

Física Estadística

Uneducated - Physicist

Contents

1	Introducción	3
1.1	Descripción termodinámica	3
1.2	Descripción clásica	4
1.3	Hipótesis de la física estadística clásica	6
1.4	Descripción cuántica	7
1.5	Hipótesis de la física estadística cuántica	7
1.6	Teoremas, ergodicidad y límite termodinámico	8
1.6.1	Teorema de Liouville	8
1.6.2	Teorema de Poincaré	8
1.6.3	Ergodicidad	9
1.7	Valor medio	9
1.8	Extensividad	9
2	Colectividad Microcanónica	11
2.1	Función delta de Dirac y función escalón	11
2.2	Introducción a la colectividad Microcanónica	11
2.2.1	Aplicación al gas ideal clásico	12
2.3	Conexión con la termodinámica	14
2.3.1	Entropía de un gas ideal	15
2.4	Paradoja de Gibbs	16
2.5	Ley de composición o convolución	17
2.5.1	Conjunto de N osciladores armónicos	18
2.6	Microcanónica cuántica	19
2.6.1	Paramagnetismo	20
3	Colectividad canónica	25
3.1	Función de partición clásica	25
3.2	Distribución de energía	26
3.3	Energía libre de Helmholtz y entropía	27
3.4	Sistemas ideales	28
3.5	Aplicación al gas ideal. Paradoja de Gibbs	28
3.6	Teorema de equipartición	29
3.6.1	Aplicación	30
3.7	Descripción de un sólido	31
4	Colectividad canónica cuántica (Maxwell-Boltzmann)	34
4.1	Maxwell-Boltzmann. Fundamentos de la canónica cuántica	34
4.2	Canónica cuántica para sistemas ideales	34
4.3	Número de ocupación	36
4.4	Gas ideal	37
4.5	Osciladores	39
4.5.1	Sólidos	39
5	Macrocanónica	40
5.1	Macrocanónica clásica	40
5.1.1	Entropía y potencial de Landau	41
5.1.2	Fluctuaciones	43
5.1.3	Gas ideal	44
5.2	Macrocanónica cuántica	44
5.2.1	Macrocanónica cuántica para sistemas ideales	45
5.2.2	Distribución de niveles de ocupación	47
5.2.3	Densidad de estados para un gas ideal	49
6	Bosones	50
7	Fermiones	54
8	Apéndice	56
8.1	Paso al continuo	56

1 Introducción

La física estadística permite el estudio de sistemas macroscópicos, los cuales el número de partículas son del orden de 10^{23} . Para el estudio de dichos sistemas no puede utilizarse la mecánica ya que, ante un número tan grande de elementos, habría que resolver innumerables ecuaciones individuales para cada partícula del sistema.

Para resolver este problema, la física estadística relaciona el comportamiento macroscópico con el microscópico:

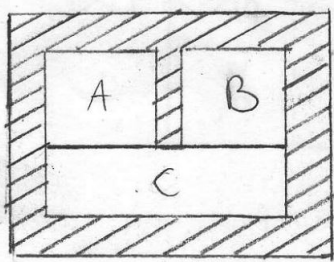
- **Microestado:** Contiene toda la información de las componentes de las partícula del sistema. Su evolución viene dada por las leyes de la mecánica.
- **Macroestado:** Se describe mediante variables que se refieren al sistema como un todo. Siguen las leyes de la termodinámica.

1.1 Descripción termodinámica

El objetivo de la termodinámica es definir de manera apropiada cantidades físicas (de estado) que caractericen los macroestados de la manera más ambigua posible y las relacione entre sí mediante ecuaciones de valor universal.

Los sistemas termodinámicos se definen como un conjunto arbitrario de materia, cuyas propiedades se describen a partir de parámetros macroscópicos, confinada por "paredes" que las separan de los alrededores.

