
Mecánica Estadística: una Introducción

Nelson Pantoja Vásquez

Universidad de Los Andes
Mérida, Venezuela
Marzo, 2002

Prefacio

El presente texto es el resultado de la edición de las notas de clase, corregidas y aumentadas, de un primer curso de física estadística de un semestre de duración, dictado en repetidas ocasiones a estudiantes del pregrado de física en la Universidad de Los Andes. Como es usual en un curso introductorio a la mecánica estadística, nos restringimos aquí a la descripción de sistemas en equilibrio cuyos constituyentes se consideran *esencialmente* no interactuantes.

En el desarrollo del tema que nos ocupa, se ha querido mantener clara la jerarquía de las ideas presentadas, precisando aquellas suposiciones que son fundamentales en la mecánica estadística y aquellas que son relevantes solo para el sistema particular estudiado. Esta jerarquía, ausente con frecuencia en aquellos textos que son las referencias estándar, justifica en parte el presente trabajo y lo hace adecuado para su uso al inicio de un curso para graduados. Sin embargo, estando estas notas destinadas a proveer un primer acercamiento al tema, el único pre-requisito es el equivalente a un curso introductorio a la física cuántica.

Al final de cada capítulo, se da un número muy reducido de problemas que han sido cuidadosamente escogidos para complementar y/o desarrollar conceptos importantes, así como para revisar algunas aplicaciones que enfatizan las ideas fundamentales subyacentes. La resolución de estos problemas es absolutamente indispensable para la adquisición de una clara comprensión de los conceptos y manejo de las herramientas introducidas. Aquellos problemas marcados con un asterisco son, en general, de dificultad mayor y pueden omitirse en una primera aproximación. Lo mismo puede decirse de aquellas secciones y capítulos marcados de la misma manera.

El texto está dividido en tres partes. En la primera, que comprende los Capítulos 1-7, se establecen los fundamentos sobre los que descansa la descripción estadística de sistemas en equilibrio recurriendo a la idea de *ensemble*. Se estudian algunos sistemas muy sencillos en contacto térmico y se prescribe la correspondencia con la descripción termodinámica, mostrándose que esta última es por completo derivable de la mecánica estadística. La segunda parte, Capítulos 7-11, comienza introduciendo la noción de contacto difusivo y está dedicada, esencialmente, al estudio de los gases ideales cuánticos. Cierra con el gas ideal de Boltzmann, que es considerado desde un primer momento, como una descripción efectiva a altas temperaturas y densidades bajas de los gases ideales cuánticos. Algunas aplicaciones importantes de las ideas desarrolladas con anterioridad, conforman la tercera y última parte que comprende a los Capítulos 12-14.

Agradecimientos

Parte de la estructura de este libro, capítulos 2-5, está inspirada en unas notas sin publicar de Julio Fernández Novoa. Quiero agradecer a Pedro J. Colmenares por todas aquellas discusiones y opiniones que contribuyeron a ampliar mis horizontes sobre el tema, así como por la cuidadosa

revisión de la versión última de estas notas. Deseo también agradecer la invaluable ayuda prestada por Héctor Rago, quien leyó varias versiones del manuscrito completo y cuyas sugerencias siempre contribuyeron a mejorar la exposición de las ideas presentadas. Por último, estoy sumamente agradecido a Joan Parra por la transcripción de estas notas a \LaTeX y a Mayerlin Uzcátegui por la diagramación final e inserción de las figuras.

Nelson Pantoja V.

Índice General

Índice General	5
I Métodos Básicos de la Mecánica Estadística	7
1 Sistemas aislados. Ensemble Microcanónico	9
1.1 Una descripción estadística	9
1.2 Ensemble Microcanónico	10
2 Sistemas en contacto térmico. El Ensemble Canónico	11
2.1 Contacto térmico	11
2.2 Valores medios	13
2.3 Ejercicios	16
3 El gas ideal clásico. Temperatura	19
3.1 Temperatura y energía media	19
3.2 Fluctuaciones de la energía	23
4 El oscilador armónico	25
4.1 Un oscilador armónico en equilibrio térmico	25
4.2 El modelo de Einstein para los sólidos	28
4.3 Ejercicios	29
5 Sistemas independientes	31
5.1 Grados de libertad independientes y la función de partición	31
5.2 Ejercicios	34
6 La densidad de estados*	37
6.1 Ejercicios	41
7 Termodinámica y Mecánica Estadística	43
7.1 Principios de la termodinámica	43
7.2 Ensembles Canónicos y termodinámica	44
7.3 Entropía y los ensembles microcanónico y canónico.*	47
7.4 Ejercicios	48

II	El Ensemble Gran Canónico y Otros	51
8	Sistemas en contacto térmico y difusivo. El Ensemble Gran Canónico	53
8.1	Contacto térmico y difusivo	53
8.2	Valores medios	54
8.3	Ejercicios	55
9	Los Gases Ideales Cuánticos. Gases de Fermi y de Bose	57
9.1	Gases ideales de partículas idénticas	57
9.2	Las distribuciones cuánticas	59
9.3	Presión, energía y número promedio de partículas	60
9.4	La energía de Fermi	61
9.5	Ejercicios	63
10	El Gas de fotones. Radiación de Cuerpo Negro	67
10.1	Fotones y estadística	67
10.2	La distribución de Planck	69
10.3	Ejercicios	71
11	El Gas Ideal de Boltzmann	73
11.1	Gases Ideales de Bose, de Fermi y de Boltzmann	73
11.2	Algunas Propiedades de los Gases Ideales de Boltzmann	76
11.3	Ejercicios	79
III	Tópicos Especiales	83
12	Fonones. El modelo de Debye	85
12.1	Energía promedio y calor específico de un gas de fonones	85
12.2	Ejercicios	87
13	Electrones en un metal	89
13.1	El calor específico electrónico	89
14	El Modelo de Ising*	93
14.1	Definición del modelo	93
14.2	El Modelo de Ising unidimensional	94
14.3	El Modelo de Ising bidimensional	97
	Índice de Materias	102

Parte I

Métodos Básicos de la Mecánica Estadística

Capítulo 1

Sistemas aislados. Ensemble Microcanónico

1.1 Una descripción estadística

El propósito de la Mecánica Estadística es describir sistemas constituidos por un gran número de partículas. En principio, esta descripción viene dada en términos del estado cuántico φ correspondiente,¹ pero, en general, solo disponemos de una fracción de la información necesaria para la completa especificación de dicho estado. Así, el macro-estado del sistema, caracterizado por algunas cantidades macroscópicas (presión, energía total, temperatura, magnetización, etc), es compatible (en la descripción cuántica) con un cierto conjunto de estados φ que responden a esas mismas caracterizaciones. No es posible entonces precisar el estado cuántico en el que se encuentra el sistema y de aquí que procedamos a describirlo en términos de probabilidades.

Es posible obtener una descripción estadística, esto es, en términos de probabilidades, recurriendo a la idea de ensemble: un conjunto constituido por un gran número n de sistemas similares. Así, la probabilidad de que alguna variable del sistema tome un valor particular se define con respecto a este ensemble y está dada por la fracción de sistemas en el ensemble que están caracterizados por este valor particular de la variable considerada. Los sistemas en el ensemble estarán, en general, en diferentes estados φ y podrán por lo tanto estar caracterizados por valores diferentes de algunas cantidades macroscópicas.

Por supuesto, un sistema podrá estar sólo en aquellos estados que son compatibles con el conocimiento parcial que de él se tiene, esto es, en aquellos estados compatibles con el macro-estado del sistema. Estos estados se denominarán “ estados accesibles al sistema ”. En la descripción estadística, el ensemble representativo sólo podrá contener sistemas que estén en estados compatibles con el macro-estado del sistema objeto de estudio. Así los sistemas en el ensemble representativo deberán estar distribuidos sobre todos los estados accesibles.

¹Supondremos que todos los sistemas macroscópicos pueden ser considerados como constituidos por partículas, cuyas variables físicas relevantes con dimensiones de *energía* \times *tiempo* son del orden de la constante de Planck $h = 6,2710^{-27} \text{ergs/s}$ y por lo tanto con la descripción provista por la Mecánica Cuántica.

$$\left. \begin{array}{l} n_1 \{[\varphi_1] \quad [\varphi_1] \quad [\varphi_1] \quad \cdots \quad [\varphi_1]\} \\ n_2 \{[\varphi_2] \quad [\varphi_2] \quad [\varphi_2] \quad \cdots \quad [\varphi_2]\} \\ \quad \cdot \\ \quad \cdot \\ n_i \{[\varphi_i] \quad [\varphi_i] \quad [\varphi_i] \quad \cdots \quad [\varphi_i]\} \end{array} \right\} \leftarrow \begin{array}{l} \text{Ensemble de} \\ n = n_1 + n_2 + n_i + \cdots \\ \text{sistemas,} \\ n_1 \text{ de ellos en el estado } \varphi_1, \\ n_2 \text{ en el estado } \varphi_2, \text{ etc.} \end{array}$$

1.2 Ensemble Microcanónico

Sistema Aislado. Diremos que un sistema está aislado si no puede intercambiar energía con sus alrededores y de aquí que la energía total del sistema sea una cantidad fija.

El Postulado Fundamental de la Mecánica Estadística. Consideremos a continuación el caso simple de un sistema aislado en equilibrio. Todos los parámetros macroscópicos que describen el sistema aislado en equilibrio son independientes del tiempo y la situación de equilibrio está caracterizada por el hecho de que la probabilidad de encontrar al sistema en un estado dado es independiente del tiempo. La mecánica estadística descansa sobre el postulado fundamental de la igualdad a priori de las probabilidades, cuyo enunciado es:

“Cuando un sistema macroscópico aislado está en equilibrio, el sistema se encontrará en cualquiera de sus estados accesibles con la misma probabilidad ”.

Considérese un sistema macroscópico aislado con una energía comprendida en un entorno δE de E . De acuerdo al postulado fundamental, la probabilidad P_r de encontrar al sistema en el estado r de energía E_r vendrá dada por

$$P_r = \begin{cases} 1/\bar{\Omega}(E) & \text{si } E < E_r < E + \delta E \\ 0 & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (1.1)$$

donde $\bar{\Omega}(E)$ es el número de estados accesibles, esto es, con energías en un entorno δE de E y por lo tanto igualmente probables. El ensemble que representa a sistemas aislados en equilibrio está constituido por sistemas distribuidos de acuerdo a (1.1) y se le conoce como ensemble microcanónico. Además de tener una energía entre E y $E + \delta E$, se da por entendido que todos los miembros de este ensemble tienen el mismo número de partículas N y el mismo volumen V .

A pesar de su simplicidad conceptual, el ensemble microcanónico provee prescripciones de cálculo un tanto difíciles de manipular debido a la restricción de energía constante. Por ahora no insistiremos más en el ensemble microcanónico y lo dejaremos de lado para considerar el caso de sistemas no aislados.

Capítulo 2

Sistemas en contacto térmico. El Ensemble Canónico

A continuación nos proponemos establecer una descripción adecuada para sistemas que pueden intercambiar energía con sus alrededores y establecer las correspondientes prescripciones para calcular las variables macroscópicas que los caracterizan.

2.1 Contacto térmico

Consideremos un sistema \mathcal{S} en interacción con un reservorio térmico \mathcal{S}' . \mathcal{S}' deberá ser más “grande” que \mathcal{S} , esto es, \mathcal{S}' deberá tener más grados de libertad que \mathcal{S} y se mantendrá esencialmente inalterado al ceder pequeñas cantidades de energía a \mathcal{S} . Supongamos que:

1. \mathcal{S} no interactúa fuertemente con \mathcal{S}' y por lo tanto la energía de $\mathcal{S} + \mathcal{S}'$ es simplemente la suma de las energías E_n y E' de \mathcal{S} y \mathcal{S}' respectivamente: $E_{\mathcal{S}+\mathcal{S}'} = E_n + E'$ (la energía de interacción entre \mathcal{S} y \mathcal{S}' despreciable)
2. \mathcal{S} está en equilibrio con \mathcal{S}'

Bajo estas condiciones, ¿cual es la probabilidad P_r de encontrar el sistema \mathcal{S} en el estado r de energía E_r ?

Es claro que la energía de \mathcal{S} no está fija. Es la energía del sistema combinado $\mathcal{S} + \mathcal{S}'$ la que tiene algún valor fijo entre E y $E + \delta E$ (Obsérvese que estamos recurriendo al ensemble microcanónico para representar al sistema compuesto $\mathcal{S} + \mathcal{S}'$). Cuando \mathcal{S} tiene una energía E_r , el reservorio \mathcal{S}' deberá tener una energía E' en un entorno de $E - E_r$. La probabilidad de encontrar a \mathcal{S} en el estado de energía E_r es, por el postulado estadístico fundamental, simplemente proporcional al número de estados accesibles Ω de $\mathcal{S} + \mathcal{S}'$ bajo tal condición y será por lo tanto igual al número de estados accesibles Ω' de \mathcal{S}'

$$P_r = C' \Omega'(E - E_r), \quad (2.1)$$

donde C' es una constante de proporcionalidad que se determinará por normalización, esto es, exigiendo que se cumpla

$$\sum_r P_r = 1, \quad (2.2)$$

donde la suma va sobre todos los estados accesibles. Puesto que $\mathcal{S}' \gg \mathcal{S}$ entonces, $E_n \ll E$ y podemos efectuar la expansión

$$\log P_r = \log C' + \log \Omega'(E - E_r) \quad (2.3)$$

$$\simeq \log C' + \log \Omega'(E) - \left[\frac{\partial}{\partial E'} \log \Omega' \right]_E E_r + \dots \quad (2.4)$$

y con

$$\beta \equiv \left[\frac{\partial}{\partial E'} \log \Omega' \right]_E, \quad (2.5)$$

se obtiene

$$\log P_r \simeq \log C' + \log \Omega'(E) - \beta E_r + \dots \quad (2.6)$$

En cuanto al sistema \mathcal{S} , $\log \Omega'(E)$ es una constante y por lo tanto

$$P_r = C e^{-\beta E_r}, \quad (2.7)$$

donde C es independiente de n . De la condición de normalización

$$\sum_r C e^{-\beta E_r} = 1, \quad (2.8)$$

se desprende que

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}, \quad (2.9)$$

donde hemos definido

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta E_r}. \quad (2.10)$$

El factor exponencial $e^{-\beta E_r}$ se denomina factor de Boltzmann y (2.10) recibe el nombre de función partición del ensemble canónico. La ec.(2.9) es la distribución de probabilidad asociada al ensemble canónico, esto es, a sistemas en contacto térmico con un reservorio.

La distribución canónica rige sólo si la única constante del movimiento del sistema $\mathcal{S} + \mathcal{S}'$ es la energía. Si además de la energía hay otras constantes de movimiento como por ejemplo el momentum angular \vec{L} , en vez de (2.6) tendremos

$$\log P_r = \log C - \beta E_r - \beta \vec{\Lambda} \cdot \vec{L}_r, \quad (2.11)$$

de utilidad en aplicaciones astrofísicas a galaxias rotantes. Es claro que la contribución de \mathcal{S} a todas las constantes de movimiento del sistema $\mathcal{S} + \mathcal{S}'$, deberá aparecer en la distribución de probabilidades correspondiente. Así, es posible considerar distribuciones en las que aparezcan de manera explícita la energía, el momentum lineal, el momentum angular, la carga eléctrica total, etc.

La distribución canónica, (2.9), nos da la probabilidad de encontrar al sistema en el estado r de energía E_r . Note que la suma en (2.10) es sobre todos los estados accesibles. La probabilidad $P(E)$ de que el sistema tenga una energía E comprendida en un entorno δE de E viene dada por

$$P(E) = \sum_n P_n \quad \text{tal que} \quad E < E_n < E + \delta E. \quad (2.12)$$

Si δE es pequeño, todos los estados involucrados en (2.12) serán esencialmente igualmente probables, ya que (2.7) será aproximadamente igual para todos estos estados. $P(E)$ vendrá entonces dada por

$$P(E) = \frac{1}{Z} \Omega(E) e^{-\beta E}, \quad (2.13)$$

donde ahora

$$Z = \int dE \Omega(E) e^{-\beta E}.$$

La cantidad $\Omega(E)dE$ nos da el número de estados con energías comprendidas entre E y $E + dE$ y $\Omega(E)$ recibe el nombre de densidad de estados.

2.2 Valores medios

Una vez obtenida la distribución de probabilidades (2.9) se puede proceder a calcular valores medios. Sea y_n el valor que toma la cantidad física y cuando el sistema se encuentra en el estado n de energía E_n y sea P_n la probabilidad de que el sistema se encuentre en dicho estado, entonces

$$\bar{y} \equiv \sum_n y_n P_n = \frac{1}{Z} \sum_n y_n e^{-\beta E_n} \quad (2.14)$$

define el valor medio de y . En (2.14), la suma va sobre todos los estados accesibles al sistema.

Un sistema de dos niveles. A continuación apliquemos la distribución canónica a un caso muy sencillo. Considérese una partícula con espín $\frac{1}{2}$ y momento magnético intrínseco μ , bajo la acción de un campo magnético externo B que define al eje z . Los estados posibles del sistema son dos, uno con energía $\varepsilon_+ = -\mu B$ y otro con energía $\varepsilon_- = \mu B$. (Recuerde que la energía de un momento magnético permanente $\vec{\mu}$ en un campo magnético es $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$). Supongamos que este sistema está en equilibrio con un reservorio térmico. El reservorio puede ser considerado como el conglomerado de todas las otras partículas de espín $\frac{1}{2}$ que conforman el material ¹ junto con los otros grados de libertad del material en cuestión, siempre y cuando la interacción entre las partículas sea débil. La probabilidad de encontrar a la partícula en el estado de energía $\varepsilon_+ = -\mu B$ viene dada por

$$P_+ = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mu B} \quad (2.15)$$

y la de encontrarla en el estado con energía $\varepsilon_- = \mu B$ por

$$P_- = \frac{1}{Z} e^{+\beta \mu B} \quad (2.16)$$

donde

$$Z = e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B} = 2 \cosh \beta \mu B. \quad (2.17)$$

El valor medio del momento magnético de la partícula vendrá dado por

$$\bar{\mu} = (\mu P_+ + (-\mu) P_-) = \mu \frac{e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}}{e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}} = \mu \tanh(\beta \mu B). \quad (2.18)$$

¹Esto supone que la partícula considerada es distinguible, suposición válida si dichas partículas constituyen un gas muy diluido o si están localizadas en sitios definidos en la red cristalina de un sólido.

Note que este resultado también puede ser obtenido a partir de

$$\bar{\mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z, \quad (2.19)$$

puesto que

$$\mu e^{\beta\mu B} - \mu e^{-\beta\mu B} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} Z.$$

El momento magnético por unidad de volumen del material (o magnetización) M vendrá dado por

$$M = N_0 \bar{\mu},$$

donde N_0 es el número de momentos magnéticos por unidad de volumen. Así, la susceptibilidad magnética χ , definida por

$$\chi \equiv \left(\frac{dM}{dB} \right)_{B=0},$$

viene dada para el sistema considerado por

$$\chi = \beta N_0 \mu^2.$$

Prosiguiendo con el cálculo de valores medios, de (2.14) se sigue que la energía media vendrá dada por

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} \quad (2.20)$$

donde la suma es sobre todos los estados accesibles del sistema independientemente de su energía, ya que en el ensemble canónico la distribución en energía de los sistemas constituyentes, abarca todas las energías posibles. Ahora bien, note que

$$\sum_n E_n e^{-\beta E_n} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_n e^{-\beta E_n} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} Z \quad (2.21)$$

y de aquí que

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \quad (2.22)$$

Aquí es importante señalar que, alternativamente, la distribución canónica (2.9) puede ser obtenida como la distribución mas probable sobre los estados accesibles al sistema que satisface el vínculo

$$\sum_r E_r P_r = \bar{E},$$

jugando β el papel del multiplicador de Lagrange asociado a dicho vínculo (se propone como ejercicio al final de este capítulo).

Como ya dijimos, la distribución canónica implica una distribución de los sistemas constituyentes del ensemble sobre todas las energías posibles. Esto nos lleva a considerar la desviación cuadrática media en la energía

$$\overline{(\Delta E)^2} \equiv \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2 - 2E\bar{E} + \bar{E}^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2,$$

que mide la dispersión de E en torno del promedio \bar{E} .

Tenemos

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right)^2 Z$$

y de aquí

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{Z^2} \left(-\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} + \bar{E}^2.$$

Se desprende entonces que

$$\overline{E^2} - \bar{E}^2 = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \quad (2.23)$$

donde hemos usado (2.22).

Suponga a continuación que un sistema arbitrario, confinado al interior de un volumen V , se encuentra en el estado φ_n con energía E_n . Suponga que una de las caras de dicho volumen se desplaza una distancia Δx y que aunque el valor de E_n cambia a $E_n + \Delta E_n$ debido a este cambio en V , no hay transiciones.² En este caso, la fuerza F_n que ejerce el sistema en el estado E_n sobre la pared que se desplazó satisface

$$F_n \Delta x = -\Delta E_n$$

que para $\Delta x \rightarrow 0$ da

$$p_n = -\frac{\partial E_n}{\partial V} \quad (2.24)$$

donde $p_n = \frac{F_n}{A}$ es la presión y $dV = A dx$. Si p_n es la presión ejercida por el sistema cuando se encuentra en el estado φ_n , la presión media \bar{p} ejercida por el sistema cuando este se encuentre en equilibrio térmico con un reservorio vendrá dada por

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \sum_n p_n P_n, \\ &= \sum_n \left(-\frac{\partial E_n}{\partial V} \right) P_n, \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n \left(-\frac{\partial E_n}{\partial V} \right) e^{-\beta E_n}, \end{aligned}$$

esto es,

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z. \quad (2.25)$$

De las expresiones (2.19), (2.22), (2.23) y (2.25), se desprende que todos los cálculos en el ensemble canónico se reducen en esencia a calcular la función de partición Z . El cálculo de Z requiere, a su vez, que se conozca el espectro de energías $\{E_n(N, V)\}$ de la ecuación de Schrödinger para los N cuerpos, lo que en general es imposible. Sin embargo, en algunos casos el hamiltoniano del sistema puede escribirse como una suma de términos *independientes* mas simples y las energías pueden ser entonces escritas como una suma, simplificándose el cálculo de la función de partición.

²El cambio en V deberá ser entonces *gradual* y al no ocurrir transiciones, el número de estados accesibles al sistema no cambiará.

2.3 Ejercicios

1. **Momento magnético promedio para partículas de espín 1.** Considere una partícula de espín s y momento magnético $\vec{\mu}$, bajo la acción de un campo magnético externo que define al eje z . La energía potencial de interacción viene dada por $H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B$ donde $\mu_z = m\mu$ con $m = -s, -s + 1, \dots, s$. Para el caso $s = 1$ y suponiendo a la partícula en equilibrio con un reservorio, caracterizado por un valor de β definido, encuentre el valor medio del momento magnético.
2. **La doble hélice del ADN.** Considere un sistema compuesto de N subsistemas espacialmente dispuestos sobre una línea recta, cada uno de los cuales tiene sólo dos estados accesibles con energías 0 y ϵ . El sistema considerado está en contacto térmico con un reservorio y se comporta en forma tal que si el subsistema (n) -ésimo se encuentra en el estado con energía ϵ y el subsistema $(n + 1)$ -ésimo en el estado con energía 0 , todos los subsistemas a la izquierda de subsistema (n) -ésimo se encuentran en el estado con energía ϵ y todos los subsistemas a la derecha del $(n + 1)$ -ésimo se encuentran en el estado con energía 0 .

- Muestre que la función de partición viene dada por

$$Z(N, V, \beta) = \frac{1 - e^{-\beta(N+1)\epsilon}}{1 - e^{-\beta\epsilon}}.$$

- Para $\beta\epsilon \gg 1$ encuentre el número promedio de subsistemas que tienen energía ϵ .

Este es un modelo muy simplificado del rompimiento de la molécula de ADN.

