$= \sum_s \left[P_s(t) \omega_{sm}^T - P_m(t) \omega_{ms}^T \right]$$

No equilíbrio $\Rightarrow \sum_s \left[P_s(t) \omega_{sm}^T - P_m(t) \omega_{ms}^T \right] \Rightarrow$ Condição suficiente: $P_s \cdot \omega_{sm}^T = P_m \cdot \omega_{ms}^T$

Equação de balance
detalhado

Imos demonstrar a partir desta equação que este sistema segue uma distribuição de Gibbs:

Sistema aproximadamente ilhado

$P_{\beta}(E_{\beta}) = e^{-\frac{S^*(E_{\beta})}{k_B}} \Rightarrow$ Princípio de Boltzmann

Desenvolvemos $\rightarrow P_{\beta}(E_{\beta}) = e^{-\frac{S^*(E_T - E_s)}{k_B}}$

Interação débil $\Rightarrow E_T = E_{\beta} + E_s$

$S^*(E_T - E_s) = S^*(E_T) - \left(\frac{\partial S^*}{\partial E} \right)_{E=E_T} \cdot E_s = S^*(E_T) - \frac{1}{T} E_s \Rightarrow e^{-\frac{S^*(E_T - E_s)}{k_B}} = e^{-\frac{S^*(E_T)}{k_B}} + \frac{1}{k_B T} E_s = e^{-\frac{S^*(E_T)}{k_B}} \cdot e^{\frac{E_s}{k_B T}}$

Reescrevimos as probabilidades de transición

$$\omega_{sm}^T = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} A e^{\beta E_s} \omega_{\beta s \alpha m}$$

$$\omega_{ms}^T = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} A e^{\beta E_m} \omega_{\alpha m \beta s}$$

$A = e^{-\frac{S^*(E_T)}{k_B}}$

$\omega_{ms}^T e^{-\beta E_m} = \omega_{sm}^T e^{-\beta E_s}$

Comparando este resultado a equação de balance detalhado obtemos que $P_m \propto e^{-\beta E_m}$.
Ademais, estas duas igualdades verificam-se exactamente se $\sum_m P_m = 1$.

Coz, a distribuição que cumpre esta condição de normalização e a equação de balance detalhado é a distribuição de Gibbs ou distribuição canónica:

$$P_m = \frac{1}{Z} e^{-\beta \cdot E_m} \quad Z = \sum_m e^{-\beta \cdot E_m}$$

EVOLUCIÓN ESPONTÁNEA: IRREVERSIBILIDADE

◦ SISTEMA ILADO

Entropía estadística: $S = -k_B \sum_m P_m \ln(P_m)$

Empregamos a ecuación maestra para analizar a variación da entropía durante a evolución ao equilibrio.

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -k_B \sum_m \frac{dP_m}{dt} [1 + \ln(P_m(t))] = -k_B \sum_m \frac{dP_m}{dt} \ln(P_m(t)) - k_B \frac{d}{dt} \sum_m P_m(t) = \\ &= -k_B \sum_m \sum_s [P_s(t) \omega_{sm} - P_m(t) \omega_{ms}] \ln(P_m(t)) = -k_B \sum_m \sum_s \omega_{sm} [P_s(t) - P_m(t)] \ln(P_m(t)) \end{aligned}$$

Notas:
- $\frac{d}{dt} \sum_m P_m(t) = 1$ (Manténos a ec. maestra)
- Sistema ilado: $\omega_{sm} = \omega_{ms}$

Podemos reescribir esta ecuación como:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \frac{k_B}{2} \sum_m \sum_s \omega_{sm} [P_m(t) - P_s(t)] \ln(P_m(t)) + \frac{k_B}{2} \sum_m \sum_s \omega_{ms} [P_s(t) - P_m(t)] \ln(P_s(t)) = \\ &= \frac{k_B}{2} \sum_m \sum_s \omega_{sm} [P_m(t) - P_s(t)] \ln\left(\frac{P_m(t)}{P_s(t)}\right) \geq 0 \end{aligned}$$

$$\frac{dS}{dt} \geq 0$$

Teorema H de Boltzmann

A evolución detense cando a entropía alcanza o máximo.

$$\text{Equilibrio estadístico} \Leftrightarrow \frac{dS}{dt} = 0 \quad \leftarrow P_m = P_s$$

◦ SISTEMA EN CONTACTO CON TERMOSTATO

Energía libre de Helmholtz: $F = \bar{E} - TS = \sum_m P_m E_m + k_B T \sum_m P_m \ln(P_m)$