Principio cero

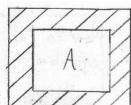


La temperatura se relaciona con el equilibrio termodinámico de un sistema de modo que, dos cuerpos en contacto térmico experimentarán cambios en las variables de estado hasta lograr el equilibrio ($T_A = T_B$). Dicho estado es importante, ya que las variables de estado únicamente están definidas y son medibles en el equilibrio.

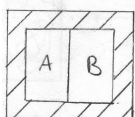
Además, puede darse un estado de equilibrio transitivo. Si A y C están en equilibrio, y a su vez B y C también lo están, entonces A y B están en equilibrio.

Principio uno

Se conoce como el principio de conservación de la energía. El intercambio de la energía interna en un proceso reversible o no, viene dado por:



Sea A un sistema aislado $\Rightarrow dU_A = 0$ y U_A es constante



Supongamos que se produce un intercambio de energía entre A y B.

$$dU_A = -dU_B \Rightarrow \Delta U = 0, dU = 0$$

$$dU = \delta W + \delta Q + \mu dN$$

Principio dos

De todos los procesos posibles en la naturaleza solo existen aquellos que cumplen:

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$

donde $S \equiv$ entropía, es máxima en el estado de equilibrio. Entonces, la variación de energía interna puede expresarse como

$$dU = -PdV + TdS + \mu dN$$

Como ya sabemos de cálculo, $f(x, y, z) \rightarrow df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz$, entonces, la energía interna es una función de estado

$$U = U(V, S, N) \quad \textbf{ecuación fundamental}$$

Se puede concluir que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N} = -p \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N} = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V, S} = \mu$$

$$PV = nRT, \quad U = \frac{3}{2}nRT$$

La ecuación fundamental tiene toda la información del sistema, pero existen otras ecuaciones que contienen la misma información

$$U + VP = H(P, S, N) \quad \text{donde} \quad \mathbf{H}(\mathbf{P}, \mathbf{S}, \mathbf{N}) \equiv \textbf{entalpía} \quad (1.1)$$

$$\boxed{U - TS = F(V, T, N)} \quad \text{donde} \quad \mathbf{F}(\mathbf{V}, \mathbf{T}, \mathbf{N}) \equiv \textbf{energía o potencial de Helmholtz} \quad (1.2)$$

$$\boxed{U - TS - N\mu = \Omega(V, T, \mu)} \quad \text{donde} \quad \mathbf{\Omega}(\mathbf{V}, \mathbf{T}, \mu) \equiv \textbf{potencial de Landau} \quad (1.3)$$

La entropía es máxima en el equilibrio ($dS = 0$). En dicho estado, U, H, F y Ω son mínimos. A pesar de tratar sistemas con 10^{23} partículas, este queda definido por unas pocas variables.

1.2 Descripción clásica

Se toma como partícula un punto material. Podemos definir la posición como un vector de 3 dimensiones, por ejemplo

$$\vec{r}(x, y, z) = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z$$

Podemos representar la posición mediante **coordenadas generalizadas**

$$q \equiv (q_1, q_2, q_3)$$

Supongamos ahora que tenemos un sistema de N partículas. Para describir el sistema se necesitan 3N grados de libertad (3 g.d.l por partícula). Podemos construir un espacio matemático \mathbb{R}^{3N} donde la dinámica del sistema es una trayectoria en dicho espacio.

En física estadística se usa la mecánica hamiltoniana, que sustituye las velocidades generalizadas por los momentos conjugados, p_i . El sistema vendrá descrito por un espacio \mathbb{R}^{6N} . Esta representación tiene la ventaja de que las ecuaciones de movimiento son ecuaciones diferenciales de primer orden. El hamiltoniano es

$$H = \sum_{i=1}^{6N} p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i)$$

La evolución temporal del sistema viene dada por las **ecuaciones de Hamilton**:

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases} \quad i = 1, \dots, 6N$$

En el espacio 6N-dimensional antes definido, a cada punto del espacio le corresponde un estado mecánico. A este espacio le llamamos **espacio de fases** Γ del sistema. La trayectoria física es la evolución temporal del estado mecánico del sistema. La solución de las ecuaciones de Hamilton nos da la evolución temporal de las coordenadas q y p. Suponiendo que somos capaces de solucionar esas 10^{23} ecuaciones, seremos capaces de conocer cualquiera de sus estados. El problema es que son demasiadas ecuaciones.