3. **La función de partición rotacional para trompos esféricos.** Considere un sistema constituido por N rotores rígidos con los tres momentos principales de inercia iguales a I , obligados a moverse en un plano. Suponiendo que el espectro de energías viene dado por $\epsilon_J = \frac{J^2}{2I}$ con $J = 0, 1, 2, \dots$ donde todos los niveles son doblemente degenerados excepto el nivel con $J = 0$ que es no degenerado, obtenga la función de partición rotacional en el ensemble canónico.
- 4*. **La distribución mas probable.** Sea $W(\{f_n\})$ el número de maneras diferentes de agrupar \mathcal{F} elementos distinguibles en una configuración particular $\{f_1, f_2, \dots\} = \{f_n\}$ con f_1 elementos en el subconjunto 1, f_2 elementos en el subconjunto 2, etc. y $\sum_n f_n = \mathcal{F}$, entonces

$$W(\{f_n\}) = \frac{\mathcal{F}!}{\prod_n f_n!}.$$

Aplicando el método de los multiplicadores de Lagrange, encuentre el conjunto $\{f_n^*\}$ que maximiza $\ln W$ sujeto a las condiciones

$$\sum_n E_n f_n = \mathcal{E}$$

y

$$\sum_n f_n = \mathcal{F}.$$

Haga uso de la aproximación de Stirling: $n! \cong \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}$, $n \gg 1$. La distribución canónica se obtiene identificando a f_j^* , la distribución mas probable, con el número de sistemas miembros del ensemble que se encuentran en el estado ϕ_j y de aquí que $P_j = f_j^*/\mathcal{F}$.

- 5*. **Momento magnético promedio: el caso general.** Considere una partícula confinada al interior de un volumen V , bajo la acción de un campo magnético externo \vec{B} que define al eje z . La energía de interacción ε de la partícula con el campo \vec{B} viene dada por

$$\varepsilon_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_{zm} B$$

donde

$$\mu_{zm} = -g\mu_B m$$

y m toma los valores $-J, -J+1, \dots, J-1, J$. Suponga a la partícula en equilibrio con un reservorio térmico caracterizado por β .

- La componente z del momento magnético promedio $\bar{\mu}_z$ de la partícula es por definición

$$\bar{\mu}_z = \frac{\sum_m \bar{\mu}_{zm} e^{-\beta \varepsilon_m}}{\sum_m e^{-\beta \varepsilon_m}}.$$

Muestre que $\bar{\mu}_z$ puede ser escrita como

$$\bar{\mu}_z = -\frac{\partial F}{\partial B},$$

donde F viene dado por

$$F \equiv -\frac{1}{\beta} \ln Z$$

y de aquí que

$$\bar{\mu}_z = g\mu_B J B_J(x),$$

con $x \equiv \beta g\mu_B B$ y donde $B_J(x)$ es la función de Brillouin definida por

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} x.$$

- La magnetización de un sistema compuesto por N partículas no interactuantes entre sí confinadas al interior de un volumen V viene dada por $M(B, T) = \frac{N}{V} \bar{\mu}_z$. Para $\beta g\mu_B B \ll 1$ (temperaturas altas) y usando

$$\begin{aligned} \coth x &\simeq \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + O(x^3), \\ B_J(x) &\simeq \frac{J+1}{3J} x + O(x^3) \end{aligned}$$

obtenga la susceptibilidad magnética $\chi \equiv \frac{\partial M(B, T)}{\partial B}$ del sistema.

Capítulo 3

El gas ideal clásico. Temperatura

En este capítulo utilizaremos la distribución canónica para describir sistemas de partículas no interactuantes en condiciones tales que dichas partículas puedan considerarse distinguibles (régimen clásico).

3.1 Temperatura y energía media

Para sistemas de muchas partículas en condiciones tales que: la longitud de onda de deBroglie de las partículas sea mucho menor que la distancia media entre las mismas y la interacción entre ellas sea despreciable, se tiene

$$T = \frac{pV}{N\kappa}, \quad (3.1)$$

expresión que se conoce como la ecuación de estado para el gas ideal clásico. En (3.1), T es la temperatura, p la presión, V el volumen, N el número de partículas y κ es la constante de Boltzmann que, en un sistema de unidades particular, toma el valor

$$\kappa = 1,38054 \cdot 10^{-16} \text{erg}/^\circ K.$$

Vamos a calcular a continuación la función de partición Z para el gas ideal clásico. El estado de un sistema de N partículas distinguibles, no interactuantes entre si, se especifica dando los estados por partícula. Así

$$Z = \sum_{i,j,\dots,l} e^{-\beta(\varepsilon_i^{(1)} + \varepsilon_j^{(2)} + \dots + \varepsilon_l^{(N)})} \quad (3.2)$$

donde $\varepsilon_k^{(n)}$ es la energía de la partícula n en el estado k . Obsérvese que puesto que las partículas son distinguibles, las situaciones $\varepsilon_i^{(1)} \varepsilon_j^{(2)}$ y $\varepsilon_j^{(2)} \varepsilon_i^{(1)}$ son claramente distintas y cada una contribuye a la suma de (3.2). Para partículas idénticas lo anterior no es cierto, como veremos más adelante.

Para partículas de la misma masa, la función de partición (3.2) se reduce a

$$Z = \sum_i e^{\beta\varepsilon_i^{(1)}} \sum_j e^{\beta\varepsilon_j^{(2)}} \dots \sum_l e^{\beta\varepsilon_l^{(N)}} = (Z_1)^N, \quad (3.3)$$

donde

$$Z_1 = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (3.4)$$

es la función de partición de una partícula. Por otro lado, para una partícula libre de masa m , las energía viene dada por

$$\varepsilon_i = \varepsilon(\vec{k}_i) = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}_i^2$$

donde $\vec{p}_i \equiv \hbar \vec{k}_i$ es el momentum de la partícula i con vector de onda \vec{k}_i . La suma en (3.4) va entonces sobre todos los valores posibles que puede tomar el vector de onda asociado a una partícula confinada a una región de volumen V . Bajo ciertas condiciones que examinaremos mas tarde, se puede aproximar la suma por una integral

$$\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = \sum_i e^{-\beta \varepsilon(\vec{k}_i)} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3 k e^{-\beta \varepsilon(\vec{k})}. \quad (3.5)$$

Así, usando

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (3.6)$$

de (3.5) se sigue que

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3 k e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \\ &= \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} \int_{-\infty}^{\infty} dp_y e^{-\beta \frac{p_y^2}{2m}} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\beta \frac{p_z^2}{2m}} \\ &= V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

Ahora bien,

$$\begin{aligned} \ln Z &= N \ln Z_1 \\ &= N \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.7)$$

y usando (2.25) se obtiene

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{N}{V\beta}. \quad (3.8)$$

Comparando el resultado anterior con (3.1), se desprende que

$$\frac{1}{\beta} = \kappa T. \quad (3.9)$$

Por lo tanto, podemos identificar a β^{-1} con la temperatura salvo por una constante multiplicativa.

De (2.22) obtenemos

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3N}{2\beta} = N\bar{\varepsilon} \quad (3.10)$$

donde hemos definido

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} \kappa T \quad (3.11)$$

como la energía media por partícula. Note que este es el mismo resultado que obtendríamos si apelamos al *Teorema de equipartición de la energía*, cada grado de libertad (tres en el caso considerado) contribuye con $\frac{1}{2}\kappa T$ a la energía total por partícula $\bar{\varepsilon}$.

Por definición, el calor específico a volumen constante viene dado por

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V, \quad (3.12)$$

y para el gas ideal monoatómico se tiene

$$C_V \equiv \frac{3}{2} N \kappa. \quad (3.13)$$

Sobre la aproximación (3.5). Una partícula libre de masa m , satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{x}) = \varepsilon \Psi(\vec{x}). \quad (3.14)$$

Si la partícula está confinada al interior de un volumen V , dicho confinamiento se representa imponiendo condiciones de frontera apropiadas para (3.14). Una manera adecuada de hacer esto consiste en imponer condiciones de frontera periódicas. Así, si el volumen es un cubo de lado $L = V^{\frac{1}{3}}$, exigimos que

$$\Psi(x, y, z + L) = \Psi(x, y, z); \quad \Psi(x, y + L, z) = \Psi(x, y, z); \quad \Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y, z) \quad (3.15)$$

La solución de (3.14) viene dada por

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}, \quad (3.16)$$

con

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2, \quad (3.17)$$

donde \vec{k} es por supuesto el vector de onda y $\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}|}$ es la longitud de onda de deBroglie. La condición de normalización escogida en (3.16) es

$$\int_V d^3x |\Psi(\vec{x})|^2 = 1. \quad (3.18)$$

De las condiciones de contorno (3.15) se desprende que

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1$$

y por lo tanto

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}. \quad (3.19)$$

Entonces en un espacio 3-dimensional con ejes ortogonales k_x, k_y, k_z (espacio k) los vectores de onda posibles son aquellos cuyas componentes a lo largo de los tres ejes están dadas por múltiplos enteros de $\frac{2\pi}{L}$. De (3.17) y (3.19) se sigue que el espectro de energías viene dado por

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (3.20)$$

donde hemos hecho $L = V^{1/3}$.

Note que para puntos en un espacio k bi-dimensional de la forma $(k_x, k_y) = (\frac{2\pi n_x}{L}, \frac{2\pi n_y}{L})$, el área por punto es $(\frac{2\pi}{L})^2$. En D dimensiones el volumen por punto es $(\frac{2\pi}{L})^D$.

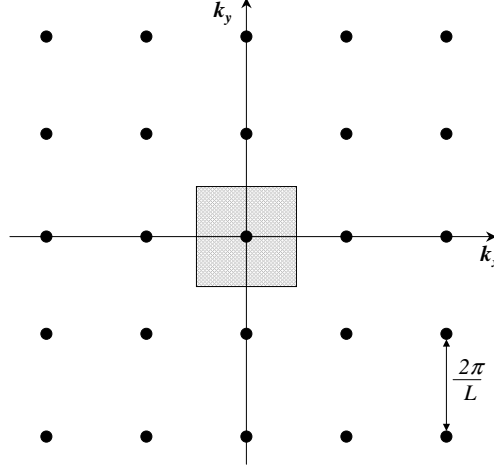


Figura 3.1: Los valores permitidos para el vector de onda \vec{k} en un espacio bidimensional son de la forma $k_x = \frac{2\pi n_x}{L}$, $k_y = \frac{2\pi n_y}{L}$. El área en el espacio de momentos por valor permitido de \vec{k} es en este caso $(\frac{2\pi}{L})^2$.

En muchos casos, es posible reemplazar la condición de cuantización (3.19) por el número de valores posibles de \vec{k} que están contenidos en una región del espacio k que es grande en la escala de $\frac{2\pi}{L}$ y que por lo tanto contiene un gran número de valores posibles. Así, el número de vectores de onda posibles se puede obtener como el volumen de espacio k contenido en la región dividido entre el volumen de espacio k por punto. En la región de volumen Ω habrá

$$\frac{\Omega}{(\frac{2\pi}{L})^3} = \frac{\Omega V}{(2\pi)^3}$$

valores posibles de \vec{k} , o lo que es equivalente, el volumen de espacio k por valor posible de \vec{k} es $\Delta\vec{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}$ ¹. De aquí que podamos escribir

$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) \Delta\vec{k} \quad (3.21)$$

y en el límite $\Delta\vec{k} \rightarrow 0$ ($V \rightarrow \infty$), la suma del miembro derecho de (3.21) se aproxima a una integral $\int d^3k f(\vec{k})$ siempre y cuando $f(\vec{k})$ no varíe apreciablemente sobre distancias en el espacio k del orden de $\frac{2\pi}{L}$ (Si f no satisface esta condición, se dice que hay condensación de Bose-Einstein). Así

$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3k f(\vec{k}). \quad (3.22)$$

¹ Note que en un volumen $\Omega = 4\pi k^2 dk$ del espacio k , habrá $\frac{4\pi k^2 V}{(2\pi)^3} dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$ valores posibles de \vec{k} .

3.2 Fluctuaciones de la energía

El ensemble canónico contiene sistemas de todas las energías posibles, pero como veremos a continuación la gran mayoría de ellos tienen la misma energía que se corresponde con la energía media. De (2.23)

$$\begin{aligned}\overline{E^2} - \bar{E}^2 &= -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V \frac{\partial T}{\partial \beta} = \kappa T^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V \\ &= \kappa T^2 C_V\end{aligned}\quad (3.23)$$

donde hemos usado (3.12). Así las fluctuaciones de la energía de cualquier sistema están relacionadas en general a su capacidad calórica a volumen constante.

En el caso particular de un gas ideal monoatómico de N moléculas

$$\overline{E^2} - \bar{E}^2 = \frac{3}{2} N \kappa^2 T^2 \quad (3.24)$$

donde hemos usado (3.13). La desviación cuadrática media se puede comparar a la energía media

$$\frac{\sqrt{\overline{E^2} - \bar{E}^2}}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{\frac{3}{2} N \kappa^2 T^2}}{\frac{3}{2} N \kappa T} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0. \quad (3.25)$$

Se desprende, de lo anterior, que casi todos los sistemas tienen la energía \bar{E} para $N \rightarrow \infty$. Esto es así, en general, para sistemas distintos al gas ideal y sugiere una posible equivalencia entre los ensembles microcanónico y canónico.

Capítulo 4

El oscilador armónico

El oscilador armónico es un sistema muy sencillo cuyo estudio es esencial desde el punto de vista físico. Un gran número de sistemas vienen descritos (al menos aproximadamente) por las ecuaciones del oscilador armónico, ya que, siempre que estemos interesados en el comportamiento de dichos sistemas en un entorno de la posición de equilibrio estable, las ecuaciones que los describen en el límite de pequeñas oscilaciones se corresponden con las del oscilador armónico. Vibraciones moleculares y modos vibracionales de las estructuras cristalinas son solo algunos ejemplos de estos sistemas.

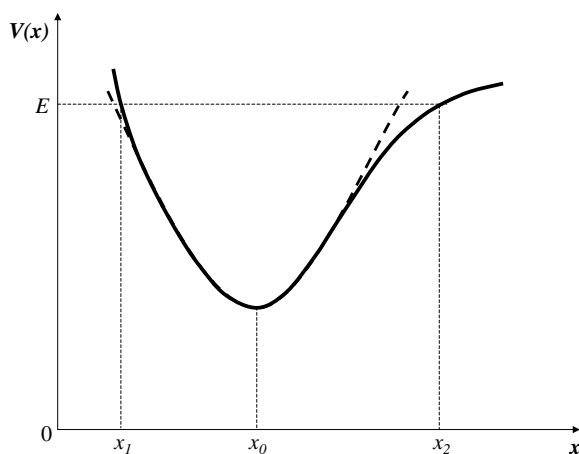


Figura 4.1: Todo potencial $V(x)$ en un entorno del mínimo puede ser aproximado por un potencial parabólico (línea segmentada). Clásicamente una partícula de energía E oscilará entre x_1 y x_2 .

4.1 Un oscilador armónico en equilibrio térmico

De acuerdo a la mecánica cuántica, los niveles de energía de un oscilador armónico simple unidimensional están dados por

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (4.1)$$

donde $n = 0, 1, 2, \dots$ y ω es la frecuencia natural de oscilación del oscilador. Estos niveles son no degenerados, a cada autovalor ε_n le corresponde uno y solo un autoestado ϕ_n .

Ahora bien, un oscilador armónico en equilibrio con un reservorio térmico a temperatura T , no se encuentra en un estado puro ϕ_n . De hecho, la única descripción que admite un oscilador bajo tales condiciones es la provista por la mecánica estadística, esto es, en términos de probabilidades. Así, la probabilidad P_n de que el oscilador se encuentre en el estado ϕ_n , si está en equilibrio térmico con otro sistema a temperatura T , vendrá dada por

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_n}, \quad (4.2)$$

donde

$$Z = \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n},$$

con

$$\beta = \frac{1}{\kappa T}.$$

La energía media del oscilador se obtiene de

$$\bar{\varepsilon} = \sum_n \varepsilon_n P_n = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad (4.3)$$

donde la función de partición Z viene dada por

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta[(n+\frac{1}{2})\hbar\omega]}. \quad (4.4)$$

Con la sustitución:

$$x = e^{-\beta\hbar\omega}$$

obtenemos

$$Z = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} x^n.$$

Ahora bien, $\sum_{n=0}^{\infty} x^n$, es una serie geométrica infinita cuyo resultado es $(1-x)^{-1}$, por lo tanto

$$Z = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-1}. \quad (4.5)$$

y de (4.3) se obtiene

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right). \quad (4.6)$$

A n en la ecuación (4.1) se le suele denominar número de excitaciones elementales. Así, comparando las ecs.(4.1) y (4.6), definimos el número medio de excitaciones elementales

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (4.7)$$

Para $\beta\hbar\omega \ll 1$ (temperaturas altas) podemos desarrollar la exponencial en serie de Taylor y obtenemos

$$\bar{\varepsilon} \approx \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega} \right) \beta^{-1} = \kappa T. \quad (4.8)$$

En una descripción clásica, el estado de un sistema viene determinado mediante la especificación de un punto en el espacio de fases $2R$ -dimensional $\{q_1, q_2, \dots, q_R, p_1, p_2, \dots, p_R\}$ donde R es el número de grados de libertad. Clásicamente, la energía de un oscilador armónico unidimensional viene dada por

$$\varepsilon_{clas.} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \quad (4.9)$$

donde el momentum p toma valores sobre un continuo desde $-\infty$ hasta ∞ y q es la posición. Si en vez de (4.1) utilizamos (4.9), se tendrá¹

$$Z = \sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} \rightarrow Z_{clas.} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dq \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta\varepsilon_{clas.}} = (\beta\hbar\omega)^{-1}. \quad (4.10)$$

Note que la integración va extendida a todo el espacio de fases. La energía promedio de un oscilador en contacto térmico con un reservorio, en la descripción clásica, viene dada entonces por

$$\bar{\varepsilon}_{clas.} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_{clas.} = \kappa T. \quad (4.11)$$

Así, un oscilador armónico en equilibrio con un reservorio térmico tiene, tanto en la descripción cuántica como en la clásica, una energía promedio κT siempre que $\hbar\omega \ll \kappa T$ (temperaturas altas) como se desprende de (4.8) y (4.11). A bajas temperaturas, $\hbar\omega \gg \kappa T$, la naturaleza discreta del espectro de energías se hace importante y las descripciones cuántica y clásica no coinciden (véase Fig(4.2)).

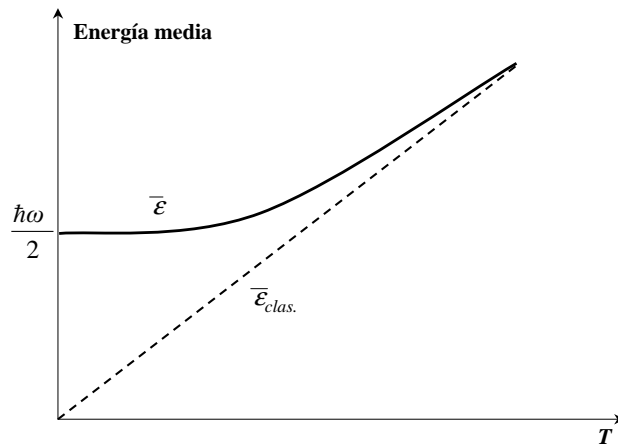


Figura 4.2: La energía media de un oscilador mecánico-cuántico (línea continua) y la de un oscilador clásico (línea segmentada) en función de la temperatura.

¹El factor h^{-1} donde h es la constante de Plank hace que Z sea adimensional y asegura consistencia con el “limite clásico” $\hbar \rightarrow 0$ de Ec.(4.5).

4.2 El modelo de Einstein para los sólidos

Para un sólido a temperatura ambiente o mayor, $c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V$ es aproximadamente igual a $3N\kappa$, con N igual al número de átomos en el sólido (expresión empírica, denominada comúnmente como la ley de Dulong y Petit). A bajas temperaturas se observa que $\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$ tiende a cero para $T \rightarrow 0$. Este comportamiento fue reproducido por Einstein en 1908, suponiendo que los N átomos del sólido se comportaban como osciladores armónicos cuánticos 3-dimensionales independientes, todos ellos con la misma frecuencia característica ω .

Los estados de un oscilador armónico 3-dimensional en Mecánica Cuántica tienen energías dadas por

$$\varepsilon_{\vec{n}} = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega, \quad (4.12)$$

donde n_x, n_y y n_z son todos enteros positivos. De aquí que, la función de partición para el oscilador en equilibrio con un reservorio térmico venga dada por

$$Z = \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\beta[(n_x+n_y+n_z)\hbar\omega]} e^{-\frac{3\beta\hbar\omega}{2}}, \quad (4.13)$$

esto es,

$$Z = \left(\sum_n e^{-\beta\hbar\omega n}\right)^3 e^{-\frac{3\beta\hbar\omega}{2}}.$$

Siguiendo el procedimiento que nos condujo a (4.5) obtenemos

$$Z = e^{-\frac{3\beta\hbar\omega}{2}} (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-3}. \quad (4.14)$$

Así, la energía media resulta ser tres veces la de un oscilador armónico unidimensional

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3\hbar\omega}{2} + 3\hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right). \quad (4.15)$$

Se sigue que la energía media \bar{E} de N osciladores *independientes* esta dada por

$$\bar{E} = N\bar{\varepsilon} = \frac{3N\hbar\omega}{2} + 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right), \quad (4.16)$$

y por lo tanto

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} &= \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \left[-3N (\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \right] \left[-\frac{\kappa}{(\kappa T)^2} \right] \\ &= 3N\kappa (\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Así para $\beta\hbar\omega \ll 1$ ($\frac{\hbar\omega}{\kappa T} \ll 1$ temperaturas altas)

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \longrightarrow 3N\kappa (\beta\hbar\omega)^2 \frac{(1 + \beta\hbar\omega + \dots)}{(\beta\hbar\omega + \dots)^2} \approx 3N\kappa \quad (4.18)$$

y para $\beta\hbar\omega \gg 1$ ($\frac{\hbar\omega}{\kappa T} \gg 1$, temperaturas bajas)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} &\longrightarrow 3N\kappa(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \\ &= 3N\kappa(\beta\hbar\omega)^2 e^{-\beta\hbar\omega} \xrightarrow{\beta\hbar\omega \rightarrow \infty} 0. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Los resultados (4.18) y (4.19) están en acuerdo cualitativo con el experimento. Sin embargo, experimentalmente c_V se aproxima a cero mas lentamente que lo predicho por (4.19). De hecho $c_V \approx T^3$ a temperaturas bajas y (4.19) no tiene por lo tanto la dependencia con T requerida.

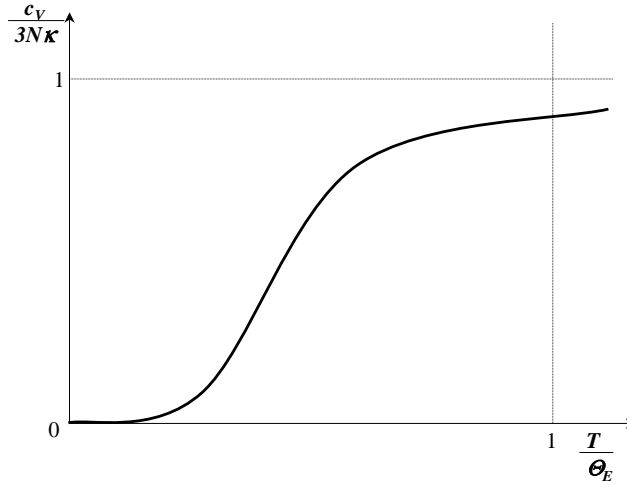


Figura 4.3: Dependencia con la temperatura de c_V de acuerdo al modelo de Einstein. Se ha definido $\Theta_E \equiv \frac{\hbar\omega}{\kappa}$.

En realidad, la suposición de considerar al sólido como un conjunto de N osciladores independientes con la misma frecuencia característica no es buena, ya que los átomos en un sólido están fuertemente acoplados, existiendo modos en los que varios grupos de átomos oscilan en fase a la misma frecuencia. Más adelante consideraremos, después de introducir el ensemble gran canónico, el modelo de Debye que a pesar de su simplicidad proporciona resultados muy buenos.

4.3 Ejercicios

1. ¿Que fracción de N osciladores armónicos simples e independientes están en su estado base si $\hbar\omega/\kappa T = 0.1$?.
2. Los estados de un oscilador armónico tridimensional se enumeran con los números cuántico n_x, n_y, n_z (enteros) y las energías correspondientes están dadas por

$$\left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega$$

¿Cual es el cociente entre la probabilidad de encontrar al sistema con energía $\frac{7}{2}\hbar\omega$ y la probabilidad de encontrarlo en el estado fundamental? Note que hay seis estados con energía $\frac{7}{2}\hbar\omega$.