Analizamos a evolución temporal:

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dt} &= \sum_m \frac{dP_m}{dt} [E_m + k_B T (1 + \ln(P_m(t)))] = \sum_m \frac{dP_m}{dt} [E_m + k_B T \ln(P_m(t))] = \\ &= \sum_m \sum_s [P_s(t) \omega_{sm}^T - P_m(t) \omega_{ms}^T] [E_m + k_B T \ln(P_m(t))] \quad \Leftarrow \begin{cases} \bar{P}_m(t) = P_m(t) e^{\beta E_m} \\ \bar{\omega}_{sm}^T = \omega_{sm}^T e^{-\beta E_m} \end{cases} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dF}{dt} &= \sum_m \sum_s [\bar{P}_s(t) e^{-\beta E_s} \cdot \bar{\omega}_{sm}^T e^{\beta E_s} - \bar{P}_m(t) e^{-\beta E_m} \cdot \bar{\omega}_{ms}^T e^{\beta E_m}] \left[E_m + K_B T \ln(\bar{P}_m \cdot e^{-\beta E_m}) \right] = \\
&= \sum_m \sum_s [\bar{P}_s(t) \bar{\omega}_{sm}^T - \bar{P}_m(t) \bar{\omega}_{ms}^T] [E_m + K_B T \ln(\bar{P}_m(t)) - K_B T \beta E_m] = \\
&= K_B T \sum_m \sum_s [\bar{P}_s(t) \bar{\omega}_{sm}^T - \bar{P}_m(t) \bar{\omega}_{ms}^T] \ln(\bar{P}_m(t))
\end{aligned}$$

Reescribimos de novo esta ecuación tendo en conta a simetría dos coeficientes:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{K_B T}{2} \sum_m \sum_s \bar{\omega}_{sm}^T [\bar{P}_s(t) - \bar{P}_m(t)] \ln\left(\frac{\bar{P}_m(t)}{\bar{P}_s(t)}\right) \leq 0 \Rightarrow \text{Sempre é negativo (ou cero)}$$

$$\frac{dF}{dt} \leq 0$$

Co cal, o equilibrio alcánzase cando a enerxía libre de Helmholtz chegue ao seu mínimo, para o cal tense que cumprir:

$$\bar{P}_s = \bar{P}_m \Leftrightarrow P_m e^{\beta E_m} = P_s e^{\beta E_s}$$

Isto só se verifica cando $P_m e^{\beta E_m} = \text{cte.}$, polo que recuperamos de novo a distribución de Gibbs:

$$P_m = \text{cte.} \cdot e^{-\beta E_m} \rightarrow P_m = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m} \quad Z = \sum_m e^{-\beta E_m}$$

ENTROPÍA ESTADÍSTICA. PRO. DE ENTROPÍA MÁXIMA DE JAYNES

Para obter a distribución de probabilidade óptima para describir un sistema microscópicamente combínase a teoría da información de Shannon e o principio de entropía máxima de Jaynes.

• Shannon \Rightarrow o único funcional que verifica os requisitos necesarios é $S\{P_e\} = -K_B \sum_e P_e \ln(P_e)$.

• Jaynes \Rightarrow a distribución de probabilidade $\{P_e\}$ menos sesgada é a que maximiza o funcional entropía.

• COLECTIVIDADE MICROCANÓNICA \Rightarrow Sistema illado

Información dispoñible

$$1) \sum_e P_e = 1$$

Obter a distribuição menos sesgada \Rightarrow maximizar a entropia

\rightarrow Método dos multiplicadores de Lagrange

$$L(P_e) = \overbrace{S(P_e)}^{0 \text{ que queremos maximizar}} + \alpha' \underbrace{\sum_e P_e}_{\text{Restrições}} \quad \xrightarrow[\text{máxima de Jaynes}]{\text{Pto. de entropia}} \quad \delta S(P_e) = 0 \Leftrightarrow \delta L(P_e) = 0$$

$$\delta \left(\underbrace{-K_B \sum_e P_e \ln(P_e)}_{S(P_e)} + \alpha' \sum_e P_e \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad -K_B \sum_e \left[\ln(P_e) + 1 + \alpha \right] \delta P_e = 0 \quad (\alpha = -\alpha' / K_B)$$

$$\ln(P_e) + 1 + \alpha = 0 \quad \Rightarrow \quad P_e = e^{-1-\alpha} = \text{cte.}$$

$$\text{E como } \sum_e \text{cte.} = 1 \quad \Rightarrow \quad \text{cte.} = \frac{1}{\Omega} \quad \Rightarrow \quad \boxed{P_e = \frac{1}{\Omega}} \quad (E \leq E_e \leq E + \Delta E)$$