Hamiltonianos

En la mayor parte de los sistemas, el hamiltoniano es simplemente la suma de la energía cinética y la energía potencial.

$$H = T + V$$

Cuando no hay interacción entre las partículas del sistema, se dice que el sistema es ideal, y el hamiltoniano del sistema conjunto se puede escribir como la suma de los hamiltonianos de cada partícula.

$$H = \sum_j^N H_j$$

El hamiltoniano depende de las coordenadas generalizadas y los momentos conjugados. No obstante, habitualmente depende también de parámetros externos, como pueden ser el campo magnético, el volumen en el que están contenidas las partículas, etc. Esto se denota como $H = H(q, p, \alpha)$, donde α es el parámetro externo.

Función dinámica

Habitualmente queremos conocer magnitudes físicas de un sistema como su energía, momento, etc. Estas funciones que dependen del estado mecánico del sistema se llaman **funciones dinámicas**, $b(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$, y su evolución temporal viene dada por

$$\dot{b}(q, p, t) = \frac{d}{dt} b(q, p, t) = \frac{\partial b}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial b}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial b}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t} \right] = \frac{\partial b}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial b}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial b}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right]$$

Para simplificar esta expresión se introducen los **corchetes de Poisson**:

$$\{a, b\} = \sum_i \left[\frac{\partial a}{\partial q_i} \frac{\partial b}{\partial p_i} - \frac{\partial a}{\partial p_i} \frac{\partial b}{\partial q_i} \right]$$

Cuyas propiedades fundamentales son

$$\{a, a\} = 0, \quad \{a, b\} = -\{b, a\}, \quad \{q_i, q_j\} = \{p_i, p_j\} = 0, \quad \{q_i, p_j\} = \delta_{ij}$$

Así, la evolución temporal de las funciones dinámicas es simple:

$$\dot{b}(q, p, t) = \frac{\partial b}{\partial t} + \{b, H\} \quad (1.4)$$

Se llama **integral o constante de movimiento**, $\dot{c}(q, p)$, si

$$\dot{c}(q, p) = \{c, H\} = 0$$

Es decir, si la función dinámica no depende explícitamente del tiempo y, además, se anula el corchete de Poisson, entonces es una constante de movimiento.

El hamiltoniano es una constante de movimiento si el parámetro externo, α , es independiente del tiempo ($\partial\alpha/\partial t = 0$):

$$\dot{H}(q, p, \alpha) = \{H, H\} = 0$$

Es decir, la energía se conserva. Por tanto, el corchete de Poisson de dos constantes de movimiento es cero. Si tenemos tres integrales de movimiento constantes de movimiento c_1 , c_2 y c_3 podemos escribir la **identidad de Jacobi**

$$\{c_1, \{c_2, c_3\}\} + \{c_3, \{c_1, c_2\}\} + \{c_2, \{c_3, c_1\}\} = 0$$

1.3 Hipótesis de la física estadística clásica

Para tener en cuenta el tratamiento estadístico, partiremos de una **densidad de probabilidad** $\rho(\{q, p\}; t)$, que debe de estar normalizada (omitiremos t porque no contribuye a la integral):

$$\int_{\Gamma} \rho(\{q, p\}) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f = 1, \quad \rho \geq 0$$

Esta integral debe ser adimensional. Como las dimensiones de cada $dq_i dp_i$ son $Kg m^2/s = J \cdot s$, necesariamente las unidades de la densidad de probabilidad deben ser $(J \cdot s)^{-DN}$. Al ser una densidad de probabilidad, la probabilidad de que el sistema esté en la región R del espacio de fases es:

$$P(R) = \int_R \rho(\{q, p\}) dq dp$$

donde $\begin{cases} dq = d^f q = dq_1 \dots dq_f \\ dp = d^f p = dp_1 \dots dp_f \end{cases}$ y, en este caso $f = DN$.