3. Clásicamente, la energía de un oscilador armónico unidimensional viene dada por:

$$\epsilon_{clas.} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2q^2$$

donde q es la posición y p toma valores sobre un continuo desde $-\infty$ hasta $+\infty$. Calcule la función de partición clásica $Z_{clas.}$ dada por

$$Z_{clas.} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-\beta\epsilon_{clas.}}$$

y demuestre que $Z_{clas.}$ se corresponde con el "límite clásico" $\hbar \rightarrow 0$ de

$$Z = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-1}.$$

4. Consideremos un rotor rígido en contacto térmico con un reservorio.

(a) Clásicamente, la energía de un rotor rígido viene dada por:

$$\epsilon_{clas.} = \frac{1}{2I}(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\phi^2)$$

donde I es el momento de inercia y $\theta, \phi, p_\theta, p_\phi$ son las coordenadas y momentos generalizados. Calcule la función de partición clásica $Z_{clas.}$ dada por

$$Z_{clas.} = \frac{1}{h^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi e^{-\beta\epsilon_{clas.}}$$

(b) En Mecánica Cuántica, el espectro de energías del rotor rígido es discreto y viene dado por

$$\epsilon_j = \frac{\hbar^2}{2I}j(j+1), \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

donde cada nivel es $(2j+1)$ veces degenerado. Obtenga la función de partición Z y muestre que altas temperaturas $(\frac{\hbar^2}{2I}\beta \ll 1)$ Z coincide con $Z_{clas.}$.

(c) Encuentre la capacidad calórica rotacional a volumen constante a bajas temperaturas $(\frac{\hbar^2}{2I}\beta \gg 1)$ y a altas temperaturas $(\frac{\hbar^2}{2I}\beta \ll 1)$. Ayuda: En el caso $\frac{\hbar^2}{2I}\beta \ll 1$ la función de partición puede ser evaluada transformando la suma en una integral con $x \equiv n(n+1)$.

Capítulo 5

Sistemas independientes

En este capítulo consideraremos en primer lugar, el caso de dos sistemas \mathcal{S}_1 y \mathcal{S}_2 débilmente interactuantes, tales que dicha interacción se pueda despreciar. Siendo entonces \mathcal{S}_1 y \mathcal{S}_2 esencialmente independientes, ¿cual es la función de partición Z del sistema $\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2$? De igual manera, si consideramos sistemas de partículas que, además de los grados de libertad asociados a la traslación, tengan otros grados de libertad (rotación en torno del centro de masas, vibraciones, espín, etc.), ¿que relación existe entre la función de partición total y las funciones de partición asociadas a los diferentes grados de libertad?.

5.1 Grados de libertad independientes y la función de partición

Suponga que el operador energía H de un sistema puede escribirse como la suma de hamiltonianos individuales

$$H = \sum_{n=1}^N H_n, \quad (5.1)$$

que involucran grados de libertad independientes: cada H_n actúa solamente sobre el espacio de estados $\mathcal{F}^{(n)}$ correspondiente. Entonces, las soluciones a la ecuación de Schrodinger

$$H\Psi = E\Psi \quad (5.2)$$

viven en el espacio de estados \mathcal{F} producto tensorial de los espacios $\mathcal{F}^{(1)}, \mathcal{F}^{(2)}, \dots, \mathcal{F}^{(N)}$, esto es,

$$\Psi = \phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} \dots \phi_l^{(N)}, \quad (5.3)$$

donde

$$H_n \phi_i^{(n)} = \varepsilon_i^{(n)} \phi_i^{(n)} \quad (5.4)$$

y por lo tanto

$$E_{\{i,j,\dots,l\}} = \varepsilon_i^{(1)} + \varepsilon_j^{(2)} + \dots + \varepsilon_l^{(N)}, \quad (5.5)$$

Se sigue entonces que la función de partición del sistema viene en este caso dada por

$$Z = \sum_{i,j,\dots,l} e^{-\beta E_{\{i,j,\dots,l\}}} = \sum_{i,j,\dots,l} e^{-\beta [\varepsilon_i^{(1)} + \varepsilon_j^{(2)} + \dots + \varepsilon_l^{(N)}]}, \quad (5.6)$$

esto es,

$$Z = \left(\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^{(1)}} \right) \left(\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j^{(2)}} \right) \cdots \left(\sum_l e^{-\beta \varepsilon_l^{(N)}} \right), \quad (5.7)$$

de donde se desprende que

$$Z = z_1 \cdot z_2 \cdots z_N. \quad (5.8)$$

Así, la función de partición es un producto de factores z_n , $n = 1, 2, \dots, N$, donde z_n es la función de partición asociada a los grados de libertad etiquetados con n . En el caso particular en el que

$$H_1 = H_2 = \cdots = H_N \quad (5.9)$$

se tendrá

$$Z = (z_1)^N. \quad (5.10)$$

Consideremos a continuación algunos ejemplos:

1. En el capítulo anterior vimos que la función de partición de un oscilador armónico 3-dimensional, isótropo, venía dada por

$$Z = e^{-\frac{3\beta h\omega}{2}} (1 - e^{-\beta h\omega})^{-3} = (Z_{1d})^3$$

donde Z_{1d} es la función de partición del oscilador armónico unidimensional (4.5).

2. Para un sistema de N partículas, libres, no interactuantes entre sí y con la misma masa,

$$Z = \left[V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^N,$$

donde $z_1 \equiv V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}}$ es la función de partición asociada a una partícula.

3. N especies químicas en estado gaseoso, a densidades y temperatura tales que las interacciones entre las moléculas puedan despreciarse. Entonces, $Z = z_1 \cdot z_2 \cdots z_N$, donde z_n la función de partición de la especie química n . Así, de

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z$$

se desprende que

$$\bar{p} = \bar{p}_1 + \bar{p}_2 + \cdots + \bar{p}_N,$$

donde

$$\bar{p}_n = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln z_n.$$

Así, la presión total es la suma de las presiones parciales ejercidas por cada especie química, comportamiento que se conoce comúnmente como la ley de Dalton.

4. Un sistema constituido por N partículas, cada una con momento magnético $\vec{\mu}_i$, bajo la acción de un campo magnético externo \vec{B} que define al eje z . Suponga al sistema a una temperatura T y con una densidad tal que, la interacción mutua entre las partículas se pueda ignorar y que las mismas puedan considerarse distinguibles. Bajo estas condiciones, el hamiltoniano H viene dado por

$$H \cong \sum_{i=1}^N \left(H_i^{CM} + H_i^{int.} - \mu B m_i \right)$$

donde H_i^{CM} es la energía asociada a la traslación del centro de masas de la partícula i , $H_i^{int.}$ es la energía asociada a los grados de libertad internos diferentes a los de espín (vibraciones, rotaciones, etc.) y $-\mu B m_i$ es la energía de interacción del momento magnético permanente con el campo magnético externo. De (4.4) se desprende que

$$Z = z_{CM}^N \cdot z_{int}^N \cdot z_{MAG}^N$$

donde z_{CM} , z_{int} y z_{MAG} son las funciones de partición de *una partícula*

$$z_{CM} = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}},$$

$$z_{MAG} = \sum_{m=-J}^J e^{\beta \mu B m}$$

y

$$z_{int} = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^{int}}$$

con ε_i^{int} los niveles de energía internos de la partícula (rotacionales y vibracionales).

La presión \bar{p} ejercida por el gas viene dada por

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z$$

obteniéndose

$$\bar{p} = N \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln z_{CM}.$$

Los detalles de la estructura interna de la partícula y sus propiedades magnéticas son, como hubiésemos podido anticipar, innecesarios para determinar la presión.

Para hallar la magnetización M (momento magnético promedio por unidad de volumen) utilizamos

$$M = \frac{1}{V} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z$$

obteniéndose

$$M = \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial B} \ln z_{MAG}.$$

De nuevo, no es necesario conocer absolutamente nada sobre los otros grados de libertad para calcular las propiedades magnéticas del material.

Paramagnetismo. Para el caso $J = 1$, partiendo de las expresiones obtenidas anteriormente para z_{MAG} y M se obtiene

$$M = \mu \frac{N}{V} \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + 1 + e^{-x}},$$

donde $x \equiv \frac{\mu B}{\kappa T}$. En el régimen $\left(\frac{\mu B}{\kappa T}\right) \ll 1$ se obtiene

$$\frac{M}{B} \cong \frac{2N}{3V} \frac{\mu^2}{\kappa T}. \quad (5.11)$$

Hacia finales del siglo pasado, Marie Curie midió la magnetización del oxígeno gaseoso (el momentum angular de O_2 es \hbar) en función de la temperatura, encontrando

$$\frac{M}{B} = \frac{C}{T},$$

expresión que se conoce como la ley de Curie y que concuerda con el resultado obtenido en (5.11). A partir de la deducción anterior se desprende que la ley de Curie vale si:

- las partículas del sistema poseen momentos magnéticos permanentes y
- la interacción entre esos momentos magnéticos es lo suficientemente débil como para que pueda despreciarse.

Cuando estas condiciones se cumplen se dice que el material es paramagnético.

5.2 Ejercicios

1. **Un sistema de dos espines interactuantes.** Considérese el caso de un sistema de dos partículas de espín $\frac{1}{2}$ y energía total

$$-Jm_1m_2 - H(m_1 + m_2),$$

donde $m_i = \pm 1$ con $i = 1, 2$, en contacto térmico con un reservorio.

- (a) ¿Cuál es la probabilidad de que la partícula 1 tenga espín "hacia arriba" ($m_1 = 1$)?.
¿Cuál es la probabilidad de que la partícula 2 tenga espín "hacia arriba" ($m_2 = 1$)?.
¿Cuál es la probabilidad de que ambas partículas tengan su espín hacia arriba?.
- (b) Dos eventos son estadísticamente independientes si la probabilidad de ocurrencia de ambos es igual al producto de las probabilidades de que ocurran cada uno independientemente del otro. ¿Son los eventos orientación del espín de las partículas estadísticamente independientes?.

2. **Interacción e independencia estadística.** Considere un sistema \mathcal{S} constituido por dos subsistemas \mathcal{S}_1 y \mathcal{S}_2 y suponga que s_1 y s_2 etiquetan los estados de \mathcal{S}_1 y \mathcal{S}_2 respectivamente. Sea E_s la energía total de \mathcal{S}

$$E_s = E_{s_1}^1 + E_{s_2}^2 + E_{s_1, s_2}^{int.}$$

donde $E_{s_1, s_2}^{int.}$ es la energía de interacción entre \mathcal{S}_1 y \mathcal{S}_2 . El sistema \mathcal{S} está en contacto térmico con un reservorio caracterizado por un β dado.

- (a) ¿Son \mathcal{S}_1 y \mathcal{S}_2 estadísticamente independientes?, o lo que es equivalente, ¿puede factorizarse la función de partición asociada a \mathcal{S} como el producto de dos factores, cada uno dependiente solo de \mathcal{S}_1 o \mathcal{S}_2 ? ¿En que caso son \mathcal{S}_1 y \mathcal{S}_2 estadísticamente independientes?.
- (b) Muestre que si A_1 solo depende del estado en el que se encuentre \mathcal{S}_1 , esto es, $A_1 = A_1(s_1)$, entonces el valor medio de A_1 puede ser calculado a partir de

$$\bar{A}_1 = \sum_{s_1} A_1(s_1) P_{s_1}^{effect.}$$

donde

$$P_{s_1}^{effect.} \equiv e^{-\beta E_{s_1}^{effect.}} / \sum_{s_1} e^{-\beta E_{s_1}^{effect.}},$$

$$E_{s_1}^{effect.} \equiv E_{s_1}^1 - \beta^{-1} \ln \langle e^{-\beta E_{s_1, s_2}^{int.}} \rangle_2$$

y

$$\langle e^{-\beta E_{s_1, s_2}^{int.}} \rangle_2 \equiv \sum_{s_2} e^{-\beta E_{s_1, s_2}^{int.}} \left(e^{-\beta E_{s_2}^2} / \sum_{s_2} e^{-\beta E_{s_2}^2} \right).$$

Capítulo 6

La densidad de estados*

Se dice que $\Omega(E)$ es la densidad de estados, si

$$Z = \int dE \Omega(E) e^{-E/\kappa T} \quad (6.1)$$

donde es claro que $\Omega(E)dE$ es el número de estados con energías comprendidas entre E y $E + dE$. Así la probabilidad de encontrar al sistema con una energía E en un entorno dE de E viene dada por

$$P(E)dE = \frac{1}{Z} \Omega(E) e^{-E/\kappa T} dE. \quad (6.2)$$

Note que la densidad de estados $\Omega(E)$ puede ser escrita como

$$\Omega(E) = \sum_n \delta(E - E_n), \quad (6.3)$$

donde la suma es sobre todos los estados y δ es la distribución delta de Dirac, definida por

$$\int_I dx \delta(x - a) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \in I \\ 0 & \text{si } x \notin I \end{cases}$$

Así, integrando (6.3) en un intervalo dado de energías, se obtiene el número de estados cuyas energías están comprendidas en dicho intervalo ya que

$$\int_{E-\frac{1}{2}\delta E}^{E+\frac{1}{2}\delta E} dE' \delta(E' - E_n) = \begin{cases} 1 & \text{si } E - \frac{1}{2}\delta E < E_n < E + \frac{1}{2}\delta E \\ 0 & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (6.4)$$

Por otro lado, si sustituimos (6.3) en (6.1) obtendremos la función de partición del ensemble canónico en la forma dada por (2.10).

Ahora bien

$$\delta(E - E_n) = e^{\beta(E - E_n)} \delta(E - E_n), \quad (6.5)$$

$$= \frac{1}{2\pi} e^{\beta(E - E_n)} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta' e^{i\beta'(E - E_n)}, \quad (6.6)$$

donde hemos usado

$$f(x) \delta(x - a) = f(a) \delta(x - a)$$

y

$$2\pi\delta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega x}.$$

En (6.5), β es una constante positiva arbitraria sin ninguna correspondencia *a priori* con $(\kappa T)^{-1}$.

Sean \bar{E} la energía promedio y $\bar{\Omega}(\bar{E})$ el número de estados con energías comprendidas entre $\bar{E} - \frac{1}{2}\delta E$ y $\bar{E} + \frac{1}{2}\delta E$. Es claro, $\bar{\Omega}(\bar{E})$ vendrá dado por

$$\bar{\Omega}(\bar{E}) = \int_{\bar{E} - \frac{1}{2}\delta E}^{\bar{E} + \frac{1}{2}\delta E} dE' \Omega(E'), \quad (6.7)$$

donde δE es en cierto modo arbitrario y dependerá de la partición que hallamos escogido para E . Así, a partir de (6.3), (6.6) y (6.7) tendremos

$$\bar{\Omega}(\bar{E}) = \int_{\bar{E} - \frac{1}{2}\delta E}^{\bar{E} + \frac{1}{2}\delta E} dE' \left[\sum_n \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta' e^{(\beta+i\beta')(E'-E_n)} \right) \right], \quad (6.8)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{\bar{E} - \frac{1}{2}\delta E}^{\bar{E} + \frac{1}{2}\delta E} dE' \left[\int_{-\infty}^{\infty} d\beta' e^{(\beta+i\beta')E'} \left(\sum_n e^{-(\beta+i\beta')E_n} \right) \right], \quad (6.9)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{\bar{E} - \frac{1}{2}\delta E}^{\bar{E} + \frac{1}{2}\delta E} dE' \left[\int_{-\infty}^{\infty} d\beta' e^{(\beta+i\beta')E'} Z(\beta+i\beta') \right], \quad (6.10)$$

donde se ha definido

$$Z(\beta+i\beta') \equiv \sum_n e^{-(\beta+i\beta')E_n}. \quad (6.11)$$

Note que no se ha hecho aproximación alguna y que $\bar{\Omega}(\bar{E})$ dado por (6.10) es por lo tanto exacto.

Vamos a continuación a evaluar (6.10) usando el método de la fase estacionaria. El integrando en (6.10) es apreciable solo para $\beta' \simeq 0$, ya que es una función oscilante de la variable β' . Expandiendo en torno de $\beta' = 0$ se obtiene

$$\ln \left[e^{(\beta+i\beta')E'} Z(\beta+i\beta') \right] = (\beta+i\beta')E' + \ln Z(\beta+i\beta') \quad (6.12)$$

$$\simeq (\beta+i\beta')E' + \ln Z(\beta) + i\beta' \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta'} \right)_{\beta'=0} + \frac{1}{2!} (i\beta')^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta'^2} \right)_{\beta'=0} + \dots \quad (6.13)$$

$$= \beta E' + \ln Z(\beta) + i(E' + B_1)\beta' - \frac{1}{2} B_2 (\beta')^2 + \dots \quad (6.14)$$

donde

$$B_k \equiv \left(\frac{\partial^k \ln Z}{\partial \beta'^k} \right)_{\beta'=0} \quad (6.15)$$

y por lo tanto

$$e^{(\beta+i\beta')E'} Z(\beta+i\beta') \simeq e^{\beta E'} Z(\beta) e^{-\frac{1}{2}B_2(\beta')^2} e^{i(E'+B_1)\beta'}. \quad (6.16)$$

A continuación, fijaremos el parámetro β para mejorar la aproximación. Puesto que el integrando en (6.10) es una función oscilante de β' , la contribución importante proviene de la región donde la oscilación es “lenta”, esto es, donde

$$\frac{\partial}{\partial \beta'} \left[e^{(\beta+i\beta')E'} Z(\beta+i\beta') \right] = 0. \quad (6.17)$$

Como se desprende de (6.14) y (6.17), si $\beta' = 0$ entonces β deberá tomar valores tales que

$$E' + B_1 = 0 \quad (6.18)$$

y de (6.15) y (6.18) se sigue que

$$E' + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = 0. \quad (6.19)$$

Usando la condición (6.19) el valor de β puede ser fijado de forma tal que el máximo de (6.16) ocurra en \bar{E} y por lo tanto

$$e^{(\beta+i\beta')E'} Z(\beta+i\beta') \simeq e^{\beta \bar{E}} Z(\beta) e^{-\frac{1}{2}B_2\beta'^2}, \quad (6.20)$$

donde ahora identificamos β con $(\kappa T)^{-1}$ como se sigue de (2.22) y (6.19).

De (6.10) y (6.20) se desprende que

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}(\bar{E}) &\simeq \frac{1}{2\pi} \int_{\bar{E}-\frac{1}{2}\delta E}^{\bar{E}+\frac{1}{2}\delta E} dE' \int_{-\infty}^{\infty} d\beta' e^{\beta \bar{E}} Z(\beta) e^{-\frac{1}{2}B_2\beta'^2} \\ &= Z(\beta) e^{\beta \bar{E}} \frac{\delta E}{\sqrt{2\pi B_2}}. \end{aligned} \quad (6.21)$$

Para que (6.16) tenga un máximo muy pronunciado, se deberá cumplir que $B_2 \gg 1$ y por lo tanto

$$\ln \bar{\Omega}(\bar{E}) = \ln Z + \beta \bar{E} + \ln \frac{\delta E}{\sqrt{2\pi B_2}} \quad (6.22)$$

$$\simeq \ln Z + \beta \bar{E}. \quad (6.23)$$

Este último resultado implica que

$$Z \simeq \bar{\Omega}(\bar{E}) e^{-\beta \bar{E}}, \quad (6.24)$$

y llegamos entonces a la conclusión de que la contribución mas importante a la suma en (6.1) proviene del término correspondiente a la energía promedio \bar{E} . Por otro lado, es claro que el valor fijado para δE en (6.7) es irrelevante ya que su contribución en (6.22) es despreciable frente a los otros términos.

En general, el procedimiento a seguir para obtener la densidad de estados consiste en calcular Z y luego utilizar (6.1) para deducir la distribución $\Omega(E)$ correspondiente. Veamos a continuación un par de ejemplos.

$\Omega(E)$ **para el gas ideal clásico.** Considere un sistema de N partículas distinguibles, no interactuantes y confinadas al interior de un volumen V . Utilizando la función de partición

$$Z = V^N \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}N},$$

obtenida anteriormente, se tiene

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left[\left(\frac{h^2}{2\pi m} \right)^{\frac{3}{2}N} \frac{\Omega(E)}{V^N} \right] e^{-\beta E} dE = \left(\frac{1}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}N}.$$

Por otra parte

$$\int_0^{\infty} \frac{t^n e^{-\alpha t}}{n!} dt = \frac{1}{\alpha^{n+1}},$$

desprendiéndose que

$$\left(\frac{h^2}{2\pi m} \right)^{\frac{3}{2}N} \frac{\Omega(E)}{V^N} = \Theta(E) \frac{E^{(\frac{3}{2}N-1)}}{(\frac{3}{2}N-1)!},$$

donde Θ es la distribución de Heaviside, definida por

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \Omega(x) f(x) = \int_0^{\infty} dx f(x).$$

A continuación, usando la aproximación de Stirling

$$n! \cong \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}, \quad n \gg 1,$$

se tiene entonces que

$$\Omega(E) \cong \Theta(E) \frac{\frac{2}{3} e^{\frac{3N}{2}}}{\sqrt{3\pi N}} \left(\frac{E}{N \varepsilon_0} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{1}{\varepsilon_0},$$

donde

$$\varepsilon_0 \equiv \frac{h^2}{2mV^{\frac{2}{3}}}$$

es la escala natural del espectro de energías de una partícula libre confinada al interior de un volumen V (véase (3.20)).

$\Omega(E)$ **para un sistema de N osciladores en equilibrio térmico en el régimen clásico.**

Considere N osciladores armónicos independientes en equilibrio con un reservorio térmico. De acuerdo a las ecuaciones (4.5) y (5.10), la función de partición correspondiente viene dada por

$$Z = e^{-\frac{x}{2}N} (1 - e^{-x})^{-N},$$

donde $x \equiv \beta \hbar \omega$. En el límite clásico ($\hbar \rightarrow 0$) se tiene

$$Z \xrightarrow{\hbar \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\beta \hbar \omega} \right)^N,$$

y de (6.1) se desprende que la densidad de estados viene dada por

$$\Omega(E) = \Theta(E) \frac{E^{N-1}}{(N-1)!} \left(\frac{1}{\hbar\omega} \right)^N,$$

de donde, usando la aproximación de Stirling, se sigue que

$$\Omega(E) = \Theta(E) \left(\frac{E}{N} \frac{1}{\hbar\omega} \right)^N e^N (\sqrt{2\pi N})^{-1}.$$

En general, para sistemas constituidos por subsistemas independientes y distinguibles, se tiene

$$\Omega(E) = C_N e^{\alpha N \ln \left(\frac{E}{N} \frac{1}{\varepsilon_0} \right)}, \quad (6.25)$$

donde α es un número del orden de la unidad y ε_0 es una energía del orden de la escala natural de energías del espectro mecánico cuántico de los constituyentes del sistema. Hemos mostrado que para el caso de N partículas distinguibles no interactuantes $\alpha = \frac{3}{2}$ y $\varepsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2mV^{\frac{2}{3}}}$, mientras que para N osciladores independientes $\alpha = 1$ y $\varepsilon_0 = \hbar\omega$. De aquí que

$$P(E) = \frac{1}{Z} C_N e^{\alpha N \ln \left(\frac{E}{N} \frac{1}{\varepsilon_0} \right)} e^{-\beta N \left(\frac{E}{N} \right)} \quad (6.26)$$

sea una función de $\left(\frac{E}{N} \right)$ con un máximo muy pronunciado para $N \gg 1$.

6.1 Ejercicios

1. Considere un sistema de N osciladores independientes en contacto térmico con un reservorio a una temperatura β^{-1} . Como es sabido, la función de partición de dicho sistema viene dado por $Z' = (Z)^N$ con

$$Z(N, V, \beta) = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-1}$$

(a) Obtenga el límite "clásico" $Z_{cl} = \lim_{\hbar \rightarrow 0} Z$.

(b) Utilizando

$$\int_0^{\infty} dt \frac{t^n}{n!} e^{-\alpha t} = \frac{1}{\alpha^{n+1}}$$

y la definición de densidad de estados

$$Z(N, V, \beta) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \Omega(E) e^{-\beta E}$$

encuentre $\Omega_{cl}(E)$ para el caso $N \gg 1$ empleando la aproximación de Stirling.

Capítulo 7

Termodinámica y Mecánica Estadística

Para sistemas macroscópicos en equilibrio, se pueden establecer sentencias muy generales en cuanto a las relaciones existentes entre las diferentes variables macroscópicas del sistema: este es el enfoque de la termodinámica. Debido a su gran generalidad, es posible hacer afirmaciones basadas en un número mínimo de postulados sin requerir suposiciones detalladas de las propiedades microscópicas del sistema. En lo que sigue, haremos un breve esbozo de la descripción termodinámica y como se obtiene ésta partiendo de la mecánica estadística.

7.1 Principios de la termodinámica

Los principios sobre los que descansa la termodinámica se enuncian a continuación.

Principio cero: si dos sistemas están en equilibrio térmico con un tercer sistema, ellos deberán estar en equilibrio entre sí.