Conexión ca Termodinámica a través do principio de Boltzman

\rightarrow Equación fundamental do sistema en representación entropia

$$S(\bar{E}, V, N) = -K_B \sum_e P_e \ln(P_e) = -K_B \sum_e \underbrace{\frac{1}{\Omega}}_{=1} \overbrace{\ln(\Omega)^{-1}}^{\ln(\Omega)^{-1}} \quad \Rightarrow \quad S(\bar{E}, V, N) = K_B \ln[\Omega(\bar{E}, V, N)]$$

• COLECTIVIDADE CANÓNICA \Rightarrow Sistema en contacto con foco térmico

Información dispoñible:

$$1) \sum_e P_e = 1$$

$$2) \sum_e P_e E_e = \bar{E}$$

$$L(P_e) = S(P_e) + \alpha' \sum_e P_e + \beta' \sum_e P_e E$$

$$\delta \left[-K_B \sum_e P_e \ln(P_e) + \alpha' \sum_e P_e + \beta' \sum_e P_e E \right] = 0 \quad \Rightarrow \quad -K_B \sum_e \left[\ln(P_e) + 1 + \alpha + \beta E_e \right] \delta P_e = 0$$
$$(\alpha = -\alpha' / K_B, \beta = -\beta' / K_B)$$

$$\ln(P_e) + 1 + \alpha + \beta E_e = 0 \quad \Rightarrow \quad P_e = e^{-1-\alpha} \cdot e^{-\beta E_e} = \text{cte.} \cdot e^{-\beta E_e}$$

$$\text{De novo } \sum \text{cte.} \cdot e^{-\beta E_e} = 1 \quad \Rightarrow \quad \text{cte.} = \frac{1}{Z} \quad \Rightarrow \quad Z(T, V, N) = \sum_e e^{-\beta E_e}$$

$$\text{Temos entón: } \boxed{P_e = \frac{e^{-\beta E_e}}{Z}} \quad \text{Función de partición canónica}$$

Imos evaluar a constante β :

Substituímos P_e

$$S = -K_B \sum_e P_e \ln(P_e) \stackrel{\text{Substituímos } P_e}{=} K_B \ln(Z) - K_B \sum_e (-\beta E_e) \frac{e^{-\beta E_e}}{Z} = K_B \ln(Z) + K_B \beta \bar{E}$$

$$\circ \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{E}} \right)_{V,N} = K_B \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \bar{E}} + \beta K_B + K_B \bar{E} \frac{\partial \beta}{\partial \bar{E}} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{E}} \right)_{V,N} = \beta K_B = \frac{1}{T} \Rightarrow \beta = \frac{1}{K_B T}$$

$$\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \bar{E}} = \frac{1}{Z} \sum_e (-E_e) \frac{\partial \beta}{\partial \bar{E}} \frac{e^{-\beta E_e}}{Z} = -\bar{E} \frac{\partial \beta}{\partial \bar{E}}$$

Oblemos entón a distribución de Gibbs:

$$P_e = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_e} \quad Z = \sum_e e^{-\beta E_e}$$

Polo tanto $S = K_B \ln(Z) + \frac{\bar{E}}{T} \Rightarrow F(T, V, N) = \bar{E} - TS = -K_B T \ln(Z)$ Potencial termodinámico

Ademais podemos obter a enerxía interna do sistema:

$$\bar{E} = \sum_e P_e E_e = \sum_e E_e \frac{P_e}{Z} = -\frac{1}{Z} \sum_e \frac{\partial e^{-\beta E_e}}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} \Rightarrow \bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \right)_{V,N}$$

Tamén podemos calcular a varianza:

$$(\overline{\Delta E})^2 = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = \sum_e P_e E_e^2 - \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \right)_{V,N}^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_e e^{-\beta E_e} - \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \right)_{V,N}^2 \Rightarrow (\overline{\Delta E})^2 = \left(\frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2} \right)_{V,N}$$