Puesto que la densidad de probabilidad es una función de las posiciones y los momentos, se trata de una función dinámica, y su dependencia temporal viene dada por la ecuación (1.4):

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\}$$

Esto se puede entender considerando ρ como una función:

$$\rho(t) = \rho(q_1(t), \dots, q_f(t); p_1(t), \dots, p_f(t); t),$$

de tal forma que $d\rho/dt$ indica cómo cambia $\rho(t)$ según la anterior fórmula; y $\partial\rho/\partial t$ indica el cambio de ρ evaluada siempre en el mismo punto del espacio de fases. El teorema de Liouville garantiza que se cumple:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\} = \{H, \rho\}$$

Una interpretación de esto es que si tenemos una región $R(0)$ en el instante inicial y se deja evolucionar el sistema hasta otra región $R(t)$, sus volúmenes son iguales.

La **hipótesis ergódica** establece que el resultado de la medida macroscópica de una función dinámica es un promedio temporal en un tiempo suficientemente largo. Esta suposición es lógica ya que el tiempo que tardan en cambiar las magnitudes microscópicas es mucho menor que el tiempo de reacción de los dispositivos de medida. Matemáticamente, esto se puede representar como:

$$\langle b \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau b(t) dt = \int b(q, p) \rho(q, p) dp dq$$

La primera expresión es la hipótesis ergódica, mientras que la segunda es la forma de calcular cualquier promedio a partir de una densidad de probabilidad. Este hecho es de notable importancia ya que para calcular el promedio temporal no necesitamos conocer la evolución temporal, sino que basta conocer la densidad de probabilidad, que es constante.

En un estado de equilibrio, ρ no depende del tiempo, $\partial\rho/\partial t = 0$. Por otro lado, el teorema de Liouville afirma que la probabilidad de cualquier punto del espacio de fases Γ es constante en el tiempo. Entonces:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\} = 0 \quad \Rightarrow \quad \{H, \rho\} = 0$$

Por lo que ρ solo puede ser función de constantes del movimiento, aquellos que no varían por la dinámica del sistema, es decir, que se mantienen constantes a lo largo del tiempo.

Supondremos que los sistemas son altamente caóticos, con el hamiltoniano H como única constante del movimiento, por lo que la densidad de probabilidad solo depende del hamiltoniano (y sus parámetros externos)

$$\rho = \rho(H)$$

1.4 Descripción cuántica

No podemos recurrir a trayectorias como en la descripción clásica. El estado de un sistema cuántico está determinado por una función de onda, en un espacio de Hilbert \mathcal{H} , que puede interpretarse matemáticamente como un vector en dicho espacio.

Los observables son operadores lineales hermíticos que actúan sobre \mathcal{H} , y sus posibles valores de medición son sus autovalores con probabilidad

$$A|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle \quad \rightarrow \quad P_n(a_n) = |\langle\phi_n|\psi\rangle|^2$$

El **valor esperado** de un observable se interpreta como el valor medio de un número infinito de medidas:

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$$

Evolución temporal

La evolución temporal del sistema viene dada por la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$$

donde

$$H = -\hbar^2 \sum_i \frac{\nabla^2}{2m_i} + V$$

cuya solución es, para un hamiltoniano independiente del tiempo

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{H}{\hbar}t} |\psi(0)\rangle = \sum_n C_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} |\psi_n\rangle \quad \text{con} \quad \begin{cases} H |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \\ C_n = \langle \psi_n | \psi \rangle \end{cases}$$

1.5 Hipótesis de la física estadística cuántica

Comenzaremos suponiendo que el resultado de un experimento termodinámico es un promedio temporal muy largo:

$$\langle A \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle dt = \sum_n |C_n|^2 \langle \phi_n(t) | A | \phi_n(t) \rangle,$$

con $0 \leq |C_n|^2 \leq 1 \quad \forall n$; $\sum_n |C_n|^2 = 1$.

