Mecánica Estadística II

Año 2021

Prof. T. S. Grigera
JTP S. Franchino-Viñas

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

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

c) Muestre que para una variable aleatoria con media y varianza conocidas, cuyos observables son todos los reales, la distribución de máxima entropía es una Gaussiana.

Ejercicio 2. Se tiene un sistema del cual se puede medir 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. und 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. und 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

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

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 und 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 $\operatorname{Re} f(z)$ 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 und 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 $f''(z_0) \neq 0$,

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

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 (busque "Lefschetz thimble" para encontrar los últimos desarrollos en el tema). 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.

a) Sea $f(x)$ tal que en $[a, b]$ toma su valor máximo absoluto en $x_0 \in (a, b)$. Demuestre que

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

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.

b) Utilice ese resultado 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 son equivalentes en el límite termodinámico. Asuma $C_V > 0$ y $E \sim S \sim C_V \sim N$.

Ejercicio 5. Calcule la entropía microcanónica del gas ideal y muestre que $S(E)/N \sim \ln(E/N)$ en el 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. Transición de fase de primer orden. En este ejercicio estudiará un sistema que presenta una singularidad para $\beta = 1$, correspondiente a una transición de fase de primer orden. Escribiremos[1] la entropía S en términos de la entropía intensiva s $S(E) = Ns(E/N)$.

a) Suponga que el sistema está formado por unidades con espectro de energía acotado, de modo que sea $s(e) = e^2$, $e \in [0, 1]$. Estudie el sistema en el canónico mediante el método del punto de ensilladura y encuentre de esta forma un salto en la energía de $e = 0$ (para $\beta < 1$) 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. Considere que esto es válido y que el sistema se encuentra dividido en dos fases con respectivas energías por partícula e_1 y e_2. Muestre entonces que un sistema con energía media por partícula e tendrá una entropía media

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

Para ello, note que usando las hipótesis del problema puede determinar el número de partículas con cada una de las energías e_i. El resultado (1.6) vale en general independientemente de la elección de $s(e)$.

c) Considere nuevamente $s(e) = e^2$ y suponga que el sistema tiene energía media $e \in (0, 1)$. Muestre entonces que la entropía del sistema heterogéneo, i.e. (1.6), resulta ser mayor que la de un hipotético sistema homogéneo. 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, para que la entropía pueda aumentarse con una heterogeneidad, ¿qué debe suceder con su curvatura? Utilice el resultado del inciso **c)**, recordando que convexidad y curvatura están relacionadas.

e) Considere ahora que los mínimos absolutos de $(e - Ts(e))$ se alcanzan en el interior de la región donde e toma valores. Muestre que si la entropía es tal que una heterogeneidad puede aumentarla, entonces las energías de las fases homogéneas que coexisten cumplen la condición

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

[1] Utilizaremos unidades de Planck, es decir debe tomar todas las constantes fundamentales como si valieran 1; en particular, debe reemplazar $k_B \to 1$.

Ejercicio 7. Muestre que en un sistema magnético, a primer order en grandes N, la probabilidad $P(m|h)$ de encontrar el valor m para la magnetización intensiva es

$$P(m) = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta N \partial_m^2 f(h,\hat{m})}} e^{-\beta N[\hat{f}(h,m)-\hat{f}(h,\hat{m})]}, \tag{1.8}$$

donde h es el campo aplicado, $\hat{f}(h,m) := g(m) - hm$, $\hat{m}$ es el valor de equilibrio de m y $g(m)$ es una integral sobre el espacio de fases con una restricción adecuada sobre los "spines" σ_i:

$$e^{-N\beta g(m)} := \int \mathrm{d}\sigma \, e^{-\beta H(\sigma)} \delta\left(m - \frac{1}{N}\sum \sigma_i\right). \tag{1.9}$$

Ejercicio 8.

a) Definiendo la función de correlación conectada

$$C(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) := \langle m(\boldsymbol{r}_1) m(\boldsymbol{r}_2)\rangle - \langle m(\boldsymbol{r}_1) m(\boldsymbol{r}_2)\rangle^2, \tag{1.10}$$

demuestre que está relacionada con la susceptibilidad según

$$\chi = \frac{\beta}{N} \int d^d r_1 \, d^d r_2 \, C(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \overset{\text{homog}}{=} \frac{\beta}{\rho} \int C(\boldsymbol{r}) \, d^d r, \tag{1.11}$$

donde $\rho = N/V$, la última igualdad vale para sistemas homogéneos y $C(\boldsymbol{r}) := C(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2, 0)$.

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

$$2 - \eta = \frac{\gamma}{\nu}, \qquad \text{(ley de Fisher).} \tag{1.12}$$

Ejercicio 9. Considere una entropía intensiva $s(e)$ tal que $s''(e) < 0$ y $s'(e) > 0$, salvo por una región de longitud finita donde $s''(e) > 0$. Es razonable también suponer que $s(e)$ describe el sistema para cualquier temperatura y que para ello es necesario considerar las dos regiones con $s'' < 0$.

Trabajando en el canónico, muestre que 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;

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

$$\langle \sigma(\boldsymbol{r}) \rangle_\pm = \pm m_0,$$

muestre que para un estado mezcla $\langle \ldots \rangle_p = p \langle \ldots \rangle_+ + (1-p) \langle \ldots \rangle_-$ se tiene

$$C_p(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}) = \langle \sigma(\boldsymbol{x}) \sigma(\boldsymbol{y}) \rangle_p - \langle \sigma(\boldsymbol{x}) \rangle_p \langle \sigma(\boldsymbol{y}) \rangle_p \xrightarrow[|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}| \to \infty]{} 4p(1-p) m_0^2. \tag{1.13}$$

Para ello considere que los estados puros satisfacen la propiedad de *clustering*. Como consecuencia de este resultado podemos decir que el estado mezcla, al carecer de la propiedad de *clustering,* describe una situación no física con fluctuaciones macroscópicas de la magnetización.