1^{er} Principio (conservación de la energía): el estado de equilibrio de un sistema está caracterizado por una cantidad \bar{E} (se dice que \bar{E} es una función de estado) con la propiedad de ser constante para un sistema aislado. Si el sistema interactúa y por lo tanto cambia de estado, el correspondiente cambio en \bar{E} , suponiendo que no hay intercambio de partículas,¹ puede ser escrito de la forma

$$d\bar{E} = \delta W + \delta Q \quad (7.1)$$

donde δW es el trabajo, hecho por el sistema, que se refleja como cambio en sus parámetros externos. Por ejemplo, el trabajo hecho por la presión \bar{p} causando un cambio en el volumen V viene dado por $\delta W = -\bar{p}dV$, donde el signo menos denota el decremento en el volumen debido a la compresión.

La cantidad δQ definida en (7.1) se denomina “calor absorbido por el sistema” y representa el cambio en $d\bar{E}$ que no se traduce como cambio en los parámetros externos del sistema. Si en un proceso se tiene $\delta Q = 0$, se dice que el proceso es adiabático.

2^{do} Principio: el estado de equilibrio de un sistema puede ser caracterizado por la cantidad S , denominada entropía, con las propiedades siguientes:

i) En cualquier proceso en el cual un sistema térmicamente aislado cambie de estado, la entropía crece, esto es

$$\Delta S \geq 0 \quad (7.2)$$

¹La posibilidad de intercambio de partículas será considerada mas adelante.

ii) Si el sistema no está aislado y absorbe calor δQ en un proceso cuasiestático,² entonces

$$\delta Q = TdS \quad (7.3)$$

donde T es una cantidad característica del macroestado del sistema. T se denomina temperatura absoluta del sistema.

3^{er} Principio: la entropía de un sistema tiene la propiedad

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} S = S_0 \quad (7.4)$$

donde S_0 es una constante independiente de todos los parámetros macroscópicos del sistema.

Note que los enunciados anteriores son completamente macroscópicos en contenido: los principios termodinámicos son proposiciones que resumen de alguna manera la evidencia experimental macroscópica, introduciendo tres cantidades, \bar{E} , S y T que se asegura están bien definidas para cada macroestado del sistema.

7.2 Ensembles Canónicos y termodinámica

Nos proponemos en lo que sigue, establecer la conexión entre la mecánica estadística y la descripción termodinámica de sistemas en equilibrio. Para sistemas representados por el ensemble canónico, la termodinámica de los mismos se obtiene a partir de la identificación

$$Z(V, T) \equiv e^{-\beta F(V, T)}, \quad (7.5)$$

esto es,

$$F(V, T) \equiv -\frac{1}{\beta} \ln Z(V, T), \quad (7.6)$$

donde $F(V, T)$ se conoce como la energía libre de Helmholtz.

Algunos comentarios sobre la energía libre de Helmholtz F . La energía libre de Helmholtz es una función de estado y caracteriza al estado de equilibrio de un sistema que no está aislado. Para un sistema aislado mecánicamente (tal que $\delta W = 0$) y mantenido a temperatura constante, el estado de equilibrio se corresponde con el mínimo de F . Además:

i) F es una cantidad extensiva, como se sigue de (7.6), ya que si el sistema en consideración está compuesto por dos subsistemas cuya interacción sea despreciable entonces Z puede escribirse como el producto de dos factores.

ii) F está relacionado a la energía \bar{E} y a la entropía S por la relación termodinámica

$$F = \bar{E} - TS. \quad (7.7)$$

Note que aunque \bar{E} y F proveen dos caracterizaciones en principio equivalentes del mismo sistema, sus variables naturales independientes difieren de manera importante. La energía $\bar{E} = \bar{E}(V, S)$ depende completamente de variables extensivas: tanto V como S son aditivas.

²Un proceso cuasiestático es aquel en el que el sistema es llevado de un estado inicial a uno final en forma tal que siempre se encuentra muy cercano a la situación de equilibrio a lo largo de todo el proceso. Esto alude claramente a la existencia de dos escalas de tiempo diferentes: una escala de tiempo para el proceso que deberá ser mucho mayor que la escala de tiempos característica del “movimiento a nivel microscópico”.

Ahora bien, partiendo de

$$d\bar{E} = -\bar{p}dV + TdS$$

y restando a ambos lados $d(TS)$, se tendrá

$$d(\bar{E} - TS) = -\bar{p}dV - SdT \equiv dF, \quad (7.8)$$

donde hemos hecho la identificación (7.7). Vemos entonces que la transformación de \bar{E} a F es una *transformación de Legendre* que nos lleva de las variables (V, S) a las variables (V, T) , reduciendo el número de variables extensivas y aumentando el número de variables intensivas (la temperatura es una variable intensiva, cualquier parte de un sistema en equilibrio tiene la misma temperatura que el sistema completo).³

Todas las demás funciones termodinámicas pueden obtenerse a partir de $F(V, T)$. De (7.8) se desprende que

$$\bar{p} = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (7.9)$$

y

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (7.10)$$

que son miembros de un tipo de relaciones que reciben el nombre de relaciones de Maxwell. De aquí que todos los cálculos en ensembles canónicos comienzan y terminan esencialmente con el cálculo de la función partición Z .

Veamos a continuación el significado de la entropía dentro del contexto de la Mecánica Estadística. Ya habíamos encontrado que la función de partición en el ensemble canónico podía calcularse empleando

$$Z = \int dE \Omega(E) e^{-E/\kappa T}. \quad (7.11)$$

Ahora bien, en la suma (7.11), la contribución mas importante proviene de la región $E \simeq \bar{E}$: el sumando tiene un máximo muy pronunciado en \bar{E} y es despreciable fuera de un entorno pequeño ΔE de \bar{E} y de aquí que de acuerdo con el resultado obtenido en (6.23)

$$\ln Z \simeq -\beta \bar{E} + \bar{\Omega}(\bar{E}). \quad (7.12)$$

Por otro lado de (7.6) y (7.10) se tiene

$$S = \kappa (\beta \bar{E} + \ln Z) \quad (7.13)$$

y usando (7.12) encontramos que

$$S = \kappa \ln \bar{\Omega}(\bar{E}). \quad (7.14)$$

Este resultado es realmente notable. La entropía del sistema está asociada a los estados accesibles al sistema y es una función estrictamente creciente del número de dichos estados.

Por otro lado, para un sistema \mathcal{S} constituido por dos sistemas \mathcal{S}_1 y \mathcal{S}_2 débilmente interactuantes entre sí, se tiene

$$\bar{\Omega}(\bar{E}) = \bar{\Omega}_1(\bar{E}_1) \bar{\Omega}_2(\bar{E}_2),$$

³En general, las variables extensivas son proporcionales a la cantidad de materia presente y las intensivas son independientes de la cantidad de la misma.

desprendiéndose de (7.14) que la entropía es simplemente aditiva solo para sistemas que no interactuen fuertemente.

Veamos a continuación el significado del 3^{er} principio de la termodinámica. Para $T \rightarrow 0$ ó $\beta \rightarrow \infty$, los únicos términos que contribuyen de manera apreciable en (7.11) son los correspondientes a la energía del estado fundamental E_0

$$Z \rightarrow \Omega_0 e^{-\beta E_0}.$$

En este límite $\bar{E} \rightarrow E_0$ y $S \rightarrow \kappa \ln \Omega_0$, en completo acuerdo con el tercer enunciado Termodinámico: la entropía alcanza un valor independiente de todos los parámetros del sistema.

Note que al ser \bar{E} una función de estado, se sigue que

$$\Delta \bar{E} = E_f - E_i = \int_{\Gamma_i^f} d\bar{E} \quad (7.15)$$

no depende de Γ_i^f , lo mismo puede decirse de S . Sin embargo, a diferencia de \bar{E} y S que se han declarado explícitamente como cantidades que caracterizan el estado de equilibrio de un sistema, ni W ni Q son funciones de estado. De hecho, el trabajo total hecho por el sistema al ir del macroestado inicial i al macroestado final f , dependerá en general de la trayectoria particular seguida entre dichos estados

$$W[\Gamma_i^f] = \int_{\Gamma_i^f} dW. \quad (7.16)$$

Otro tanto puede decirse de Q . Es así como llegamos a la conclusión de que ni δW ni δQ pueden ser diferenciales exactos.⁴ De hecho, partiendo del 1er. principio de la termodinámica

$$\delta Q = d\bar{E} + \bar{p}dV \quad (7.17)$$

y suponiendo que δQ es un diferencial exacto, se tendrá $\left(\frac{\partial Q}{\partial E}\right)_V = 1$ y $\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_E = \bar{p}$, pero de ser δQ un diferencial exacto también debe cumplirse $\frac{\partial^2 Q}{\partial V \partial E} \equiv \frac{\partial^2 Q}{\partial E \partial V}$, implicando que $\frac{\partial \bar{p}}{\partial E} \equiv 0$, resultado que está en franca contradicción con la fenomenología.

En la expresión para el trabajo $\delta W = -\bar{p}dV$, V admite la interpretación de “coordenada generalizada” y \bar{p} la de “fuerza” responsable del cambio de dicha coordenada. De la misma manera, a partir de $\delta Q = TdS$ tenemos que S juega el papel de coordenada generalizada (asociada a los estados accesibles del sistema, véase (7.14)) y T el de fuerza responsable del incremento de S .

La suposición fundamental de la termodinámica, esto es, la de que el estado de equilibrio de un sistema viene completamente especificado por un pequeño número de coordenadas, expone de manera clara las limitaciones del enfoque termodinámico: no dice cuantas coordenadas o fuerzas son necesarias para la completa determinación del estado de equilibrio. La termodinámica no es una teoría fundamental y, en general, debe ser complementada con “detalles a pequeña escala” del sistema.

La mecánica estadística es, en cierto sentido, más fundamental que los principios de la termodinámica. No solo es la descripción termodinámica por completo derivable de la mecánica estadística, sino que además esta última está relacionada directamente con la descripción cuántica. En realidad, la mecánica estadística debe ser a su vez por completo derivable de la mecánica cuántica de sistemas de muchas partículas, aunque esto todavía no se haya podido probar. En cualquier caso, los postulados de la mecánica estadística deben ser considerados como hipótesis

⁴Esto explica la notación utilizada para los incrementos en las cantidades W y Q .

de trabajo que están respaldadas por el impresionante acuerdo obtenido con los resultados experimentales.

7.3 Entropía y los ensembles microcanónico y canónico.*

Para sistemas aislados en equilibrio y por lo tanto con N, V y E fijos, se postula que la entropía viene dada por

$$S_{e.m.} \equiv \kappa \ln \bar{\Omega}(E), \quad (7.18)$$

donde $S_{e.m.}$ es, por supuesto, la entropía definida en el ensemble microcanónico y $\bar{\Omega}(E)$ es el número de estados comprendidos en un entorno δE de E

$$\bar{\Omega}(E) = \int_{E-\frac{1}{2}\delta E}^{E+\frac{1}{2}\delta E} dE' \Omega(E') = \sum_n \int_{E-\frac{1}{2}\delta E}^{E+\frac{1}{2}\delta E} dE' \delta(E' - E_n), \quad (7.19)$$

donde

$$\Omega(E) = \sum_n \delta(E - E_n) \quad (7.20)$$

es la densidad de estados. Note que $\bar{\Omega}(E)$ es el número de estados que tienen esencialmente la misma energía E , contribuyendo todos esos estados a $\bar{\Omega}(E)$ con el mismo *peso estadístico*.

Para sistemas en contacto con un reservorio térmico, con N, V y $\beta = (\kappa T)^{-1}$ fijos y representados por lo tanto por el ensemble canónico, la entropía viene dada por (7.12)

$$S_{e.c.} = \kappa (\beta \bar{E} + \ln Z) = \kappa \ln (e^{\beta \bar{E}} Z), \quad (7.21)$$

o bien

$$S_{e.c.} = \kappa \ln \bar{\Gamma}(\bar{E}), \quad (7.22)$$

donde hemos definido

$$\bar{\Gamma}(\bar{E}) \equiv e^{\beta \bar{E}} Z. \quad (7.23)$$

Con Z dada en términos de la densidad de estados $\Omega(E)$, ecuación (7.11), se tendrá

$$\bar{\Gamma}(\bar{E}) = \int dE' \Omega(E') e^{-\beta(E' - \bar{E})} = \sum_n \int dE' e^{-\beta(E' - \bar{E})} \delta(E' - E_n). \quad (7.24)$$

Así, todos los estados, sin importar su energía, contribuyen a $\bar{\Gamma}(\bar{E})$, pero cada contribución tiene asignado un *peso estadístico* que depende de la energía del estado: $e^{-\beta(E_n - \bar{E})}$. Note que para aquellos estados con energías E_n tales que $E_n \gg \bar{E}$ se tiene que $e^{-\beta(E_n - \bar{E})} \rightarrow 0$ y su contribución en $\bar{\Gamma}(\bar{E})$ es despreciable. Por otro lado, los estados con $E_n < \bar{E}$ están también presentes en $\bar{\Gamma}(\bar{E})$ pero su número es siempre pequeño. Solo aquellos estados con energías E_n cercanas a \bar{E} son importantes en $\bar{\Gamma}(\bar{E})$.

A continuación, apelando al resultado (6.23) se tiene

$$\bar{\Gamma}(\bar{E}) \equiv e^{\beta \bar{E}} Z \simeq \bar{\Omega}(\bar{E})$$

y de aquí que

$$S_{e.c.} = \kappa \ln \bar{\Gamma}(\bar{E}) \simeq \kappa \ln \bar{\Omega}(\bar{E}) \quad (7.25)$$

relación que habíamos establecido ya en (7.14). Comparando (7.18) con (7.25) llegamos a la conclusión de que las entropías calculadas en los ensembles microcanónico y canónico coinciden si identificamos la energía E de los sistemas aislados con la energía media \bar{E} de los sistemas en contacto con un reservorio térmico.

En general, los valores medios obtenidos en los ensembles microcanónico y canónico se corresponden bajo la identificación $E \leftrightarrow \bar{E}$. La situación con el cálculo de las dispersiones es mas delicada y no es claro el que se siga manteniendo esta correspondencia.

7.4 Ejercicios

1. **Entropía y osciladores armónicos.** Demuestre que la entropía de un oscilador armónico simple en equilibrio con un reservorio térmico viene dado por

$$S = \frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}).$$

2. **La Entropía asociada a las vibraciones de un sólido cristalino en el modelo de Einstein.** En el modelo de Einstein para la respuesta térmica de los sólidos cristalinos, cada uno de los N átomos del sólido se comporta como un oscilador armónico 3-dimensional independiente. Los N osciladores (que se suponen localizados en sitios distinguibles) tienen todos la misma frecuencia ω . Sus posibles niveles de energía vienen dados por:

$$\varepsilon_{\vec{n}} = \hbar \omega (n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}) \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, \dots$$

- (a) Muestre que la energía libre de Helmholtz en este modelo viene dada por

$$F = 3N \kappa_B T \ln(1 - \exp[-\hbar \omega / \kappa_B T]) + \frac{3}{2} N \hbar \omega$$

¿Donde se ha usado el hecho de que los N osciladores están localizados en sitios distinguibles?

- (b) Encuentre la entropía en los límites de altas y bajas temperaturas.

3. **Función de partición para un gas denso.** La función de partición aproximada de un gas denso es de la forma

$$Z(N, V, \beta) = \frac{1}{N!} \left(\frac{m}{2\pi\beta} \right)^{\frac{3}{2}N} (V - Nb)^N e^{\beta a \frac{N^2}{V}},$$

donde a y b son constantes.

- (a) Obtenga la ecuación de estado para el gas representado por Z .
- (b) Obtenga la entropía del gas representado por Z .
- (c) Obtenga la capacidad calórica a volumen constante.

4. **Entropía y probabilidad.** Demuestre que la entropía S puede ser escrita como

$$S = \sum_n (P_n) \ln (P_n)$$

donde P_n es la probabilidad de encontrar al sistema en el estado de energía E_n si dicho sistema es representado por el ensemble canónico.

5. **Sobre la aditividad de la entropía.** Suponga un sistema \mathcal{S} compuesto de dos subsistemas, $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2$. Suponga que cada estado del sistema \mathcal{S} puede ser etiquetado con el par (r, s) y sea P_{rs} la probabilidad de que \mathcal{S} se encuentre en el estado (r, s) de forma tal que, el sistema \mathcal{S}_1 tiene probabilidad $P_r^{(1)}$ de encontrarse en el estado r y el sistema \mathcal{S}_2 tiene probabilidad $P_s^{(2)}$ de encontrarse en el estado s , con

$$P_r^{(1)} = \sum_s P_{rs},$$

y

$$P_s^{(2)} = \sum_r P_{rs}.$$

Es claro, la entropía de \mathcal{S} vendrá dada por

$$S = -\kappa \sum_r \sum_s P_{rs} \ln(P_{rs}).$$

(a) Muestre que

$$S - S_1 - S_2 = \kappa \sum_{r,s} P_{rs} \ln\left(\frac{P_r^{(1)} P_s^{(2)}}{P_{rs}}\right)$$

y que para el caso en que \mathcal{S}_1 y \mathcal{S}_2 sean débilmente interactuantes, esto es $P_{rs} = P_r^{(1)} P_s^{(2)}$ y por lo tanto estadísticamente independientes, entonces

$$S = S_1 + S_2.$$

(b) Haciendo uso de $\ln(x) \leq x - 1$, muestre que si $P_{rs} \neq P_r^{(1)} P_s^{(2)}$ entonces

$$S - (S_1 + S_2) \leq 0,$$

de donde se desprende que la interacción entre sistemas lleva a situaciones de menor entropía que la existente en el caso de sistemas no interactuantes.

Parte II

El Ensemble Gran Canónico y Otros

Capítulo 8

Sistemas en contacto térmico y difusivo. El Ensemble Gran Canónico

Consideraremos a continuación el caso en el que un sistema \mathcal{S} con volumen fijo está en contacto con un reservorio \mathcal{S}' con el que puede intercambiar energía y partículas.

8.1 Contacto térmico y difusivo

Para un sistema \mathcal{S} con volumen fijo, que puede intercambiar energía (contacto térmico) y partículas (contacto difusivo) con un reservorio \mathcal{S}' , es claro, ni la energía ni el número de partículas están fijos. Son la energía total y el número de partículas total de $\mathcal{S} + \mathcal{S}'$ las cantidades que están fijas. Suponiendo que la interacción entre \mathcal{S} y \mathcal{S}' es débil y que están en equilibrio entre sí, la energía total de $\mathcal{S} + \mathcal{S}'$ será, al igual que el número total de partículas de $\mathcal{S} + \mathcal{S}'$, constante del movimiento aditiva para el sistema combinado $\mathcal{S} + \mathcal{S}'$. Así, la probabilidad de que el sistema \mathcal{S} contenga N partículas y se encuentre en el estado Φ_{nN} de energía E_{nN} vendrá dada por

$$P_{nN} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_{nN} - \mu N)}, \quad (8.1)$$

donde

$$\Xi = \Xi(V, T, \mu) = \sum_N \sum_n e^{-\beta(E_{nN} - \mu N)} \quad (8.2)$$

es la denominada gran función de partición y μ recibe el nombre de potencial químico. Sumando primero sobre los estados Φ_{nN} para N fijo, podemos escribir Ξ como

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_N (e^{\beta\mu})^N Z(N, V, T) = \sum_N \lambda^N Z(N, V, T), \quad (8.3)$$

donde $Z(N, V, T)$ es la función de partición del ensemble canónico para sistemas de N partículas. Al término $\lambda = e^{\beta\mu}$ se le suele denominar fugacidad o actividad absoluta. Como veremos, hay situaciones en las que Ξ es más fácil de obtener que Z debido a la desaparición del vínculo N fijo.

8.2 Valores medios

Los promedios de energía, presión y número de partículas para sistemas en contacto térmico y difusivo con un reservorio vienen dados por

$$\bar{E} \equiv \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_n E_{nN} e^{-\beta(E_{nN} - \mu N)} = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right)_{V, \lambda}, \quad (8.4)$$

$$\bar{p} \equiv \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_n \left(- \frac{\partial E_{nN}}{\partial V} \right) e^{-\beta(E_{nN} - \mu N)} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \right)_{\beta, \lambda} \quad (8.5)$$

y

$$\bar{N} \equiv \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_n N e^{-\beta(E_{nN} - \mu N)} = \lambda \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi \right)_{V, \beta} \quad (8.6)$$

respectivamente. La función termodinámica característica de Ξ es $\bar{p}V$, esto es,

$$\beta \bar{p}V = \ln \Xi. \quad (8.7)$$

La identidad termodinámica fundamental,

$$d\bar{E} = -\bar{p}dV + TdS + \mu d\bar{N} \quad (8.8)$$

incluye ahora el término $\mu d\bar{N}$ que especifica el cambio en \bar{E} proveniente de cambios en el número de partículas. Note que μ juega el papel de fuerza responsable del cambio de la coordenada \bar{N} . El potencial químico μ depende de la temperatura y en cada problema particular tomará el valor que corresponda para que el número total promedio de partículas en el sistema sea \bar{N} . Partiendo de (7.7) y (8.8) se desprende que

$$dF = -SdT - \bar{p}dV + \mu d\bar{N}. \quad (8.9)$$

Las demás funciones termodinámicas pueden ser encontradas a partir de la energía libre de Helmholtz, que en términos de Ξ viene dada por

$$F = \frac{\bar{N}}{\beta} \ln \lambda - \frac{1}{\beta} \ln \Xi, \quad (8.10)$$

donde es necesario eliminar λ con la ayuda de (8.6) para obtener F como función de \bar{N} , V y T .

Es conveniente resaltar el hecho de que en (8.4), $\lambda \equiv e^{\beta\mu}$ debe mantenerse fijo. Se dispone sin embargo, de otra alternativa. Usando (8.2), se sigue que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right)_{V, \mu} &= - \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_n (E_{nN} - \mu N) e^{-\beta(E_{nN} - \mu N)} \\ &= - \frac{1}{\Xi} \left[\sum_N \sum_n E_{nN} e^{-\beta(E_{nN} - \mu N)} - \mu \sum_N \sum_n N e^{-\beta(E_{nN} - \mu N)} \right] \\ &= -\bar{E} + \mu \bar{N}. \end{aligned} \quad (8.11)$$

Por otro lado de (8.6)

$$\begin{aligned}\bar{N} &= \lambda \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi \right)_{V,\beta} = \lambda \left(\frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \Xi) \frac{\partial \mu}{\partial \lambda} \right)_{V,\beta} \\ &= e^{\beta \mu} \frac{1}{\beta e^{\beta \mu}} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \right)_{V,\beta} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \right)_{V,\beta}\end{aligned}\quad (8.12)$$

y de (8.11) y (8.12) se desprende que

$$\bar{E} = \frac{\mu}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \right)_{V,\beta} - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right)_{V,\mu} . \quad (8.13)$$

Otro ensemble de utilidad. Suponga a continuación que queremos construir el ensemble representativo de un sistema \mathcal{S} con número de partículas N fijo, contenido en un volumen de paredes flexibles tal que la presión p está fija y en contacto con un reservorio térmico \mathcal{S}' caracterizado por un β definido. En este caso los vínculos deberán establecerse sobre la energía y el volumen total de $\mathcal{S} + \mathcal{S}'$ y la función de partición de este ensemble es

$$\Delta(N, T, p) = \int dE \int dV \Omega(E, N, V) e^{-\beta(E-pV)}, \quad (8.14)$$

cuya función termodinámica característica es la energía libre de Gibbs

$$G = -\frac{1}{\beta} \ln \Delta(N, T, p). \quad (8.15)$$

$\Delta(N, T, p)$, dada por (8.14), se conoce como la función de partición isoterma-isobárica. Note que, tanto la función de partición del ensemble canónico como del gran canónico pueden ser escritas en términos de la densidad de estados, como es el caso para (8.14). En cierto sentido $\Omega = \Omega(E, N, V)$ es fundamental a todos los ensembles y es de hecho la función de partición del ensemble conceptualmente más sencillo, aquel que representa a sistemas aislados: el ensemble microcanónico.

8.3 Ejercicios

1. Un sistema de dos niveles.

Considere un sistema en contacto térmico y difusivo con un reservorio. Este sistema tiene dos niveles con energías 0 y ε y admite como máximo una partícula por nivel.

- Encuentre la gran función de partición y demuestre que este sistema está constituido por dos subsistemas independientes.
- Encuentre el número promedio \bar{N} de partículas, la energía promedio \bar{E} y la entropía \bar{S} del sistema.

2. Fluctuaciones en la concentración.

El número de partículas no es constante en un sistema en contacto difusivo con un reservorio. Como sabemos, el número promedio viene dado por:

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \right)_{V, \beta}.$$

(a) Muestre que:

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

(b) La desviación cuadrática media $\overline{(\Delta N)^2}$ de N en torno de \bar{N} se define como:

$$\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2.$$

Muestre que:

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

3. La Entropía y el Ensemble Gran Canónico. La Energía libre de Gibbs.

Partiendo del hecho de que $\bar{p}V$ es la función termodinámica característica de la gran función de partición $\Xi(V, T, \mu)$, esto es, la función cuyas variables naturales independientes son las del Ensemble Gran Canónico:

$$\bar{p}V = \frac{1}{\beta} \ln \Xi,$$

(a) Calcule $d(\bar{p}V)$ y dé el significado físico de $\left(\frac{\partial}{\partial V} \bar{p}V \right)_{T, \mu}$ y de $\left(\frac{\partial}{\partial \mu} \bar{p}V \right)_{V, T}$.