Los $|\phi_n\rangle$ son autoestados de A. Medir A es considerar que el sistema se encuentra en uno de sus autoestados con probabilidad $|C_n|^2$. Estas indican la probabilidad clásica de que el sistema se encuentre en esos estados; no es una superposición cuántica, sino un desconocimiento clásico sobre el estado real del sistema. Esto nos lleva a introducir la **matriz densidad**, ρ .

Supongamos que la trayectoria es aleatoria, pero el sistema pasa de un microestado a otro. El sistema puede encontrarse en cualquiera de sus microestados con una cierta probabilidad P_n . La matriz densidad que recoge dicho resultado es:

$$\boxed{\rho = \sum_n P_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \quad \text{con} \quad P_n = |C_n|^2 ; \quad \sum_n |C_n|^2 = \sum_n P_n = 1}$$

La matriz densidad permite escribir fácilmente los promedios de los observables. Para ello, consideramos una base ortonormal $|b_m\rangle$ y calculamos:

$$\langle A \rangle = \sum_n P_n \langle \phi_n(t) | A | \phi_n(t) \rangle = \sum_{m,n} |C_n|^2 \langle \phi_n | b_m \rangle \langle b_m | A | \phi_n \rangle = \sum_{m,n} |C_n|^2 \langle b_m | A | \phi_n \rangle \langle \phi_n | b_m \rangle \Rightarrow$$

donde se ha empleado $I = \sum_n |b_n\rangle \langle b_n|$ con $\{|b_n\rangle\}$ ortonormal.

$$\langle A \rangle = \sum_m \langle b_m | A \rho | b_m \rangle = \text{tr}(A \rho) \quad \forall \{|b_n\rangle\} \text{ ortonormal}$$

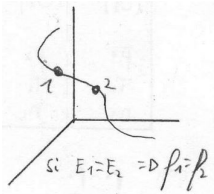
La evolución temporal de la matriz densidad se puede calcular mediante la ecuación de Schrödinger:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n |C_n|^2 |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = i\hbar \sum_n |C_n|^2 \left[\frac{\partial |\phi_n\rangle}{\partial t} \langle \phi_n| + |\phi_n\rangle \frac{\partial \langle \phi_n|}{\partial t} \right] \\ &= \sum_n |C_n|^2 H |\phi_n\rangle \langle \phi_n| - |C_n|^2 |\phi_n\rangle \langle \phi_n| H = [H, \rho] \Rightarrow \end{aligned}$$

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho]$$

Nótese el parecido con la versión clásica, $\partial \rho / \partial t = \{H, \rho\}$. Por último, en un estado de equilibrio, la matriz densidad no puede depender del tiempo

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad \Rightarrow \quad [H, \rho] = 0$$

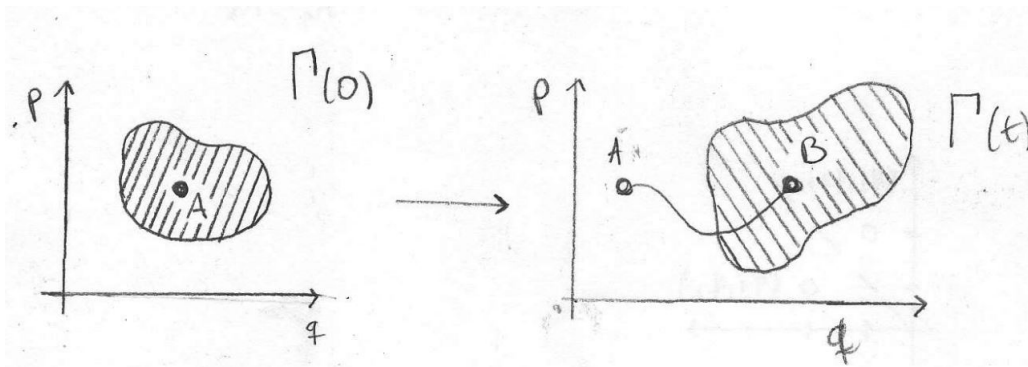


entonces, ρ es una constante del movimiento. Luego la matriz densidad solo depende del hamiltoniano $\rho = \rho(H)$, es decir, todos los procesos de misma energía tienen la misma probabilidad de que la trayectoria pase por ellos.