• COLECTIVIDADE GRAN-CANÓNICA \Rightarrow Sistema aberto

Información dispoñible:

$$1) \sum_e P_e = 1$$

$$2) \sum_e P_e E_e = \bar{E}$$

$$3) \sum_e P_e N_e = \bar{N}$$

$$L(P_e) = S(P_e) + \alpha' \sum_e P_e + \beta' \sum_e P_e E_e + \gamma' \sum_e P_e N_e$$

$$\delta \left[-K_B \sum_e P_e \ln(P_e) + \alpha' \sum_e P_e + \beta' \sum_e P_e E_e + \gamma' \sum_e P_e N_e \right] \delta P_e = 0$$

$$-K_B \sum_e \left[\ln(P_e) + 1 + \alpha + \beta E_e + \gamma N_e \right] \delta P_e = 0 \Rightarrow \ln(P_e) + 1 + \alpha + \beta E_e + \gamma N_e = 0$$

$$P_e = e^{-1-\alpha} e^{-\beta E_e - \gamma N_e} = \text{cte.} e^{-\beta E_e - \gamma N_e}$$

$$\text{Como } \sum_e c_{e,l} \cdot e^{-\beta E_e - \gamma N_e} = 1 \Rightarrow c_{e,l} = \frac{1}{\Xi} \Rightarrow \Xi = \sum_e e^{-\beta E_e - \gamma N_e}$$

Función de partición
gran-canónica

Esta función es la transformada de Laplace de la función de partición canónica $\Rightarrow \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N(T, V, N) e^{-\gamma N}$

Dagela:

$$P_e = \frac{e^{-\beta E_e - \gamma N_e}}{\Xi}$$

Calculemos las constantes β e γ :

$$S = k_B \ln(\Xi) + k_B \beta \bar{E} + k_B \gamma \bar{N}$$

$$\bullet \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{E}} \right)_{V, N} = k_B \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \bar{E}} + \beta k_B + k_B \bar{E} \frac{\partial \beta}{\partial \bar{E}} \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\bullet -\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{N}} \right)_{V, \mu} = k_B \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \bar{N}} + \gamma k_B + k_B \bar{N} \frac{\partial \gamma}{\partial \bar{N}} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{N}} \right)_{V, \mu} = \gamma k_B = -\frac{\mu}{T} \Rightarrow \gamma = -\frac{\mu}{k_B T}$$

$$\frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \bar{N}} = \frac{1}{\Xi} \sum_e N_e \frac{\partial \gamma}{\partial \bar{N}} e^{-\beta(E_e - \mu N_e)} = -\bar{N} \frac{\partial \gamma}{\partial \bar{N}}$$

Obtenemos de este xeito a distribución gran-canónica:

$$P_e = \frac{1}{\Xi} \cdot e^{-\beta(E_e - \mu N_e)} \quad \Xi = \sum_e e^{-\beta(E_e - \mu N_e)}$$

Así $S = k_B \ln(\Xi) + \frac{\bar{E}}{T} + \frac{\mu \bar{N}}{T} \Rightarrow \Psi(T, V, \mu) = \bar{E} - TS - \mu \bar{N} = -k_B T \ln(\Xi) = -pV$ Potencial gran-canónico.

Igual que antes: $\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \beta} \right)_{V, \mu, T}$

También podemos calcular el número de partículas:

$$\bar{N} = \sum_e P_e N_e = \sum_e N_e \frac{e^{-\beta(E_e - \mu N_e)}}{\Xi} = \frac{1}{\beta \Xi} \sum_e \frac{\partial e^{-\beta(E_e - \mu N_e)}}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta \Xi} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)_{T, V} \Rightarrow \bar{N} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

e a súa varianza:

$$\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2 = \sum_e P_e N_e^2 - \left(\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \mu} \right)_{T, V}^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \sum_e e^{-\beta(E_e - \mu N_e)} - \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \mu} \right)_{T, V}^2 = \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{\partial^2 \ln(\Xi)}{\partial \mu^2} \right)_{T, V}$$

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

TEORÍA DE FLUCTUACIONES DE EINSTEIN

Probabilidade d'una configuración \Rightarrow Probabilidade de que se produza unha **fluctuación** que leve ao sistema desde esa configuración ao equilibrio

→ Sistema illado adiabáticamente (non se transfire calor) con $\Gamma_{\text{Tot.}}(E)$ configuracións microscópicas.

Regra de Laplace $\Rightarrow P \equiv P(E, \xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{\Gamma(E, \xi_1, \dots, \xi_N)}{\Gamma_{\text{Tot.}}(E)}$

Princípio de Boltzmann ($S = k_B \ln(\Gamma)$) $\Rightarrow P(E, \xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\Gamma_{\text{Tot.}}(E)} e^{\frac{S(E, \xi_1, \dots, \xi_N)}{k_B}}$

Co cal, a entropía será máxima cando o estado sexa o de equilibrio, e calquera fluctuación produce un decrecemento da entropía.