(b) A continuación, haciendo la identificación $S = \left(\frac{\partial}{\partial T} \bar{p}V \right)_{V, \mu}$, muestre que:

$$S = \kappa \ln \Xi + \kappa T \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi \right)_{V, \mu}$$

y de aquí que $S = \frac{1}{T} (\bar{E} - \mu \bar{N} + \bar{p}V)$.

(c) De la última expresión se desprende que:

$$\bar{E} = TS - \bar{p}V + \mu \bar{N}.$$

Calcule $d\bar{E}$ y usando el primer principio de la termodinámica, muestre que $G \equiv \mu \bar{N}$ satisface:

$$dG = -SdT + Vd\bar{p} + \mu d\bar{N}.$$

G se conoce como la energía libre de Gibbs.

Capítulo 9

Los Gases Ideales Cuánticos. Gases de Fermi y de Bose

Dos partículas son idénticas si sus propiedades intrínsecas (masa, carga, espín) son exactamente iguales. Un sistema que contenga partículas idénticas no cambia sus propiedades si se intercambian dos cualesquiera de estas partículas.

Toda la evidencia experimental disponible hasta la fecha, indica que los sistemas de partículas idénticas son necesariamente de uno de dos tipos: sistemas de partículas con espín entero (fotones, mesones, etc.) que obedecen la estadística de Bose-Einstein, con partículas que se denominan en consecuencia bosones y sistemas de partículas idénticas con espín semi-entero (electrones, protones, neutrones, muones, etc), que siguen la estadística de Fermi-Dirac con partículas se denominan fermiones. Los fermiones siguen el principio de exclusión de Pauli: el número de fermiones que ocupan un estado (individual o de una partícula) dado es menor o igual a uno; mientras que para bosones no hay ninguna restricción en dicho número. En este capítulo, consideraremos sistemas de partículas idénticas no interactuantes entre si y estudiaremos aquellas diferencias de carácter fundamental que aparecen al introducir el principio de exclusión de Pauli en la descripción estadística.

9.1 Gases ideales de partículas idénticas

Sea n_i el número de partículas que se encuentran en el estado ϕ_i (de una partícula) de energía ε_i . El estado de un sistema de N partículas idénticas, no interactuantes entre si, viene especificado por el conjunto de números de ocupación $\{n_i\} = \{n_1, n_2, \dots\}$,¹ tales que

$$\sum_j n_j = N. \quad (9.1)$$

La energía total del sistema, para un conjunto $\{n_i\}$ particular, es simplemente

$$E_{iN} = E = \sum_{\{n_i\}} n_j \varepsilon_j, \quad (9.2)$$

¹Para partículas distinguibles, no basta con especificar el conjunto $\{n_i\}$, debemos además especificar cuales partículas están en cada estado ϕ_i .

donde el conjunto $\{n_i\}$ deberá satisfacer (9.1). Recalamos que a cada conjunto $\{n_i\}$ diferente, le corresponde un estado Φ_{n_N} diferente del sistema.

Consideremos a continuación un sistema de partículas idénticas, no interactuantes entre sí, en equilibrio térmico con un reservorio con el que además de poder intercambiar energía, puede también intercambiar partículas. El ensemble apropiado para describir este sistema es por supuesto, el ensemble gran canónico. La probabilidad de encontrar al sistema con una determinada población $\{n_j\}$ en los estados propios de una partícula $\{\phi_j\}$ es de acuerdo a (8.1)

$$P_{\{n_j\}} = P_{n_1, n_2, \dots} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta \left(\sum_j n_j \varepsilon_j - \mu \sum_j n_j \right)} \quad (9.3)$$

con

$$\Xi = \sum_N \sum_{\{n_j\}} e^{-\beta \left(\sum_j n_j \varepsilon_j - \mu \sum_j n_j \right)}, \quad (9.4)$$

donde $\sum_{\{n_j\}}$ denota la suma sobre todos los conjuntos $\{n_j\}$, que en este caso deberán ser compatibles con el vínculo (9.1). Es claro,

$$\sum_N \sum_{\{n_j\}} = \sum_{n_1, n_2, \dots},$$

donde en el miembro derecho se suma sobre los valores que tome cada n_i independientemente, esto es, sin la restricción impuesta por el vínculo (9.1). Tendremos entonces

$$P_{n_1, n_2, \dots} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)n_1} e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu)n_2} \dots \quad (9.5)$$

donde

$$\begin{aligned} \Xi &= \left[\sum_{n_1} e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)n_1} \right] \left[\sum_{n_2} e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu)n_2} \right] \dots \\ &= \prod_i \left(\sum_{n_i} e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)n_i} \right) \end{aligned} \quad (9.6)$$

El número medio de partículas \bar{n}_j viene dado por

$$\begin{aligned} \bar{n}_j &= \frac{1}{\Xi} \sum_N e^{N\beta\mu} \sum_{\{n_j\}} n_j e^{-\beta \sum \varepsilon_j n_j} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \ln \Xi \end{aligned} \quad (9.7)$$

$$= \sum_{n_j} n_j P_{n_j}, \quad (9.8)$$

donde

$$P_{n_j} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)n_i}}{\sum_{n_j} e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)n_i}} \quad (9.9)$$

es la probabilidad de encontrar n_j partículas en el estado ϕ_j independientemente de la población n_i , $i \neq j$, en los otros estados. El que P_{n_j} admite esta interpretación, puede verse a continuación.

Sea $P(a, b)$ la probabilidad de que ocurran los eventos a y b . La probabilidad de que ocurra a independientemente de la ocurrencia de b viene dada por

$$P(a) = \sum_b P(a, b).$$

Por lo tanto, la probabilidad de encontrar n_j partículas en el estado propio de una partícula ϕ_j , independientemente de los valores que tome n_i , $i \neq j$, vendrá dada por

$$P_{n_j} = \sum_{n_1, \dots, n_{j-1}, n_{j+1}, \dots} P_{n_1, n_2, \dots}$$

y de aquí y (9.3) se tiene

$$P_{n_j} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)n_i}}{\sum_{n_j} e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)n_i}}.$$

Consideremos a continuación, el efecto de introducir el carácter fermiónico o bosónico de las partículas.

9.2 Las distribuciones cuánticas

Estadística de Fermi-Dirac. Para fermiones, $P_{n_j} = 0$ si $n_j \geq 2$ y de (9.8) y (9.9)

$$\bar{n}_j = 0P_{n_j=0} + 1P_{n_j=1}, \quad (9.10)$$

y por lo tanto

$$\bar{n}_j = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}},$$

expresión que reescribimos en la forma

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}, \quad (9.11)$$

y que se conoce como la distribución de Fermi-Dirac. Por otro lado, es fácil ver que para el caso de fermiones no interactuantes entre si, la gran función de partición viene dada por

$$\Xi = \prod_i (1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}). \quad (9.12)$$

Estadística de Bose-Einstein. Para bosones no hay restricción alguna sobre el número de partículas que se puedan encontrar en un estado dado. Por lo tanto

$$\bar{n}_j = \sum_{n_j=0}^{\infty} \frac{n_j e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)n_j}}{\sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)n_j}}. \quad (9.13)$$

Definiendo

$$Y = \sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)n_j}$$

se tiene que

$$\bar{n}_j = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Y.$$

Ahora bien, Y es una serie geométrica infinita cuyo resultado es

$$Y = \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}\right)^{-1}$$

obteniéndose entonces

$$\bar{n}_j = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}},$$

que reescribimos como

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \quad (9.14)$$

y que se conoce como la distribución de Bose-Einstein. La gran función de partición para el caso de bosones no interactuantes entre sí, viene dada por

$$\Xi = \prod_i \left(\sum_{n_i} e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)n_i} \right) = \prod_i \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \right)^{-1}. \quad (9.15)$$

Insistimos en el hecho de que, aunque es posible en principio considerar estadísticas diferentes a las de Bose-Einstein o Fermi-Dirac para sistemas de partículas idénticas, experimentalmente no se ha encontrado hasta la fecha ningún sistema que siga esas estadísticas.

9.3 Presión, energía y número promedio de partículas

La presión media \bar{p} ejercida por gas ideal de Fermi o de Bose puede obtenerse a partir de la gran función de partición, ecuaciones (9.12) y (9.15) respectivamente, haciendo uso de (8.5). Para partículas no interactuantes, de masa m , confinadas al interior de un volumen V y que no están bajo la acción de potenciales externos, se tiene $\varepsilon_i = \varepsilon_{\vec{k}}$ y la contribución a la presión de una partícula en el estado $\phi_{\vec{k}}$ vendrá dada por

$$- \frac{\partial \varepsilon_{\vec{k}}}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_{\vec{k}}}{V}, \quad (9.16)$$

donde hemos usado (3.20). Así, de (8.5) y (9.16) se desprende

$$\bar{p} = \frac{2}{3V} \sum_{\vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}},$$

esto es,

$$\bar{p} = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V}, \quad (9.17)$$

que es la ecuación de estado para un gas ideal cuántico.

Volvamos a las ecuaciones (9.11) y (9.14). Considérese el caso de un gas ideal de bosones de espín cero. Usando la aproximación (3.22), se tendrá

$$\bar{N} = \sum_{\vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \bar{N} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 k}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} \quad (9.18)$$

y

$$\bar{E} = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \bar{E} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\varepsilon_{\vec{k}}}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1}, \quad (9.19)$$

donde el espectro de energías viene dado por

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}. \quad (9.20)$$

Para un fermión libre de espín $\frac{1}{2}$, hay dos estados con la misma energía $\varepsilon_{\vec{k}}$ correspondientes a las dos helicidades posibles $+1$ y -1 ² y empleando (3.22) se tendrá

$$\bar{N} = \sum_{\vec{s}, \vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}} = 2 \sum_{\vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \bar{N} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3k}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} \quad (9.21)$$

y

$$\bar{E} = 2 \sum_k \varepsilon_{\vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \bar{E} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\varepsilon_{\vec{k}}}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} \quad (9.22)$$

con $\varepsilon_{\vec{k}}$ dado por (9.20).

9.4 La energía de Fermi

A partir de las expresiones (9.21) y (9.22), vamos a calcular la energía media \bar{E}_0 de un gas ideal de fermiones en el límite de temperatura cero. Puesto que $\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, integrando en coordenadas esféricas tendremos

$$\bar{E} = \frac{4V}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk \frac{k^2 \varepsilon_k}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1}$$

y

$$\bar{N} = \frac{4V}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk \frac{k^2}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1}.$$

En el límite de temperatura cero ($\beta \rightarrow \infty$), la distribución de Fermi-Dirac tiende a una distribución de Heaviside

$$(e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1)^{-1} \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_k)$$

donde hemos definido $\varepsilon_F \equiv \mu(T=0)$ como la energía de Fermi.

Es claro, la energía de Fermi es la energía del nivel mas alto que se encuentra ocupado a temperatura cero. Definiendo a su vez k_F a partir de

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m},$$

tendremos en el límite $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$)

$$\bar{N} = \frac{V}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk k^2$$

²La helicidad es la proyección del espín a lo largo de la dirección de propagación de la partícula, dirección que viene dada por el vector de onda \vec{k} .

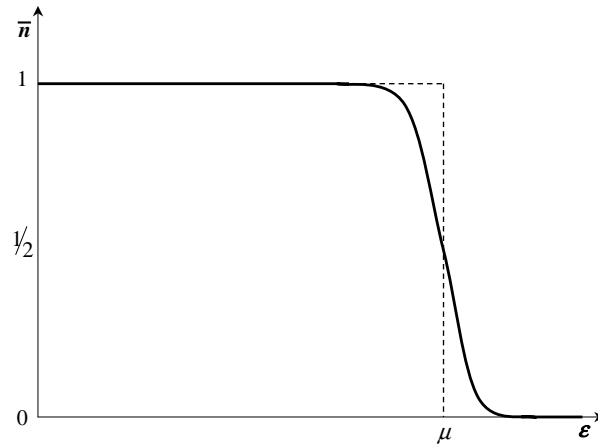


Figura 9.1: La distribución de Fermi-Dirac a bajas temperaturas (línea continua) y a temperatura cero (línea segmentada).

y

$$\bar{E}_0 = \frac{V}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk k^2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

de donde

$$\bar{E}_0 = \frac{V}{\pi^2} k_F^3 \frac{\epsilon_F}{5}$$

y

$$\bar{N} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3.$$

Note que el valor de \bar{N} viene determinado por k_F y por lo tanto determinado por la energía de Fermi ϵ_F , relación que puede interpretarse también en sentido inverso, esto es, el valor de \bar{N} determina el valor de ϵ_F .

De las expresiones anteriores se desprende que la energía de un sistema de \bar{N} fermiones en su estado fundamental viene dada por

$$\bar{E}_0 = \frac{3\bar{N}}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 \bar{N}}{V} \right)^{\frac{3}{2}}$$

y de aquí, usando (9.17), que la presión ejercida por dicho sistema venga dada por

$$p_0 = \frac{1}{5} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{3\pi^2 \bar{N}}{V} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\bar{N}}{V},$$

que reescribimos como

$$p_0 = \frac{\bar{N}}{V} \left(\frac{2}{5} \epsilon_F \right).$$

Vemos entonces que aún a temperatura cero la presión ejercida por el gas ideal de Fermi no se anula. Esta es una consecuencia del principio de exclusión de Pauli, ya que al permitirse solo dos

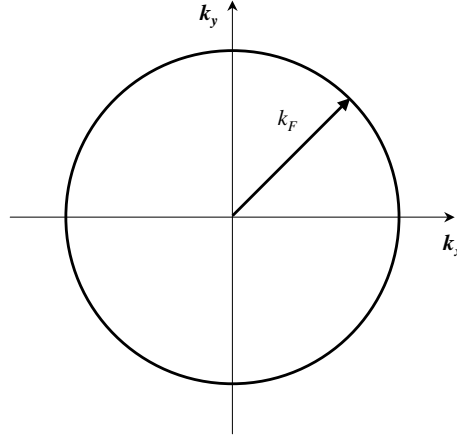


Figura 9.2: En un sistema de fermiones a $T = 0$, todos los estados con $k < k_F$ están ocupados y aquellos con $k > k_F$ están vacíos.

partículas con cero momentum (dos helicidades posibles), todas las demás tendrán momentum finito y contribuirán por tanto a la presión del punto cero.

La validez de las expresiones obtenidas para el número promedio de partículas \bar{n}_j que se encuentran en el autoestado ϕ_j de una partícula, (9.11) para fermiones y (9.14) para bosones, solo depende de que las partículas no interactuen entre sí, haciendo posible entonces la introducción de interacciones con potenciales externos. El caso de partículas interactuantes entre si es, por supuesto, mas realista e interesante pero, la función de partición puede llegar a ser verdaderamente difícil de evaluar, teniéndose que recurrir en general a métodos de aproximación³.

9.5 Ejercicios

1. **Números de ocupación e independendencia estadística.** Demuestre que $\overline{\bar{n}_i \bar{n}_j} = \bar{n}_i \bar{n}_j$ si $i \neq j$ para bosones o fermiones no interactuantes entre si.
2. \bar{N} y μ : **expansiones para el caso fermiónico.** Considere el caso de un sistema de fermiones de espín $\frac{1}{2}$, libres y no interactuantes entre si. Como ya vimos, el número total promedio viene dado por

$$\bar{N} = \sum_i \bar{n}_i = 2 \sum_{\vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1}.$$

(a) Utilizando

$$\left(e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1 \right)^{-1} = e^{\beta\mu} e^{-\beta\epsilon_k} \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \right)^{-1}$$

³ Una estrategia muy usada para tomar en cuenta la interacción mutua entre los electrones de conducción en un metal, consiste en reemplazar dicha interacción por un potencial efectivo $U_{efec.}(\vec{x})$ que represente la interacción del electrón en \vec{x} con los demás electrones, permitiendo entonces el uso de (9.11).

y expandiendo en serie de Taylor obtenga

$$\frac{\bar{N}}{V} = \Lambda^{-3} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \left(\frac{1}{n}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\mu n},$$

donde

$$\Lambda \equiv \left(\frac{\beta\hbar^2}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

(b) Suponga que $\lambda \equiv e^{\beta\mu}$ admite la expansión

$$\lambda = a_0 + a_1\rho + a_2\rho^2 + \mathcal{O}(\rho^3),$$

donde $\rho \equiv \frac{\bar{N}}{V}$. Sustituyendo esta expansión en la serie obtenida para $\frac{\bar{N}}{V}$ e igualando coeficientes de iguales potencias de ρ demuestre que

$$\lambda = \rho\Lambda^3 + \frac{1}{2^{3/2}}(\rho\Lambda^3)^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}}\right)(\rho\Lambda^3)^3 + \dots$$

3. **La entropía para el gas de Fermi.** Muestre que la entropía para el gas ideal de Fermi puede ser escrita como

$$S = -\kappa \sum_i [\bar{n}_i \ln \bar{n}_i + (1 - \bar{n}_i) \ln (1 - \bar{n}_i)].$$

4. **La ecuación de estado para el gas ideal de Fermi: otra derivación.**

(a) Demuestre que la presión ejercida por un gas de electrones libres no interactuantes entre sí, viene dada por

$$\bar{p} = \bar{p}(\mu, T) = 2\pi\beta^{-1} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \ln(1 + \lambda e^{-\beta\varepsilon})$$

donde $\lambda = e^{\beta\mu}$ y $\beta = (\kappa T)^{-1}$.

(b) Muestre que

$$\bar{p}(\alpha\mu, \alpha T) = \alpha^{5/2} \bar{p}(\mu, T),$$

esto es, \bar{p} es una función homogénea de las variables μ y T de grado 5/2.

(c) Evalúe $\left.\frac{\partial}{\partial\alpha}\bar{p}(\alpha\mu, \alpha T)\right|_{\alpha=1}$ a partir de las expresiones obtenidas anteriormente y demuestre que $\bar{p} = \frac{2}{3}\frac{\bar{E}}{V}$.

5. **La expansión virial cuántica.** La ecuación de estado para un gas ideal cuántico es

$$\beta\bar{p}V = \ln \Xi = \pm \sum_i \ln(1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon_i}),$$

donde $\lambda \equiv e^{\beta\mu}$ y el signo $+$ ($-$) corresponde a fermiones (bosones). Usando el hecho de que la suma sobre estados puede ser reemplazada por una integral sobre los niveles de energía, obtenga la expansión "virial" cuántica

$$\beta\bar{p} = \mp \frac{1}{\Lambda^3} \sum_{j=1}^{\infty} (\mp)^j \frac{\lambda^j}{j^{\frac{5}{2}}},$$

donde

$$\Lambda \equiv \left(\frac{\beta\hbar^2}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Capítulo 10

El Gas de fotones. Radiación de Cuerpo Negro

Consideraremos a continuación el caso de radiación electromagnética confinada al interior de un volumen V y en equilibrio térmico a la temperatura T : las paredes de este volumen constantemente están emitiendo y absorbiendo radiación electromagnética, lo que hace que el espectro de esta dependa de la temperatura. A esta radiación se le denomina radiación de cuerpo negro.

10.1 Fotones y estadística

Clásicamente, la radiación electromagnética puede ser considerada como la superposición de ondas planas. Estas ondas planas de polarización $\hat{\epsilon}$, vector de onda \vec{k} y frecuencia ω

$$\hat{\epsilon} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)}$$

son soluciones a las ecuaciones de Maxwell si $\hat{\epsilon} \cdot \vec{k} = 0$ (ondas planas trasversas \sim polarización perpendicular a la dirección de propagación) y $\omega^2 = c^2 \vec{k}^2$ donde c es la velocidad de propagación de la luz en el vacío. Por definición, escogeremos como fundamentales las dos polarizaciones $\hat{\epsilon}_+ \sim$ circularmente polarizada a la izquierda y $\hat{\epsilon}_- \sim$ circularmente polarizada a la derecha, con todos los otros estados de polarización (lineal y elíptica) entendidos como superposiciones de estos.

En la teoría cuantizada, a cada onda plana se le *asocia* un fotón, partícula sin masa¹ y de espín 1, con solo dos helicidades posibles: +1 y -1, que se corresponden respectivamente a las polarizaciones $\hat{\epsilon}_+$ y $\hat{\epsilon}_-$.² Así, el estado de un fotón se especifica dando \vec{k} y $\hat{\epsilon}$. Para cada valor de \vec{k} , hay dos helicidades posibles, $\hat{\epsilon}_+$ y $\hat{\epsilon}_-$, con la misma energía $\epsilon_{\vec{k}} = \hbar\omega_{\vec{k}} = \hbar c|\vec{k}|$. Si $n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}$ denota el número de fotones con momentum $\hbar\vec{k}$ y helicidad $\hat{\epsilon}$, entonces la energía total del campo

¹Esto de acuerdo con invariancia bajo transformaciones de calibre de la teoría clásica, invariancia que se hace manifiesta cuando se formula en términos de potenciales.

²Note que para una partícula con masa, helicidad 0 es el único valor observable de la helicidad en el sistema comóvil (en reposo) con la partícula. Una partícula sin masa, necesariamente se propaga con la velocidad c independientemente del sistema de referencia desde el que se la observe, no existiendo por tanto sistema comóvil en el que helicidad 0 sea observable. El estado de helicidad cero del fotón se corresponde en el electromagnetismo clásico, a grados de libertad de calibre (no físicos) introducidos al hacer manifiesta la invariancia bajo transformaciones de calibre, invariancia que no está presente si se admiten términos de masa.

electromagnético correspondiente a un cierto conjunto $\{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\}$ vendrá dada por

$$E_{\{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\}} = \sum_{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}} n_{\vec{k},\hat{\epsilon}} \varepsilon_{\vec{k}}. \quad (10.1)$$

Para un gas de fotones en el interior de una cavidad de volumen V , en equilibrio térmico con las paredes de dicha cavidad, el número de fotones no está fijo. Los átomos de las paredes emiten y absorben fotones, N no es en este caso una variable termodinámica y el número promedio de fotones con momentum $\hbar\vec{k}$ y helicidad $\hat{\epsilon}$ dependerá por completo de la temperatura en la cavidad. Los resultados obtenidos para el gas ideal de Bose son aplicables aquí haciendo $\mu = 0$. Así, la probabilidad de encontrar $n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}$ fotones con momentum $\hbar\vec{k}$ y helicidad $\hat{\epsilon}$ es

$$P_{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_{\vec{k}}n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}}}{\sum_{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}} e^{-\beta\varepsilon_{\vec{k}}n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}}} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_{\vec{k}}n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}}}{(1 - e^{-\beta\varepsilon_{\vec{k}}})^{-1}}$$

y el número medio de fotones con momentum $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ y espín $\hat{\epsilon}$ es

$$\bar{n}_{\vec{k},\hat{\epsilon}} = \sum_{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}} n_{\vec{k},\hat{\epsilon}} P_{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_{\vec{k}}} - 1}.$$

Note que $\bar{n}_{\vec{k},\hat{\epsilon}}$ es el mismo que se obtiene a partir de

$$\begin{aligned} \bar{n}_{\vec{k},\hat{\epsilon}} &= \sum_{\{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\}} n_{\vec{k},\hat{\epsilon}} \frac{e^{-\beta\sum_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\varepsilon_{\vec{k}}n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}}}{\sum_{\{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\}} e^{-\beta\sum_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\varepsilon_{\vec{k}}n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial\varepsilon_{\vec{k}}} \ln \left[\sum_{\{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\}} e^{-\beta\sum_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\varepsilon_{\vec{k}}n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}} \right] \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial\varepsilon_{\vec{k}}} \ln [Z(\beta, V)] \end{aligned}$$

con

$$Z(\beta, V) \equiv \sum_{\{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\}} e^{-\beta\sum_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\varepsilon_{\vec{k}}n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}} = \sum_{\{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\}} e^{-\beta E_{\{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\}}}$$

la función de partición que se calcularía en el ensemble canónico pero sin el vínculo

$$\sum_{\vec{k},\hat{\epsilon}} n_{\vec{k},\hat{\epsilon}} = N.$$

El cálculo de $Z(\beta, V)$ sin el vínculo anterior es trivial,

$$\begin{aligned} Z(\beta, V) &= \sum_{\{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\}} e^{-\beta\sum_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\varepsilon_{\vec{k}}n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}} = \prod_{\vec{k},\hat{\epsilon}} \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_{\vec{k}}n} \right) \\ &= \prod_{\vec{k},\hat{\epsilon}} (1 - e^{-\beta\varepsilon_{\vec{k}}})^{-1} \end{aligned}$$

resultado idéntico a la gran función de partición Ξ de un gas ideal de bosones para el caso $\mu \equiv 0$.