1.6 Teoremas, ergodicidad y límite termodinámico

1.6.1 Teorema de Liouville

Si consideramos una región del espacio de fases, al evolucionar tras desplazarse sobre la trayectoria, cada uno de sus puntos se transforma al cabo del tiempo en una región de forma diferente ubicada en otra parte del espacio fásico. El **teorema de Liouville** afirma que a pesar de la traslación y el cambio de forma, el volumen de dicha región permanecerá invariante. Además, debido a la continuidad de la evolución temporal, si la región es convexa inicialmente seguirá siéndolo tras la evolución.



1.6.2 Teorema de Poincaré

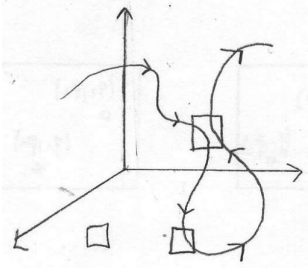
El **teorema de recurrencia de Poincaré** establece que ciertos sistemas, después de un tiempo suficientemente largo pero finito, volverán a un estado muy cercano, si no exactamente igual al estado inicial. El **tiempo de recurrencia de Poincaré** es el tiempo transcurrido hasta la recurrencia.

Se traduce en que la trayectoria pasa por todos los puntos tales que $H(q, p) = E$, en un tiempo de repetición $\tau \sim 10^N$, con $N \equiv$ número de partículas.

1.6.3 Ergodicidad

La **hipótesis de ergodicidad** establece que, sobre un periodo prolongado de tiempo, el tiempo de permanencia en una región dada del espacio de fases de microestados con la misma energía es proporcional al volumen de la región, o sea, todos los microestados accesibles son igualmente probables a lo largo de un período prolongado.

1.7 Valor medio



¿Cuál es la probabilidad de que la trayectoria pase por un punto dado? Suponga que se desconoce su trayectoria. Entonces, la probabilidad de que el sistema se encuentre entre (q, p) y $(q + dq, p + dp)$ es

$$\rho(\{q, p\}) dq dp \equiv prob \longrightarrow \rho(\Gamma) d\Gamma$$

donde $dq dp \equiv dq_{1x} dq_{1y} dq_{1z} \dots dq_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \dots$ 2DN. Para que tenga sentido probabilístico, ρ debe de estar normalizada:

$$\int \rho(\{q, p\}) dq dp = 1 \quad (adimensional)$$

Para que la normalización sea adimensional, las dimensiones de ρ deben ser $[\rho] = [dq dp]^{-1} = ([q]^{DN} \cdot [p]^{DN})^{-1} = ([q] \cdot [p])^{-DN} = h^{-DN}$, es decir, Acción = energía \times tiempo. Sin embargo, nos interesa definir una ρ adimensional, por lo que vamos a extraer sus dimensiones con la ayuda de una constante de integración, \mathcal{C} , que, a su vez, usaremos para normalizar ρ . Entonces, sea ρ normalizada y adimensional,

$$\int dq dp \frac{\rho}{\mathcal{C}} = 1 \Rightarrow \mathcal{C} = \int dq dp \rho = [dq dp] \Rightarrow \mathcal{C} \equiv h^{DN} \equiv \text{Constante de acción}$$

Por lo tanto, podemos redefinir la normalización de ρ como

$$\boxed{\int dq dp \frac{\rho}{h^{DN}} = 1}$$

Con todo esto, sea ρ^* la matriz densidad de probabilidad dimensional y normalizada, y ρ la **matriz densidad de probabilidad adimensional y normalizada**, entonces

$$\rho^* = \frac{\rho}{h^{DN}}$$

Una vez ρ normalizada y adimensional, entonces podemos definir el **valor medio** de una variable arbitraria $F(\{q, p\})$:

$$\langle F \rangle = \int \frac{dq dp}{h^{DN}} F(\{q, p\}) \rho(\{q, p\})$$

que tiene las dimensiones de F.