Puesto que $\bar{n}_{\vec{k},\hat{\epsilon}}$ no depende de la polarización $\hat{\epsilon}$, definiendo

$$\bar{n}_{\vec{k}} = \sum_{\hat{\epsilon}} \bar{n}_{\vec{k},\hat{\epsilon}} = 2\bar{n}_{\vec{k},\hat{\epsilon}}$$

se tendrá que el número promedio de ocupación para fotones de momento \vec{k} sin importar la polarización es

$$\bar{n}_{\vec{k}} = \frac{2}{e^{\beta\varepsilon_{\vec{k}}} - 1}.$$

La energía promedio viene dada por

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum_{\{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\}} E_{\{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\}} \frac{e^{-\beta E_{\{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\}}}}{Z(\beta, V)} \\ &= \sum_{\vec{k},\hat{\epsilon}} \varepsilon_{\vec{k}} \sum_{\{n_{\vec{k},\hat{\epsilon}}\}} n_{\vec{k},\hat{\epsilon}} \frac{e^{-\beta \sum_{\vec{k},\hat{\epsilon}} n_{\vec{k},\hat{\epsilon}} \varepsilon_{\vec{k}}}}{Z(\beta, V)} \\ &= \sum_{\vec{k},\hat{\epsilon}} \varepsilon_{\vec{k}} \bar{n}_{\vec{k},\hat{\epsilon}} = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}} \end{aligned} \quad (10.2)$$

resultado previsible y que puede ser escrito en la forma

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln [Z(\beta, V)]. \quad (10.3)$$

10.2 La distribución de Planck

Para proseguir con el cálculo de \bar{E} a partir de (10.2), necesitamos conocer el espectro de energías del fotón, esto es, el conjunto de valores posibles de $\varepsilon_{\vec{k}}$ para un fotón confinado al interior del volumen V . Puesto que un fotón se corresponde a una onda plana en la teoría clásica, podemos obtener el espectro deseado imponiendo condiciones de contorno adecuadas sobre dicha onda. Por simplicidad, supondremos que la cavidad tiene forma de cubo de lado $L = V^{\frac{1}{3}}$ e impondremos condiciones de contorno periódicas. Es fácil ver que en este caso se tiene

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{V^{\frac{1}{3}}} (m_x \hat{i} + m_y \hat{j} + m_z \hat{k})$$

con m_x, m_y y m_z enteros. Con $\varepsilon_{\vec{k}} = \hbar c |\vec{k}|$, se desprende de lo anterior, que el espectro $\{\varepsilon_{\vec{k}}\}$ es discreto y por lo tanto los átomos de las paredes de la cavidad absorben y emiten energía solo de manera discreta, en total acuerdo con la teoría cuántica. Así, de (10.2) y en el límite $V \rightarrow \infty$ se tendrá

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum_{\vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \varepsilon_{\vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}} \\ &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk \frac{4\pi k^2 \hbar c k}{e^{\beta \hbar c k} - 1} \end{aligned}$$

donde se ha integrado en las variables angulares ($\varepsilon_{\vec{k}}$ y $n_{\vec{k}}$ solo dependen de $|\vec{k}|$). Con $k = \frac{\omega}{c}$ y pasando a integrar sobre ω se tiene

$$U(\beta) \equiv \frac{\bar{E}}{V} = \int_0^\infty d\omega u(\omega, \beta), \quad (10.4)$$

donde la energía media por unidad de volumen y unidad de frecuencia, $u(\omega, \beta)$, está dada por

$$u(\omega, \beta) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}, \quad (10.5)$$

expresión que se conoce como la ley de radiación de cuerpo negro de Planck (1901).

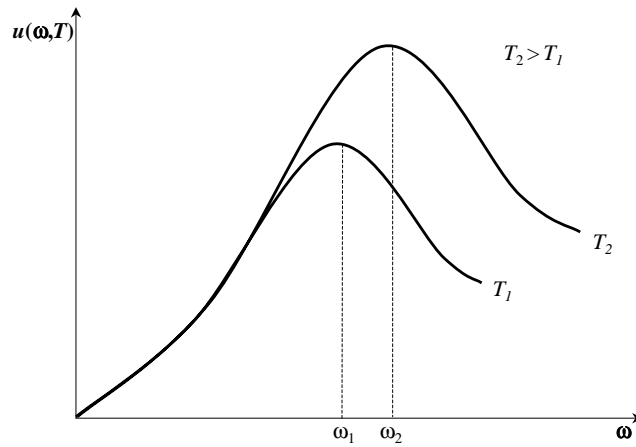


Figura 10.1: Ley de radiación de Planck.

En el límite $\hbar \rightarrow 0$, esto es, en el “límite clásico”, tenemos

$$\frac{e^{\beta\hbar\omega} - 1}{\hbar} \xrightarrow{\hbar \rightarrow 0} \beta\omega \quad (10.6)$$

y de aquí

$$u(\omega, \beta) \rightarrow u_{clas.}(\omega, \beta) = \frac{1}{\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} kT, \quad (10.7)$$

resultado deducido por Rayleigh y Jeans, con anterioridad al trabajo de Planck. Note sin embargo que al ser $u_{clas.}(\omega, \beta)$ una función estrictamente creciente de ω , se sigue que $\int_0^\infty d\omega u_{clas.}(\omega, \beta)$ diverge. Por supuesto, este resultado es físicamente inadmisibles ya que implica una cantidad de energía infinita en el interior de la cavidad.

Partiendo de (10.4, 10.5) y bajo el cambio de variable $\omega = \frac{x}{\beta\hbar}$ obtenemos

$$U(T) = \frac{\hbar}{\pi^2 (\beta\hbar c)^3} \frac{1}{\beta\hbar} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (10.8)$$

de donde se desprende que $U(T) \propto T^4$, resultado comúnmente conocido como la ley de radiación de Stefan-Boltzmann.

A continuación, vamos a mostrar que la integral en (10.8) puede ser resuelta. Sea

$$I \equiv \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx.$$

Notando que

$$(e^x - 1)^{-1} = e^{-x} (1 - e^{-x})^{-1} = (e^x - 1)^{-1} = e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-xn},$$

I puede ser reescrita como

$$I = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-xn} x^3 dx$$

y bajo el cambio de variable $xn = y$ obtenemos

$$I = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^4} \right) \right] \int_0^{\infty} e^{-yn} y^3 dy = 6 \sum_{n=1}^{\infty} (n^{-4}) = 6\zeta(4),$$

donde ζ es la función zeta de Riemann y $\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$. El resultado final es

$$I = \frac{\pi^4}{15}.$$

Se sigue entonces que

$$U(T) = \frac{\pi^2}{15} \frac{1}{(\hbar c)^3} (\kappa T)^4. \quad (10.9)$$

La presión ejercida por el gas de fotones viene dada por

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = - \sum_{\vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}} \frac{\partial \epsilon_{\vec{k}}}{\partial V}$$

y con

$$\epsilon_{\vec{k}} = \hbar\omega = c\hbar|\vec{k}| = 2\pi c\hbar(m_x^2 + m_y^2 + m_z^2)^{\frac{1}{2}} V^{-\frac{1}{3}},$$

obtenemos

$$\bar{p} = \frac{1}{3} \frac{\bar{E}}{V} = \frac{1}{3} U(T).$$

10.3 Ejercicios

1. La energía libre de Helmholtz para el gas de fotones. Presión de radiación.

Partiendo de la función de partición para el gas de fotones, dada por:

$$Z(V, \beta) = \prod_i (1 - e^{-\beta\epsilon_i})^{-1},$$

- (a) Obtenga $F(V, \beta) = \frac{1}{\beta} \ln Z(V, \beta)$ y transformando las sumas en integrales, demuestre que F es proporcional a T^4 .

(b) Demuestre a continuación que

$$\bar{p} = \frac{2\zeta(4)}{\pi^2 \hbar^3 c^3} (\kappa T)^4.$$

Utilice:

$$\int_0^{\infty} dx \quad x^2 \ln(1 - e^{-x}) = -2\zeta.$$

2. **La ley de Stefan-Boltzmann: derivación clásica.** La presión ejercida por un gas de fotones, confinado al interior de un volumen V , viene dada por $\bar{p} = \frac{1}{3}\bar{u}$, donde $\bar{u} \equiv \frac{\bar{E}}{V}$ es función únicamente de la temperatura.

(a) Sea $S = S(T, V)$, exprese dS en términos de dT y dV y a continuación, usando la relación termodinámica:

$$TdS = d\bar{E} + \bar{p}dV$$

encuentre: $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ y $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$.

(b) Imponiendo la condición de integrabilidad $\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$, obtenga una ecuación diferencial para \bar{u} , intégreala y obtenga la ley de Stefan-Boltzmann: $\bar{u} \sim T^4$

3. **La Entropía de un gas de fotones.** Considere un gas de fotones en el interior de una cavidad de volumen V , en equilibrio térmico con las paredes de dicha cavidad a la temperatura β^{-1} .

(a) Obtenga \bar{n} , el número total promedio de fotones por unidad de volumen.

(b) Obtenga s , la entropía por unidad de volumen del gas de fotones y demuestre que $\frac{\bar{n}}{s} = \text{const.}$, de donde se desprende que la entropía por unidad de volumen para un gas de fotones es simplemente proporcional al número de fotones por unidad de volumen.

Capítulo 11

El Gas Ideal de Boltzmann

En el capítulo 9 tratamos dos sistemas de partículas no-interactuantes entre si, el gas ideal de Bose y el gas ideal de Fermi. Bajo ciertas circunstancias, es usual considerar un tercer tipo de sistemas de partículas no interactuantes entre si: el gas ideal de Boltzmann. Este último, aunque no se realiza en la naturaleza, reproduce la respuesta termodinámica de los sistemas de Bose y de Fermi a temperaturas altas. En este capítulo consideraremos en algún detalle al gas ideal de Boltzmann.

11.1 Gases Ideales de Bose, de Fermi y de Boltzmann

Consideremos un gas ideal de Bose o de Fermi. El número promedio de partículas en el estado i viene dado por

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \pm 1} \quad \text{con} \begin{cases} - & \text{para bosones} \\ + & \text{para fermiones} \end{cases} \quad (11.1)$$

que para $e^{-\beta\mu} \gg 1$ (y por lo tanto $\bar{n}_i \ll 1$) se reduce a la “distribución clásica”

$$\bar{n}_i \rightarrow e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_i}. \quad (11.2)$$

Es claro, se debe satisfacer

$$\sum_i \bar{n}_i = \bar{N} \quad (11.3)$$

y por lo tanto

$$e^{\beta\mu} \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} = \bar{N}. \quad (11.4)$$

Ahora bien

$$\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \frac{V}{(2\pi)^3} g \int d^3k e^{-\beta \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}} \quad (11.5)$$

donde g es el número de estados de una partícula con momentum $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ y energía $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$. La integral es inmediata y el resultado es

$$\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \equiv Z_1 = gV \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (11.6)$$

De aquí que

$$\bar{N} = e^{\beta\mu} gV \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (11.7)$$

que reescribimos como

$$\lambda_T^3 \frac{\bar{N}}{V} = g e^{\beta\mu}, \quad (11.8)$$

donde hemos definido

$$\lambda_T^2 \equiv \frac{\beta h^2}{2\pi m}. \quad (11.9)$$

A λ_T se le denomina longitud de onda térmica de deBroglie ¹.

Tenemos entonces que el número de partículas, ya sean bosones o fermiones, en el estado i vendrá dado por

$$\bar{n}_i = e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_i}$$

siempre y cuando

$$\lambda_T^3 \frac{\bar{N}}{V} = g e^{\beta\mu} \ll 1$$

o bien

$$\lambda_T^3 \ll \frac{V}{\bar{N}}, \quad (11.10)$$

esto es, si la separación promedio entre las partículas $(\frac{V}{\bar{N}})^{\frac{1}{3}}$ es mucho mayor que la longitud de onda “promedio” λ_T de las mismas, de forma tal que los efectos cuánticos se puedan despreciar. Note que $\lim_{h \rightarrow 0} \lambda_T = 0$ y de aquí el calificativo de “distribución clásica” dado a (11.2).

Puesto que \bar{n}_i dado por (11.2) no depende de si la partículas que conforman el sistema son bosones o fermiones, de la gran función de partición, ec. (9.12) para fermiones o de la ec. (9.15) para bosones se desprende

$$\ln \Xi = \left\{ \begin{array}{l} - \sum_i \ln (1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}) \text{ bosones} \\ \sum_i \ln (1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}) \text{ fermiones} \end{array} \right\} \xrightarrow{e^{\beta\mu} \ll 1} e^{\beta\mu} \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (11.11)$$

donde hemos usado que $\ln(1+x) \simeq x$ para $x \ll 1$. Puesto que

$$\left. \begin{array}{l} \bar{N} = \sum_i \bar{n}_i \\ \bar{n}_i = e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_i} \end{array} \right\} \Rightarrow \bar{N} = e^{\beta\mu} \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}, \quad (11.12)$$

se tiene

$$\bar{n}_i = \bar{N} \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}}, \quad (11.13)$$

¹ λ_T es la longitud de onda de una partícula de masa m y energía $\varepsilon = \pi\kappa T$

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon = \pi\kappa T \\ \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{\lambda_T} \right)^2 \end{array} \right\} \Rightarrow \lambda_T^2 \equiv \frac{\beta h^2}{2\pi m}.$$

que podemos reescribir como

$$\bar{n}_i = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln(Z_1)^{\bar{N}}. \quad (11.14)$$

De aquí que a temperaturas suficientemente altas ($e^{\beta\mu} \ll 1$) o densidades suficientemente bajas ($\bar{n}_i \ll 1$) las distribuciones de Fermi y de Bose se reduzcan ambas a la distribución de Boltzmann (11.13).

Note que las ecuaciones (11.11) y (11.12) implican que

$$\Xi = e^{\bar{N}} \quad (11.15)$$

Por otra parte, con

$$Z_1 = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (11.16)$$

(observe que Z_1 es la función de partición que se calcularía en el ensemble canónico para una partícula en contacto térmico con un reservorio) y $\lambda = e^{\beta\mu}$ se tendrá

$$\Xi = e^{\bar{N}} = e^{\lambda Z_1} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} (\lambda Z_1)^N = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N \frac{Z_1^N}{N!}. \quad (11.17)$$

Comparando con

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z(V, \beta, N), \quad (11.18)$$

llegamos a la conclusión de que la función de partición para un gas ideal de N partículas en el régimen clásico debe ser

$$Z(V, \beta, N) = \frac{Z_1^N}{N!}. \quad (11.19)$$

Así, la función de partición para N partículas *idénticas* no interactuantes entre si en el régimen clásico, $Z(V, \beta, N)$, es la función de partición para N partículas distinguibles no interactuantes, Z_1^N , dividida entre $N!$. El factor $N!$ corresponde al número de posibles permutaciones de las partículas, permutaciones cuyo resultado es físicamente indistinguible para partículas idénticas. Es claro, la aparición del factor $N!$ es una consecuencia de la indistinguibilidad de las partículas heredada del régimen cuántico.

Partiendo de (11.19), se tendrá

$$\begin{aligned} \ln Z &= N \ln Z_1 - \ln N! \\ &\approx N \ln Z_1 - (N \ln N - N) \end{aligned}$$

Puesto que la presión \bar{p} y la energía \bar{E} dependen solo de las derivadas de $\ln Z$ con respecto a V y β respectivamente, es claro, obtendremos el mismo resultado si utilizamos $N \ln Z_1$. La entropía S , involucra directamente al logaritmo de la función de partición, por lo que $\ln Z$ y $N \ln Z_1$ darán resultados diferentes. Por supuesto, el resultado correcto se obtiene a partir de $\ln Z$ que incluye el factor $N!$.

11.2 Algunas Propiedades de los Gases Ideales de Boltzmann

La Entropía. Partiendo de la expresión (11.19) para la función de partición de un gas ideal en el régimen clásico y con Z_1 dada por (11.6) con $g = 1$, se tiene

$$Z(V, \beta, N) = \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (11.20)$$

y de aquí que la energía libre de Helmholtz venga dada por

$$\begin{aligned} F &\equiv -\frac{1}{\beta} \ln Z_N \\ &= -\frac{N}{\beta} \ln \left[V \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - \ln N!. \end{aligned} \quad (11.21)$$

A continuación, usando la aproximación de Stirling obtenemos

$$\begin{aligned} F &= -\frac{N}{\beta} \ln \left[V \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - N \ln N - N \\ &= -\frac{N}{\beta} \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]. \end{aligned} \quad (11.22)$$

Puesto que

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N},$$

se tendrá

$$S = Nk \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \frac{2\pi mk}{h^2} \right] \quad (11.23)$$

Tanto (11.22) como (11.23) dan de manera explícita cantidades extensivas, es decir, proporcionales al tamaño del sistema. En ambas expresiones, las cantidades encerradas entre corchetes son intensivas, esto es, por partícula. Se desprende entonces, que la aditividad de la entropía requiere del factor $\frac{1}{N!}$ en (11.20).

Note que la entropía dada por (11.23), no satisface el tercer enunciado termodinámico ya que $S \rightarrow \infty$ para $T \rightarrow 0$. Sin embargo, no hay inconsistencia ya que el gas ideal de Boltzmann es el límite de altas temperaturas y bajas densidades de los gases ideales de Bose y de Fermi.

La distribución de velocidades de Maxwell. Para el gas ideal de Boltzmann, el número medio de partículas en el estado ϕ_i con energía ε_i viene dado por (11.14)

$$\bar{n}_i = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln(Z_1)^{\bar{N}} = \bar{N} \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z_1} \quad (11.24)$$

y de (11.6)

$$\bar{n}_i = \frac{\bar{N}}{V} \left(\frac{\beta \hbar^2}{2\pi m} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (11.25)$$

Puesto que $\sum_i \bar{n}_i = \bar{N}$ y $\varepsilon_i = \varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ se tendrá

$$\sum_{\vec{k}} \frac{\bar{n}_{\vec{k}}}{\bar{N}} = 1 \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \frac{V}{\bar{N}} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 k \bar{n}_{\vec{k}} = 1. \quad (11.26)$$

En el régimen clásico, $\vec{p} = \hbar \vec{k} \rightarrow m \vec{v}$ y de (11.26) se tiene

$$\frac{V}{(2\pi)^3 \bar{N}} \int d^3 \vec{v} \left(\frac{m}{\hbar} \right)^3 \bar{n}_{\vec{v}} = 1, \quad (11.27)$$

donde hemos definido

$$\bar{n}_{\vec{v}} \equiv \frac{\bar{N}}{V} \left(\frac{\beta \hbar^2}{2\pi m} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\beta \frac{m \vec{v}^2}{2}\right\}. \quad (11.28)$$

La cantidad

$$\frac{V}{(2\pi)^3 \bar{N}} \left(\frac{m}{\hbar} \right)^3 \bar{n}_{\vec{v}} d^3 v = \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\beta \frac{m \vec{v}^2}{2}\right\} d^3 v \equiv P(\vec{v}) d^3 v,$$

nos da la probabilidad de que la partícula tenga una velocidad \vec{v} en un entorno $d^3 v$ de \vec{v} y $P(\vec{v})$ se conoce como la distribución de velocidades de Maxwell. Obsérvese que $P(\vec{v})$ es isotrópica, esto es, $P(\vec{v}) = P(|\vec{v}|)$ y de aquí que

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi v^2 \sin\theta P(\vec{v}) = 4\pi v^2 \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \frac{m v^2}{2}} dv \equiv f(v) dv$$

Fluctuaciones en el número de partículas para un gas ideal. El número medio \bar{N} de partículas para sistemas en contacto térmico y difusivo con un reservorio viene dado por

$$\bar{N} = \lambda \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{V,\beta} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,\beta}, \quad (11.29)$$

como ya habíamos visto. Nos interesa a continuación conocer la desviación estándar de N de su valor medio \bar{N} para gases ideales. Se tiene

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{V,\beta} \quad (11.30)$$

y de aquí que, para el gas ideal de Boltzmann

$$\overline{(\Delta N)^2} = \bar{N}, \quad (11.31)$$

de donde se sigue que

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta N)^2}}}{\bar{N}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}}. \quad (11.32)$$

Se desprende de lo anterior que la fluctuación relativa $\sqrt{(\Delta N)^2}/\bar{N}$ tiende a cero para $\bar{N} \rightarrow \infty$. Esto nos dice que la probabilidad P_N de encontrar un sistema en el ensemble gran canónico con N partículas tiene un máximo muy pronunciado para $N = \bar{N}$ si $\bar{N} \gg 1$. Veamos esto de manera mas precisa. Tenemos que

$$P_N = \frac{\lambda^N Z_N}{\Xi} = \frac{(e^{\beta\mu} Z_1)^N}{N! e^{\bar{N}}} = \frac{\bar{N}^N e^{-\bar{N}}}{N!}, \quad (11.33)$$

es una distribución de Poisson. Debido al factor $N!$ en el denominador, P_N decrece muy rápidamente para N 's grandes. Por otro lado para $\bar{N} \gg 1$, \bar{N}^N es una función creciente de N y de aquí que $\bar{N}^N/N!$ y por lo tanto P_N tienen un máximo muy pronunciado para $N = \bar{N}$. Se puede demostrar que para $\bar{N} \gg 1$ la distribución (11.33) se reduce a una distribución gaussiana para valores de N no muy lejanos de \bar{N} . El resultado (11.32), aunque obtenido para gases ideales de Boltzmann, es válido en general.

El Potencial Químico. Al igual que la temperatura, el potencial químico de dos sistemas (en contacto térmico y difusivo) en equilibrio, toma el mismo valor en ambos sistemas. Fuera del equilibrio, dicho potencial determina la "dirección" en la que se da la transferencia de partículas entre los sistemas a fin de llegar a la situación de equilibrio. En lo que sigue daremos argumentos que soportan esta interpretación.

Considere dos sistemas, \mathcal{S}_1 y \mathcal{S}_2 , con número promedio de partículas \bar{N}_{1o} y \bar{N}_{2o} , en equilibrio térmico entre si a la temperatura T . Los volúmenes de ambos están fijos y se permite a continuación el intercambio de partículas entre ellos. Sean μ_1 y μ_2 los potenciales químicos de \mathcal{S}_1 y \mathcal{S}_2 respectivamente y suponga que inicialmente $\mu_{2o} > \mu_{1o}$. Por definición, la situación de equilibrio se alcanza cuando $\mu_{2f} = \mu_{1f}$, lo que implica que $\Delta\mu_2 = \mu_{2f} - \mu_{2o} < 0$ y $\Delta\mu_1 = \mu_{1f} - \mu_{1o} > 0$. Por simplicidad, suponga a continuación que \mathcal{S}_1 y \mathcal{S}_2 pueden tratarse como gases ideales de Boltzmann y que por lo tanto

$$\frac{\partial \bar{N}_1}{\partial \mu_1} = \beta \bar{N}_1$$

y

$$\frac{\partial \bar{N}_2}{\partial \mu_2} = \beta \bar{N}_2.$$

Puesto que los miembros derechos de ambas expresiones son mayores que cero, se desprende que si $\Delta\mu_2 < 0$ entonces $\Delta\bar{N}_2 < 0$ y que $\Delta\mu_1 > 0$ implica $\Delta\bar{N}_1 > 0$. Así, el número promedio de partículas de \mathcal{S}_1 (el sistema que inicialmente tenía un potencial químico menor) crece a expensas del número de partículas de \mathcal{S}_2 (que inicialmente tenía un potencial químico mayor) hasta llegar a la situación de equilibrio. Esta conclusión, obtenida apelando al modelo de gas ideal de Boltzmann, es de validez general. Así, el potencial químico, como función de la posición, mide la tendencia de las partículas a difundirse.

Es necesario resaltar que la caracterización dada arriba no agota los posibles significados del potencial químico. Consideremos a continuación la reacción química

$$\sum_{i=1}^n b_i B_i = 0, \quad (11.34)$$

donde cada especie molecular viene representada por B_i y el coeficiente b_i denota el número de moléculas de la especie correspondiente que interviene en la reacción. Por definición, los coeficientes b_i para los productos de la reacción son positivos y los de los reactantes son negativos. La situación de equilibrio químico está caracterizada por el extremo de alguna función termodinámica. Si suponemos que la reacción se da a temperatura T y volumen V constantes, entonces la situación de equilibrio viene determinada por el mínimo de la energía libre de Helmholtz F . Supongamos además que la reacción se da por pasos fuera del equilibrio en los que el número \bar{N}_i de la especie molecular B_i cambia en b_i , esto es,

$$dN_i = \alpha b_i, \quad \forall i, \quad (11.35)$$

donde α es constante. Así, el cambio en la energía libre de Helmholtz F viene dado por

$$dF = \alpha \sum_i b_i \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{N}_i} \right)_{T, V, \bar{N}_{j \neq i}} = \alpha \sum_i b_i \mu_i, \quad (11.36)$$

donde $\mu_i \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{N}_i} \right)_{T, V, \bar{N}_{j \neq i}}$, como se sigue de la generalización obvia de (8.9) al caso de varias especies de partículas. La condición de equilibrio para la reacción química, $dF = 0$, implica el vínculo entre los potenciales químicos de las especies químicas involucradas

$$\sum_i b_i \mu_i = 0. \quad (11.37)$$

Si suponemos que la reacción se da a energía \bar{E} y volumen V fijos, entonces la condición de equilibrio viene determinada por el máximo de la entropía S y $dS = 0$ implica el vínculo (11.37). Por otro lado, para una reacción a temperatura T y presión p constantes, la condición de equilibrio (11.37) se sigue del mínimo de la energía libre de Gibbs G , esto es, $dG = 0$. Así, (11.37) es la condición general para el equilibrio químico. Este resultado provee otra caracterización posible del potencial químico y es en particular la que justifica su denominación. El potencial químico mide la contribución a la tasa de cambio de la función termodinámica cuyo extremo determina el equilibrio de la reacción química. Note que esta tasa de cambio no es, por supuesto, una tasa de cambio en el tiempo sino una tasa de cambio paso a paso mientras transcurre la reacción.

11.3 Ejercicios

1. **Fluctuaciones en la velocidad.** Muestre que la fluctuación cuadrática media de la velocidad para la distribución de Boltzmann viene dada por

$$\overline{v^2} - \bar{v}^2 = \frac{1}{m\beta} \left(3 - \frac{8}{\pi} \right).$$

2. **El potencial químico de los gases ideales de Bose y Boltzmann.** Considere un gas ideal de bosones de espín 0 y masa m . El número total promedio puede escribirse como

$$\frac{\bar{N}}{V} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1}. \quad (11.38)$$

Note que, debido al signo menos en el denominador, la expresión anterior tiene sentido si y solo si $\varepsilon - \mu \geq 0$, ya que, en caso contrario se tendrán niveles de energía con número de

ocupación negativo para algunos valores de ε ; puesto que ε puede ser 0, el potencial químico de un gas ideal de Bose deberá satisfacer $\mu \leq 0$.

- (a) Suponga que $e^{-\beta\mu} \gg 1$, entonces la distribución de Bose se reduce a la de Boltzmann, resuelva la integral y demuestre que para \bar{N} y V fijos, se cumple $\beta\mu \rightarrow -\infty$ para $\beta \rightarrow 0$. Puesto que el gas ideal de Boltzmann reproduce la respuesta termodinámica del gas ideal de Bose a altas temperaturas, hemos probado entonces que en el régimen de altas temperaturas se tiene que $\mu < 0$ para el gas ideal de Bose.
- (b) Sea T_0 la temperatura a la cual el potencial químico del gas ideal de Bose se anula. Partiendo de la ecuación 11.38 muestre que:

$$\kappa_B T_0 = \left(\frac{4\pi^2}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2 (\bar{N}/V)^{\frac{2}{3}}}{2m}$$

¿Qué interpretación física puede usted dar al resultado obtenido?.

3. Un gas bidimensional.

- (a) Considere un gas ideal de Boltzmann de \bar{N} partículas de masa m confinadas al interior de un volumen V . Calcule el potencial químico μ de este gas.
- (b) Suponga que \bar{N}' partículas del tipo de las consideradas anteriormente, adheridas sobre una superficie de área A sobre la que se mueven libremente, forman un gas ideal *bidimensional* sobre dicha superficie. La energía de la partícula adherida viene dada por $\hbar^2 \vec{k}^2 / 2m - \epsilon_0$, donde ϵ_0 es la energía de ligadura que mantiene a la partícula sobre la superficie. Calcule el potencial químico μ' de este gas ideal *bidimensional* adherido.
- (c) A la temperatura T , la condición de equilibrio entre las partículas adheridas sobre la superficie y las partículas del gas tridimensional viene definida por $\mu \equiv \mu'$. Usando esta condición, demuestre que el número medio de partículas adheridas por unidad de área, suponiendo que la presión media del gas tridimensional circundante es \bar{p} , viene dado por

$$\frac{\bar{N}'}{A} = \bar{p} (2\pi m)^{-\frac{1}{2}} (\kappa T)^{-\frac{3}{2}} \exp(\epsilon_0 / \kappa T).$$

4. **Un sólido en equilibrio con su vapor.** Considérese el caso de un sólido en equilibrio con su vapor. En lo que sigue, calcularemos la presión de vapor del sólido recurriendo a un modelo muy sencillo.

Note que un sólido no puede estar en equilibrio rodeado de un vacío absoluto, puesto que la probabilidad de que cualquier molécula o átomo se encuentre desligada de las otras que componen el sólido es diferente de cero. Así, en vez de un vacío total, hay un gas en equilibrio con el sólido que da lugar a la denominada presión de vapor del sólido.

Para calcular la presión del vapor del sólido (P_V), calcularemos primero la función de partición Z del sólido, de donde obtendremos el potencial químico μ . En equilibrio, los potenciales químicos del sólido y del vapor son por definición iguales y suponiendo que este último puede

ser descrito por la ecuación de estado para el gas ideal clásico

$$\begin{aligned} P_V &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\beta, \lambda} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial V} \right)_{\beta, \lambda} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial (gV e^{\beta\mu} \lambda_T^{-3})}{\partial V}_{\beta, \lambda} \\ &= \frac{1}{\beta} g e^{\beta\mu} \lambda_T^{-3}, \end{aligned} \quad (11.39)$$

con μ el potencial químico del sólido, obtendremos la presión de vapor del sólido.

Por simplicidad, considérese el siguiente modelo para el sólido. Cada molécula se mueve independientemente de las demás en un potencial $U_0 + U(r)$. Supondremos que $\kappa T \ll U_0$ y que podemos aproximar $U(r)$ por un potencial armónico $\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r=0} r^2$. Así, cada molécula puede ser descrita como un oscilador armónico 3-dimensional con función de partición dada por

$$Z_1 = e^{\beta U_0} e^{-\frac{3}{2}\beta\hbar\omega} [1 - e^{-\beta\hbar\omega}] g,$$

donde

$$\omega^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r=0} \frac{1}{m},$$

y m es la masa de las moléculas que componen el sólido. Puesto que cada molécula se mueve independientemente de las demás, se tendrá que $Z = Z_1^N$ y por lo tanto,

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\beta\mu} Z_1^N = \sum_{N=0}^{\infty} (e^{\beta\mu} Z_1)^N = \frac{1}{1 - e^{\beta\mu} Z_1}.$$

Ahora bien,

$$F = \frac{\bar{N}}{\beta} \ln \lambda - \frac{1}{\beta} \ln \Xi$$

de donde debemos eliminar λ usando $\bar{N} = \lambda (\partial \ln \Xi / \partial \lambda)_{V, \beta}$. Encontramos

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \lambda \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{V, \beta} = -\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} [\ln (1 - \lambda Z_1)]_{V, \beta} \\ &= -\lambda \frac{1}{1 - \lambda Z_1} (-Z_1) = \frac{\lambda Z_1}{1 - \lambda Z_1}, \end{aligned}$$

de donde se sigue que

$$\lambda = \frac{\bar{N}}{Z_1 (1 + \bar{N})}, \quad \text{para } \bar{N} \gg 1. \quad (11.40)$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} F &= \frac{\bar{N}}{\beta} \ln \left(\frac{\bar{N}}{Z_1 (1 + \bar{N})} \right) + \frac{1}{\beta} \ln \left(1 - \frac{\bar{N}}{(1 + \bar{N})} \right) \\ &= \frac{\bar{N}}{\beta} \ln \left(\frac{\bar{N}}{Z_1 (1 + \bar{N})} \right) + \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1}{1 + \bar{N}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\bar{N}}{\beta} \ln \bar{N} - \frac{\bar{N}}{\beta} \ln Z_1 - \frac{(\bar{N} + 1)}{\beta} \ln (1 + \bar{N}) \\
&= -\frac{\bar{N}}{\beta} \ln Z_1 + \frac{\bar{N}}{\beta} \ln \bar{N} - \frac{(\bar{N} + 1)}{\beta} \ln (1 + \bar{N}) \\
&\simeq -\frac{\bar{N}}{\beta} \ln Z_1.
\end{aligned}$$

Ahora, empleando

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{N}} \right)_{V, \beta} = -\frac{\ln Z_1}{\beta},$$

obtenemos

$$\mu = -U_0 + \frac{3}{2}\hbar\omega + 3\beta^{-1} \ln (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) - \beta^{-1} \ln g$$

y de (11.39) se sigue

$$\mu = \frac{1}{\beta} \ln (P_V \lambda_T^3 \beta),$$

de donde se desprende que

$$P_V = \left[e^{-\beta U_0} e^{\frac{3}{2}\beta\hbar\omega} (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^3 \right] \lambda^{-3} \kappa T$$

para $\beta U_0 \gg 1$, que es la expresión buscada para la presión de vapor del sólido.

Parte III
Tópicos Especiales

Capítulo 12

Fonones. El modelo de Debye

El Hamiltoniano de un sólido, que está constituido por átomos arreglados en una estructura cristalina, puede ser aproximado por una suma de términos tipo oscilador armónico con frecuencias que se corresponden con las de los modos normales de vibración de la estructura. Cada modo normal es clásicamente una onda de distorsión de los planos de la red cristalina, esto es, una onda sonora y en la teoría cuantizada estos modos normales dan lugar a cuantos llamados fonones. Si el sólido tiene N átomos, entonces tendrá $3N$ modos normales. Por lo tanto habrá $3N$ tipos diferentes de fonones. El número de fonones de cada tipo es igual al número de excitaciones elementales del oscilador correspondiente y puesto que este número puede ser cualquiera, los fonones obedecen la estadística de Bose y no hay conservación del número total. Al igual que en el caso de los fotones, podemos entonces trabajar en el ensemble gran canónico con $\mu = 0$. En lo que sigue, calcularemos las propiedades de equilibrio del sólido a partir de la función de partición para un gas de fonones no interactuantes.

12.1 Energía promedio y calor específico de un gas de fonones

La energía del estado del cristal se especifica dando n_i (el número de excitaciones del tipo i = número de fonones del modo i) para cada uno de los $3N$ modos normales, esto es dando el conjunto $\{n_i\}$. La energía total para la configuración $\{n_i\}$ es

$$E_{\{n_i\}} = \sum_{i=1}^{3N} n_i \hbar \omega_i.$$

La función de partición es (recuerde que no tenemos el vínculo $\sum_i n_i = N$)

$$Z(\beta, V) = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta E_{\{n_i\}}} = \prod_{i=1}^{3N} (1 - e^{-\beta \hbar \omega_i})^{-1}.$$

De aquí que

$$\ln Z(\beta, V) = - \sum_{i=1}^{3N} \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}),$$

de donde obtenemos para el número promedio de ocupación \bar{n}_i

$$\bar{n}_i = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial (\hbar\omega_i)} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}$$

y para la energía promedio

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1} = \sum_{i=1}^{3N} \hbar\omega_i \bar{n}_i.$$

En la teoría cuántica de los sólidos armónicos se tiene que el calor específico a volumen constante viene dado por

$$C_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1} \right)_V,$$

expresión que depende de manera detallada del espectro de los modos normales. En el límite $V \rightarrow \infty$, tenemos

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1} \rightarrow \frac{3V}{(2\pi)^3} \int_{\Omega} d^3k \frac{\hbar\omega(k)}{e^{\beta\hbar\omega(k)} - 1}$$

donde, de acuerdo con el modelo de Debye, Ω es el volumen en el espacio de momentos de una esfera de radio k_D , con k_D tal que

$$\frac{4}{3}\pi k_D^3 = \left(\begin{array}{c} \text{volumen del espacio } k \\ \text{ocupado por } N \text{ vectores} \\ \text{de onda} \end{array} \right) = \frac{(2\pi)^3}{V} N$$

(recuerde que $\frac{(2\pi)^3}{V}$ es el volumen por vector de onda en el espacio k). En este modelo, además, se supone válida la relación de dispersión

$$\omega = c|\vec{k}| = ck,$$

con c la velocidad del sonido, obteniéndose entonces

$$\frac{\bar{E}}{V} = \frac{3}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{k_D} dk k^2 \frac{\hbar ck}{e^{\beta\hbar ck} - 1}.$$

Definiendo $\omega_D \equiv ck_D$ y $k\Theta_D = \hbar\omega_D = \hbar ck_D$, tenemos

$$\bar{E} = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1},$$

que puede reescribirse como

$$\begin{aligned} \frac{\bar{E}}{N} &= \frac{9}{\beta^4 (\hbar\omega_D)^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} dt \frac{t^3}{e^t - 1} \\ &= \frac{9(\kappa T)^4}{(\kappa\Theta_D)^3} \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} dt \frac{t^3}{e^t - 1} = 9kT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} dt \frac{t^3}{e^t - 1}. \end{aligned}$$

Ahora bien, para $x \gg 1$ y con $\sum_{n=0}^{\infty} a^{nt} = \frac{1}{1-a^t}$, $a > 1$ y $t < 0$ (Gradshteyn-Ryzhik 1.231), se tiene

$$\begin{aligned} \int_0^x dt \frac{t^3}{e^t - 1} &\simeq \int_0^{\infty} dt \frac{t^3}{e^t - 1} = \int_0^{\infty} dt \frac{t^3 e^{-t}}{1 - e^{-t}} = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dt t^3 e^{-t} e^{-nt} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dt t^3 e^{-nt} = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = 6 \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}. \end{aligned}$$

Para $t \ll 1$, con $\frac{1}{e^t - 1} = \frac{1}{t} \left[1 - \frac{t}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_{2k} t^{2k}}{(2k)!} \right]$ (Gradshteyn-Ryzhik 1.213), se tiene para $x \ll 1$

$$\int_0^x dt \frac{t^3}{e^t - 1} \simeq \int_0^x dt t^3 \frac{1}{t} \left[1 - \frac{t}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_{2k} x^{2k}}{(2k)!} \right] = \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{8} + \dots$$

y por lo tanto

$$\frac{\bar{E}}{N} = 9kT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \times \begin{cases} \frac{\pi^4}{15} & \text{si } \frac{\Theta_D}{T} \gg 1 \\ \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 - \frac{1}{8} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^4 + \dots & \text{si } \frac{\Theta_D}{T} \ll 1 \end{cases}$$

El calor específico viene entonces dado por

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \begin{cases} 3Nk \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 + \dots \right] & \text{si } \Theta_D \ll T \\ \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 & \text{si } \Theta_D \gg T \end{cases}$$

Para $\Theta_D \ll T$, reteniendo solo el primer término, obtenemos el resultado clásico de Dulong y Petit y los términos adicionales dan las correcciones cuánticas a altas temperaturas al resultado clásico. A temperaturas extremadamente altas el modelo de fonones no interactuantes falla. Esto, debido al hecho de que las fuerzas entre los átomos de la red no son estrictamente fuerzas armónicas, los fonones no son estrictamente libres y la interacción entre ellos no se puede despreciar a altas temperaturas.

El resultado para temperaturas bajas concuerda muy bien con el experimento, lo que nos dice que a bajas temperaturas las excitaciones del sólido están contempladas esencialmente por fonones.

12.2 Ejercicios

1. Demuestre que en el modelo de Debye la entropía del gas de fonones viene dada por

$$S = -3N\kappa \ln(1 - e^{(\frac{\Theta_D}{T})}) + 12N\kappa \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} dt \frac{t^3}{e^t - 1}$$

y obtenga a partir de dicha expresión el comportamiento para bajas y altas temperaturas con respecto a la temperatura de Debye Θ_D .

Capítulo 13

Electrones en un metal

En una primera aproximación, es posible considerar a los electrones de conducción en un metal como esencialmente no interactuantes entre sí. Así, en lo que sigue, supondremos que el comportamiento de dichos electrones viene descrito por la distribución de Fermi-Dirac.

13.1 El calor específico electrónico

Veamos a continuación, como una aplicación de la distribución de Fermi-Dirac, el cálculo de la contribución electrónica al calor específico a volumen constante en un metal.

En un gas de electrones libres, no interactuantes entre sí, los niveles de energía de una partícula vienen especificados por el vector de onda \vec{k} y el espín $s = \frac{1}{2}$, con energías que son independientes de s y que vienen dadas por

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (13.1)$$

En la aproximación de electrón independiente, la energía promedio \bar{E} viene dada por

$$\bar{E} = 2 \sum_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) \bar{n}_{\vec{k}}. \quad (13.2)$$

Como ya es habitual, en el límite $V \rightarrow \infty$ tenemos

$$\frac{\bar{E}}{V} = 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \varepsilon(\vec{k}) f(\varepsilon(\vec{k})), \quad (13.3)$$

donde hemos definido

$$f(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}. \quad (13.4)$$

Por otro lado, en el límite $V \rightarrow \infty$, obtenemos

$$\frac{\bar{N}}{V} = 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f(\varepsilon(\vec{k})), \quad (13.5)$$

que puede ser usada para eliminar μ de la ec. (13.3)

Note que (13.3) y (13.5) dependen de \vec{k} solo a través de la energía $\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Integrando en coordenadas esféricas y con el cambio de variable de \vec{k} a ε , se tiene

$$\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f(\varepsilon(\vec{k})) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty d^3k k^2 f(\varepsilon(\vec{k})) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon), \quad (13.6)$$

donde

$$g(\varepsilon) \equiv \Theta(\varepsilon) \frac{m}{\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar}} \quad (13.7)$$

es la densidad de niveles. Esta última puede ser reescrita a su vez como

$$g(\varepsilon) = \Theta(\varepsilon) \frac{3}{2} \frac{n}{\varepsilon_F} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13.8)$$

donde ε_F es la energía de Fermi. En términos de $g(\varepsilon)$ se tiene

$$\frac{\bar{E}}{V} = \int_{-\infty}^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon) \quad (13.9)$$

y

$$\frac{\bar{N}}{V} = \int_{-\infty}^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon). \quad (13.10)$$

En general, integrales del tipo (13.9) y (13.10) son difíciles de evaluar. Sin embargo, para $T \ll \frac{\varepsilon_F}{\kappa}$ es posible obtener resultados como una expansión en potencias de T , siempre y cuando las funciones que acompañan a $f(\varepsilon)$ en el integrando varíen poco en un entorno κT de $\varepsilon = \mu$. Considérese la integral

$$\int_{-\infty}^\infty d\varepsilon H(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad (13.11)$$

y definamos

$$K(\varepsilon) \equiv \int_{-\infty}^\varepsilon d\varepsilon' H(\varepsilon'), \quad (13.12)$$

donde, es claro,

$$H(\varepsilon) = \frac{dK(\varepsilon)}{d\varepsilon}. \quad (13.13)$$

Así se tendrá

$$\int_{-\infty}^\infty d\varepsilon H(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^\infty d\varepsilon K(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right), \quad (13.14)$$

donde hemos integrado por partes. Puesto que f es cero para ε un poco mayor que μ y uno para ε un poco menor que μ , $\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}$ será diferente de cero solo en un entorno de μ .

De aquí que para $H(\varepsilon)$ no singular y que no varíe fuertemente en un entorno de $\varepsilon = \mu$, podamos evaluar (13.14) expandiendo $K(\varepsilon)$ como

$$K(\varepsilon) = K(\mu) + \sum_{n=1}^\infty \left. \frac{d^n K(\varepsilon)}{d\varepsilon^n} \right|_{\varepsilon=\mu} \frac{(\varepsilon - \mu)^n}{n!}. \quad (13.15)$$

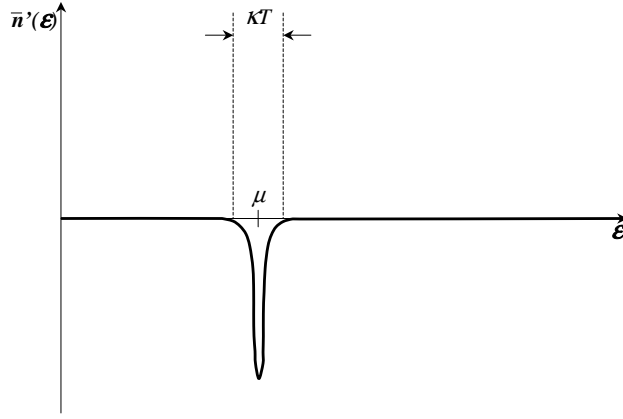


Figura 13.1: Derivada de la distribución de Fermi como función de ε .

Sustituyendo (13.15) en (13.14) se tiene, tomando en cuenta que $\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}$ es una función par de $\varepsilon - \mu$ y que por lo tanto solo los términos pares de (13.15) contribuyen en (13.14),

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon H(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon H(\varepsilon) + \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{(\varepsilon - \mu)^{2n}}{(2n)!} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \frac{d^{2n-1} H(\varepsilon)}{d\varepsilon^{2n-1}} \Bigg|_{\varepsilon=\mu}. \quad (13.16)$$

Finalmente, haciendo $\frac{(\varepsilon - \mu)}{kT} = x$ se tiene

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon H(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon H(\varepsilon) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (kT)^{2n} \frac{d^{2n-1} H(\varepsilon)}{d\varepsilon^{2n-1}} \Bigg|_{\varepsilon=\mu}, \quad (13.17)$$

donde

$$a_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^{2n}}{(2n)!} \left(-\frac{d}{dx} \frac{1}{e^x + 1} \right) = \left(2 - \frac{1}{2^{2(n-1)}} \right) \zeta(2n), \quad (13.18)$$

con ζ la función zeta de Riemann. En particular, se tiene

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} \text{ y } \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}.$$

La expansión (13.17) se conoce como la expansión de Sommerfeld.

Aplicando la expansión de Sommerfeld, (13.17), a las expresiones (13.9) y (13.10), se obtiene

$$\frac{\bar{E}}{V} = \int_0^{\mu} d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 [\mu g'(\mu) + g(\mu)] + 0(T^4) \quad (13.19)$$

y

$$\frac{\bar{N}}{V} = \int_0^{\mu} d\varepsilon g(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\mu) + 0(T^4). \quad (13.20)$$

La ecuación (13.20), como veremos, implica que μ difiere de ε_f por términos del orden de T^2 y de aquí que

$$\int_0^{\mu} d\varepsilon H(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon_f} d\varepsilon H(\varepsilon) + (\mu - \varepsilon_f) H(\varepsilon_f). \quad (13.21)$$

Haciendo esto en las integrales que aparecen en (13.19) y (13.20) tenemos

$$\begin{aligned} \frac{\bar{E}}{V} &= \int_0^{\varepsilon_f} d\varepsilon g(\varepsilon)\varepsilon + \varepsilon_f \left[(\mu - \varepsilon_f) g(\varepsilon_f) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\varepsilon_f) \right] \\ &\quad + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g(\varepsilon_f) + 0(T^4) \end{aligned} \quad (13.22)$$

y

$$\frac{\bar{N}}{V} = \int_0^{\varepsilon_f} d\varepsilon g(\varepsilon) + \left[(\mu - \varepsilon_f) g(\varepsilon_f) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\varepsilon_f) \right]. \quad (13.23)$$

Ahora bien,

$$\int_0^{\varepsilon_f} d\varepsilon g(\varepsilon) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_f} dk k^2 = \frac{\bar{N}}{V}$$

y por lo tanto, (13.23) implica que

$$\begin{aligned} \mu &= \varepsilon_f - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{g'(\varepsilon_f)}{g(\varepsilon_f)} \\ &= \varepsilon_f \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi kT}{2\varepsilon_f} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (13.24)$$

donde hemos usado (13.7). La ecuación (13.24) nos dice que la suposición hecha en (13.21) es correcta. Por otro lado, de (13.22) se tiene, haciendo uso de (13.24),

$$\frac{\bar{E}}{V} = \frac{\bar{E}_0}{V} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g(\varepsilon_f) \quad (13.25)$$

y el calor específico del gas de electrones vendrá dado por

$$c_V \equiv \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{3} \kappa^2 T g(\varepsilon_f) = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{\kappa T}{\varepsilon_f} \right) \frac{\bar{N}}{V} \kappa.$$

Capítulo 14

El Modelo de Ising*

No necesariamente toda invariancia del Hamiltoniano de un sistema cuántico debe también ser una invariancia del estado base del sistema. Un ejemplo estándar, en el que se presenta esta situación, es el ferromagneto de Heisenberg: un arreglo periódico de momentos magnéticos con interacción entre primeros vecinos. En este, aunque el hamiltoniano del sistema es invariante bajo rotaciones, el estado base del sistema es el estado en el que todos los momentos magnéticos están alineados en alguna dirección. Se dice entonces que hay rompimiento espontáneo de simetría. Este fenómeno se da en algunos metales cuando la temperatura es más baja que una cierta temperatura característica denominada temperatura de Curie. Así, una fracción de los espines de los átomos se alinea espontáneamente en la misma dirección dando lugar a una magnetización macroscópica diferente de cero. Por encima de la temperatura de Curie los espines están orientados al azar y la magnetización neta es cero. La transición del estado ferromagnético al estado no-ferromagnético es una transición de fase caracterizada por el hecho de que el calor específico del metal tiende a infinito a medida que la temperatura se aproxima a la temperatura de Curie.

En el modelo de Ising se simula un *dominio* ferromagnético. Su importancia descansa en el hecho de que el modelo bidimensional es el único ejemplo no trivial que presenta una transición de fase y a la vez admite un tratamiento exacto en mecánica estadística.

14.1 Definición del modelo

Veamos en algún detalle en que consiste el modelo de Ising [E. Ising, Z. Phys. **31** (1925) 253]. Consideremos un arreglo periódico n -dimensional ($n = 1, 2, 3$) de N espines S_i , con ($i = 1, 2, \dots, N$), donde cada S_i puede tomar solo uno de dos valores posibles: $+1$ ó -1 . El conjunto $\{S_i\}$ especifica el estado del sistema y la energía de dicha configuración viene definida por

$$E_{\{S_i\}} = - \sum_{\langle ij \rangle} \varepsilon_{ij} S_i S_j - B \sum_{i=1}^N S_i, \quad (14.1)$$

donde $\sum_{\langle ij \rangle}$ denota suma sobre pares de espines *primeros vecinos* y tanto la energía de interacción entre vecinos $\varepsilon_{ij} > 0$ como el campo magnético B se suponen constantes. Para el caso isótropo se tiene $\varepsilon_{ij} = \varepsilon$ y de aquí que

$$E_{\{S_i\}} = -\varepsilon \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - B \sum_{i=1}^N S_i. \quad (14.2)$$

Note que la interacción entre espines vecinos no es la interacción usual entre los dipolos magnéticos asociados, ya que esta última es muy débil como para producir ferromagnetismo. Aquí, S_i es el espín electrónico total del átomo que se encuentra en el sitio i y la interacción a la que aludimos es la denominada “interacción de intercambio”, que es consecuencia del principio de exclusión de Pauli. Esta interacción es en realidad de origen electrostático y los términos de interacción entre vecinos, tanto en (14.1) como (14.2), deberán entenderse como energías de interacción efectivas que resultan ser dependientes del espín.

La función de partición del sistema viene dada por

$$Z(\beta, B) = \sum_{S_1} \sum_{S_2} \cdots \sum_{S_N} \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^N E_{\{S_i\}} \right\}, \quad (14.3)$$

donde S_i toma los valores $+1$ y -1 , independientemente del valor que tome S_j para $i \neq j$.

Todas las funciones termodinámicas se obtienen, de la manera usual, a partir la función de partición (14.3). Así, la energía libre de Helmholtz viene dada por

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (14.4)$$

y la energía total promedio por

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \quad (14.5)$$

Por último, la magnetización viene dada por

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \sum_{S_1} \sum_{S_2} \cdots \sum_{S_N} \left[\left(\sum_i^N S_i \right) \frac{\exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^N E_{\{S_i\}} \right\}}{Z} \right] \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z. \end{aligned} \quad (14.6)$$

El valor que tome \bar{M} para $B = 0$ será denominado magnetización espontánea y si esta es diferente de cero diremos que el sistema es ferromagnético.

14.2 El Modelo de Ising unidimensional

En el modelo de Ising unidimensional, los N espines están localizados en un arreglo periódico unidimensional, interactuando cada espín únicamente con sus dos primeros vecinos y con un campo magnético externo. En este caso, la energía del sistema viene dada por

$$E = -\varepsilon \sum_{k=1}^N S_k S_{k+1} - B \sum_{k=1}^N S_k, \quad (14.7)$$

donde por conveniencia impondremos la condición de contorno periódica

$$S_{N+1} = S_1. \quad (14.8)$$

Así, la topología del sistema unidimensional resultante es igual a la de un círculo.

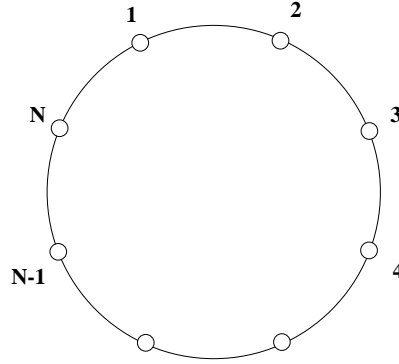


Figura 14.1: Topología del modelo de Ising unidimensional.

Considérese a continuación al sistema en contacto térmico con un reservorio. La función de partición correspondiente viene dada por

$$Z(\beta, B) = \sum_{S_1} \sum_{S_2} \cdots \sum_{S_N} \exp \left\{ \beta \sum_{k=1}^N (\varepsilon S_k S_{k+1} + B S_k) \right\} \quad (14.9)$$

donde cada S_k asume los valores $+1$ y -1 , independientemente de los valores que asuma S_j para $k \neq j$. Obsérvese que

$$Z(\beta, B) = \sum_{S_1} \sum_{S_2} \cdots \sum_{S_N} \exp \left\{ \beta \sum_{k=1}^N \left[\varepsilon S_k S_{k+1} + \frac{1}{2} B (S_k + S_{k+1}) \right] \right\}, \quad (14.10)$$

donde hemos usado (14.8).

Ahora, la función de partición (14.10) puede ser expresada en términos de matrices [H.A. Cramers y G.H. Wannier, Phys. Rev. **60** (1941) 252]. Definamos \mathbf{P} como el operador cuya representación matricial es la matriz 2×2 \mathcal{P} , con elementos dados por

$$\begin{aligned} \langle +1 | \mathbf{P} | +1 \rangle &\equiv \exp\{\beta(\varepsilon + B)\} \\ \langle -1 | \mathbf{P} | -1 \rangle &\equiv \exp\{\beta(\varepsilon - B)\} \\ \langle +1 | \mathbf{P} | -1 \rangle &\equiv \langle -1 | \mathbf{P} | +1 \rangle \equiv \exp(-\beta\varepsilon), \end{aligned} \quad (14.11)$$

esto es,

$$\mathcal{P} \equiv \begin{pmatrix} e^{\beta(\varepsilon+B)} & e^{-\beta\varepsilon} \\ e^{-\beta\varepsilon} & e^{\beta(\varepsilon-B)} \end{pmatrix}. \quad (14.12)$$

Entonces, podemos reescribir (14.10) como

$$Z(\beta, B) = \sum_{S_1} \sum_{S_2} \cdots \sum_{S_N} \langle S_1 | \mathbf{P} | S_2 \rangle \langle S_2 | \mathbf{P} | S_3 \rangle \cdots \langle S_N | \mathbf{P} | S_1 \rangle, \quad (14.13)$$

donde

$$\langle S|\mathbf{P}|S' \rangle \equiv \exp \left\{ \beta \left[\varepsilon S S' + \frac{1}{2} B (S + S') \right] \right\}, \quad (14.14)$$

con S y S' asumiendo los valores ± 1 de manera independiente. A continuación, usando

$$\sum_{S_i} |S_i\rangle \langle S_i| = | +1\rangle \langle +1| + | -1\rangle \langle -1| = \mathbf{1}, \quad (14.15)$$

que puede verificarse fácilmente con $\langle -|+ \rangle = \langle +|- \rangle = 0$ y $\langle +|+ \rangle = \langle -|- \rangle = 1$, se tiene finalmente

$$Z(\beta, B) = \sum_{S_1} \langle S_1 | \mathbf{P}^N | S_1 \rangle = \text{Tr} \{ \mathcal{P}^N \}. \quad (14.16)$$

Note que el hecho de que Z sea la traza de la representación matricial de la potencia N del operador \mathbf{P} es una consecuencia directa de la condición (14.8).

Ahora bien, sabemos que la traza de una matriz es invariante bajo cambios de base, por lo que podemos escribir \mathbf{P} en la base de sus autovectores obteniendo así una representación matricial diagonal

$$\mathcal{P}' = \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix} \Rightarrow \mathcal{P}'^N = \begin{pmatrix} (\lambda_+)^N & 0 \\ 0 & (\lambda_-)^N \end{pmatrix} \quad (14.17)$$

y de aquí que

$$Z = \text{Tr} \{ \mathcal{P}^N \} = \text{Tr} \{ \mathcal{P}'^N \} = (\lambda_+)^N + (\lambda_-)^N. \quad (14.18)$$

Los autovalores de (14.12) vienen dados por

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta\varepsilon} \left[\cosh(\beta B) \pm \sqrt{\cosh^2(\beta B) - 2e^{-2\beta\varepsilon} \sinh(2\beta\varepsilon)} \right], \quad (14.19)$$

donde es claro $\lambda_+ > \lambda_-$ para todo B . Para $N \rightarrow \infty$ solo λ_+ es importante, ya que

$$\frac{1}{N} \ln Z = \ln \lambda_+ + \ln \left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right) \right] \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \ln \lambda_+. \quad (14.20)$$

Se sigue entonces que la energía libre de Helmholtz por espín viene dada por

$$\frac{1}{N} F = -\varepsilon - \beta^{-1} \ln \left[\cosh(\beta B) + \sqrt{\cosh^2(\beta B) - 2e^{-2\beta\varepsilon} \sinh(2\beta\varepsilon)} \right] \quad (14.21)$$

y la magnetización por espín es entonces

$$\frac{1}{N} \bar{M} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z = \frac{\sinh(\beta B)}{\sqrt{\cosh^2(\beta B) - 2e^{-2\beta\varepsilon} \sinh(2\beta\varepsilon)}}. \quad (14.22)$$

Note que $\left. \frac{\bar{M}}{N} \right|_{B=0} = 0$ y por lo tanto el modelo de Ising unidimensional no presenta magnetización espontánea. Como es claro, la configuración promedio es el resultado de dos tendencias opuestas: alineación completa de los espines para minimizar la energía vs. orientación al azar de los espines para maximizar la entropía. Del resultado obtenido se concluye entonces que en el modelo de Ising unidimensional, el bajo número de vecinos provee una interacción que no es suficiente para sustentar la fase con magnetización espontánea.

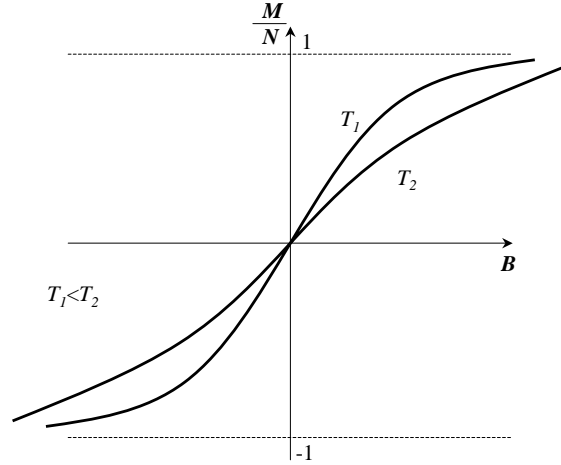


Figura 14.2: Magnetización del modelo de Ising unidimensional.

14.3 El Modelo de Ising bidimensional

En lo que sigue, daremos las bases generales sobre las que se construye el modelo de Ising bidimensional. Considere una red de $n + 1$ filas y $n + 1$ columnas, en la que se encuentran localizados $N = n^2$ espines con el requerimiento de que las configuraciones de la $(n + 1)$ -fila y de la $(n + 1)$ -columna sean idénticas a las de la primera fila y primera columna respectivamente. Esta condición de contorno endosa la red con la topología de un 2-toro. Denotando por μ_α ($\alpha = 1, 2, \dots, n$) el conjunto de las coordenadas de espín de la fila α , se tendrá que

$$\mu_{n+1} \equiv \mu_1$$

y la configuración de la red se especifica dando el conjunto $\{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n\}$.

Por hipótesis, la fila α solo interactúa con las filas $(\alpha + 1)$ y $(\alpha - 1)$. Sea $E(\mu_\alpha, \mu_{\alpha+1})$ la energía de interacción entre la fila α y la $(\alpha + 1)$. Sea $E(\mu_\alpha)$ la energía de interacción entre los espines de la fila α mas la energía de interacción con un campo magnético externo B . Entonces

$$E(\mu, \mu') = -\varepsilon \sum_{k=1}^n S_k S_{k'}$$

$$E(\mu) = -\sum_{k=1}^n (\varepsilon S_k S_{k+1} + B S_k)$$

donde μ y μ' denotan respectivamente la colección de coordenadas de espín en dos filas vecinas $\mu = \{S_1, \dots, S_n\}$ y $\mu' = \{S'_1, \dots, S'_n\}$. La energía total de la configuración $\{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n\}$ viene entonces dada por

$$E_{\{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n\}} = \sum_{\alpha=1}^n E(\mu_\alpha, \mu_{\alpha+1}) + E(\mu_\alpha)$$

y la función de partición es

$$Z(\beta, B) = \sum_{\mu_1} \sum_{\mu_2} \cdots \sum_{\mu_n} \exp \left\{ -\beta \sum_{\alpha=1}^n E(\mu_\alpha, \mu_{\alpha+1}) + E(\mu_\alpha) \right\}.$$

Definiendo P tal que

$$\langle \mu | P | \mu' \rangle \equiv \exp \{ -\beta [E(\mu_\alpha, \mu_{\alpha+1}) + E(\mu_\alpha)] \},$$

se tiene

$$\begin{aligned} Z(\beta, B) &= \sum_{\mu_1} \sum_{\mu_2} \cdots \sum_{\mu_N} \langle \mu_1 | P | \mu_2 \rangle \langle \mu_2 | P | \mu_3 \rangle \cdots \langle \mu_n | P | \mu_1 \rangle \\ &= \sum_{\mu_1} \langle \mu_1 | P^n | \mu_1 \rangle = \text{Tr} \{ P^n \} \end{aligned}$$

Puesto que la traza de P es independiente de la representación matricial, podemos evaluar $\text{Tr} \{ P^n \}$ en la representación en la que P es diagonal, esto es, en la base de sus autovectores. Al igual que en el caso unidimensional, es suficiente con encontrar el autovalor más grande de P , ya que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln \lambda_{\max},$$

donde $N = n^2$. El cálculo es sin embargo bastante complicado [L. Onsager, Phys. Rev. **65** (1944) 117; B. Kaufmann, Phys. Rev. **75** (1949) 1232] y no lo presentaremos aquí, simplemente nos limitaremos a mostrar algunos resultados. La energía libre de Helmholtz por espín para $B = 0$ es

$$\frac{\beta F(\beta, 0)}{N} = -\ln(2 \cosh(2\beta\varepsilon)) - \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi d\varphi \ln \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi} \right)$$

y la energía promedio por espín viene dada por

$$\frac{\bar{E}(\beta, 0)}{N} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\beta \frac{F}{N} \right] = -\varepsilon \coth(2\beta\varepsilon) \left[1 + \frac{2}{\pi} k' K_1(k) \right],$$

donde $K_1(k)$ es la integral elíptica de primer tipo

$$K_1(k) \equiv \int_0^{\pi/2} d\varphi \frac{1}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi}},$$

con

$$k \equiv \frac{2 \sin(2\beta\varepsilon)}{\cosh^2(2\beta\varepsilon)}$$

y

$$k' \equiv 2 \tanh^2 2\beta\varepsilon - 1.$$

Así, el calor específico $c(\beta, 0)$ viene dado por

$$\frac{1}{k} c(\beta, 0) = \frac{2}{\pi} (\beta\varepsilon \coth(2\beta\varepsilon))^2 [2K_1(k) - 2E_1(k)] - (1 - k') \left(\frac{\pi}{2} + k' K_1(k) \right),$$

donde $E_1(k)$ es la integral elíptica de segundo tipo

$$E_1(k) \equiv \int_0^{\pi/2} d\varphi \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi}$$

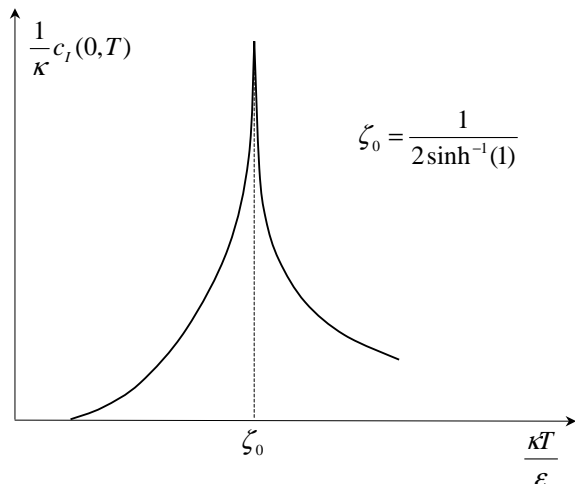


Figura 14.3: Calor Específico del modelo de Ising bidimensional.

y tenemos que el calor específico se aproxima logarítmicamente a infinito a medida que $T \rightarrow T_c$ (véase la figura 14.3), donde T_c satisface la relación $\tanh^2 2\varepsilon/kT_c = 1/2$.

El cálculo de la magnetización, igualmente complicado, fue hecho por Yang [C.N. Yang, Phys. Rev. **85** (1952) 809], obteniendo para la magnetización espontánea la expresión

$$\frac{1}{N}M(\beta, 0) = \begin{cases} 0 & , T > T_c \\ \{1 - [\sinh(2\beta\varepsilon)]^{-4}\}^{\frac{1}{8}} & , T < T_c \end{cases} \quad (14.23)$$

El gráfico de este resultado se muestra en la figura 14.4.

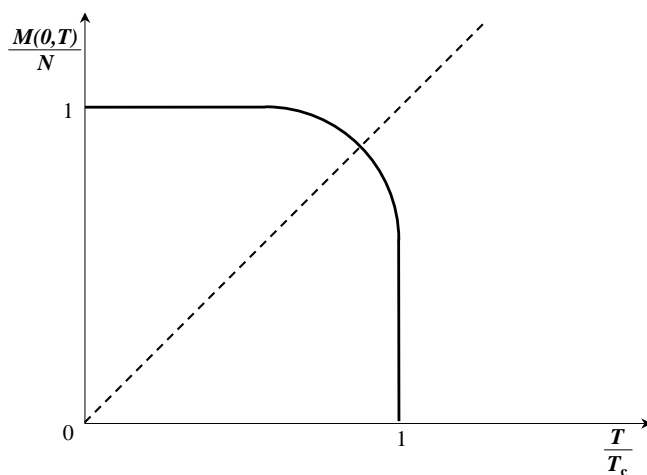


Figura 14.4: Magnetización espontánea ($B = 0$) del modelo de Ising bidimensional.

Bibliografía

Esta bibliografía incluye referencias a algunos textos del mismo nivel o mas avanzados que el presente trabajo. La misma refleja, necesariamente, los gustos del autor y no pretende ser exhaustiva.

Textos de nivel intermedio

Kittel C. & Kroemer H., *Thermal Physics* (W. H. Freeman, New York, 1980).

Ma S. K., *Statistical Mechanics* (World Scientific, Philadelphia, 1985).

Mandl F., *Statistical Physics* (Wiley, New York, 1971).

Reif F., *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw-Hill, New York, 1965).

Textos de nivel avanzado

Huang K., *Statistical Mechanics* (Wiley, New York, 1987).

Kubo, R., *Statistical Mechanics* (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1965).

McQuarrie D., *Statistical Mechanics* (Harper & Row, New York, 1976)

Índice de Materias

- Boltzmann
 - constante de, 19
 - estadística, 73, 75
 - factor de, 12
 - función de partición, 75
 - gas ideal, 73, 76
- Bose-Einstein
 - condensación, 22
 - estadística, 57
 - gran función de partición, 60
- Bosones, 57, 59
- calor específico, 21
 - gas de electrones, 92
 - gas ideal monoatómico, 21
 - modelo de Debye, 87
 - modelo de Einstein, 29
- Cantidad extensiva, 44, 76
- Cantidad intensiva, 45, 76
- Cuerpo negro, 67
 - radiación, 67, 70
- Curie, ley de, 34
- Debye, modelo de, 85
- Densidad de estados, 13, 37, 41, 55
 - gas ideal clásico, 40
 - oscilador armónico, 40
- Dirac, distribución δ , 37
- Dispersión, *véase* fluctuaciones
- Distribución canónica, 12, 14
 - valores medios, 13
- Distribución de Planck, 69
- Distribución de Poisson, 78
- Distribución de velocidades de Maxwell, 76
- Distribución gran canónica, 53
 - valores medios, 54
- Ecuación de estado
 - gas ideal clásico, 19
 - gas ideal cuántico, 60
- Einstein, modelo de, 28
- Electrones en un metal, 89
 - calor específico, 89
- Energía de Fermi, 61, 90
- Energía libre
 - Gibbs, 55
 - Helmholtz, 44, 54, 76, 79, 94
- Ensemble, 9
 - canónico, 11, 12, 23, 37, 44, 53
 - gran canónico, 56, 58
 - microcanónico, 10, 47, 55
- Entropía, 43–45, 47, 48
 - aditividad, 46, 49
- Equilibrio, 10
- Equilibrio químico, 79
- Estadística de Boltzmann, 73
 - distribución, 75
 - función de partición, 75
- Estadística de Bose-Einstein, 57
 - distribución, 60
 - gran función de partición, 60
- Estadística de Fermi-Dirac, 57
 - distribución, 59
 - gran función de partición, 59
- Estados accesibles, 9–14, 16, 45
- Factor de Boltzmann, 12
- Fermi, energía de, 61
- Fermi-Dirac
 - estadística, 57
 - función de partición, 59
- Ferromagnetismo, 93
- Fluctuaciones
 - de la energía, 23
 - número de partículas, 77

- Fonones, 85
- Fotones, 67
 - estadística, 67
 - función de partición, 68
- Fuerza generalizada, 46
- Función de partición
 - ensemble canónico, 12
 - ensemble gran canónico, 53
 - ensemble microcanónico, 55
 - fotones, 68
 - gas ideal clásico, 19
 - isoterma-isobárica, 55
 - oscilador armónico, 28
 - sistemas independientes, 31
- Gas ideal clásico, 19
 - densidad de estados, 40
 - ecuación de estado, 19
 - función de partición, 19
- Gas ideal cuántico, *véase* Estadísticas de Bose-Einstein y Fermi-Dirac, 59
 - ecuación de estado, 60
- Gibbs, energía libre, 55
- Helmholtz, energía libre, 44, 54, 76, 79, 94
- Interacción térmica, 11
- Ising, modelo de, 93
- Ley de Curie, 34
- Maxwell
 - distribución de velocidades, 76
 - relaciones de, 45
- Mecánica estadística, 9
- Modelo de Debye, 85
- Modelo de Einstein, 28
- Modelo de Ising, 93, 94, 97
 - ferromagnetismo, 93
- Oscilador armónico, 25
 - clásico, 27
 - cuántico, 25
 - densidad de estados, 40
 - energía térmica, 26
 - función de partición, 28
- Paramagnetismo, 34
- Planck
 - constante de, 9
 - distribución de, 69
 - ley de radiación, 70
- Poisson, distribución de, 78
- Postulado de la igualdad a priori de las probabilidades, 10
- Potencial químico, 53, 54, 78, 79
 - energía de Fermi, 61
- Presión
 - como fuerza generalizada, 46
 - ejercida por gas de Fermi-Dirac, 62
 - ejercida por gas de fotones, 71
 - ejercida por gas ideal clásico, 19
 - en mecánica estadística, 15
 - mezcla de gases, 32
- Primer principio de la termodinámica, 43
- Principio de exclusión de Pauli, 57
- Probabilidad, 9
- Proceso cuasiestático, 44
- Radiación electromagnética, 67
 - en equilibrio térmico, 67
- Redes cristalinas, 85
 - vibraciones en sólidos, 85
- Relaciones de Maxwell, 45
- Reservorio térmico, 11
- Segundo principio de la termodinámica, 43
- Sistemas estadísticamente independientes, 31
- Sommerfeld, expansión de, 91
- Stefan-Boltzmann, ley de radiación, 70
- Susceptibilidad magnética, 14
- Temperatura, 19, 44
- Tercer principio de la termodinámica, 44
- Termodinámica, 43, 44
 - principios, 43
 - relaciones, 45
- Valores medios, 13, 54