1.8 Extensividad

Sea un sistema que contiene un número de partículas del orden $N \approx 10^{23}$, es decir $N \gg 1$, entonces su energía $E \gg e_0$, con $e_0 \equiv$ energía de una partícula, es decir, la energía del sistema es mucho mayor que la energía de una sola partícula. También $V \gg v_0$, el volumen del sistema es mayor que el individual. Cuando $N \rightarrow \infty$ las variables las variables extensivas del sistema también tienden a infinito, entonces

$N, E, V, S, F \rightarrow \infty$

$$\frac{E}{N} = e_0 = cte, \quad \frac{V}{N} = v_0 = cte \quad (extensividad)$$

Entonces las funciones de estado son homogéneas de grado 1

$$\boxed{S(\alpha N, \alpha E, \alpha V) = \alpha S(N, E, V)}$$

.

2 Colectividad Microcanónica

2.1 Función delta de Dirac y función escalón

Se tratan de distribuciones, no de funciones:

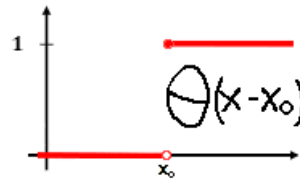
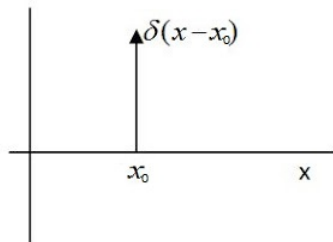
- Delta de Dirac:

$$\delta(x-x_0) = \delta(x_0-x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x = x_0 \\ 0 & \text{si } x \neq x_0 \end{cases} \Rightarrow \int dx \delta(x-x_0) f(x) = f(x_0), \quad \text{dimensiones} \quad [\delta] = [x]^{-1}$$

- Función escalón:

$$\theta(x-x_0) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < x_0 \\ 1 & \text{si } x \geq x_0 \end{cases} \Rightarrow$$

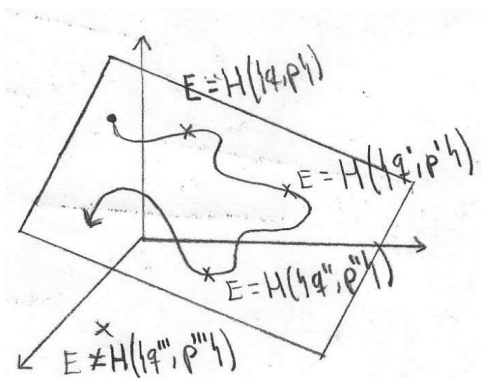
$$\int dx \theta(x-x_0) f(x) = \int_{-\infty}^{x_0} dx \theta(x-x_0) f(x) + \int_{x_0}^{\infty} dx \theta(x-x_0) f(x) = \int_{x_0}^{\infty} dx f(x)$$



Además, se tiene la relación

$$\frac{d\theta}{dx} = \delta \quad (2.1)$$

2.2 Introducción a la colectividad Microcanónica



Sea un sistema cerrado y aislado, es decir, tanto el número de partículas N como la energía permanecen constantes y que queda determinado en función de (N, V, E) . En estas condiciones llamamos macroestado al estado macroscópico del sistema, que vendrá descrito por su energía E , un parámetro externo y el número de partículas N . Sin embargo, en principio puede haber muchas configuraciones microscópicas distintas que produzcan el mismo macroestado; estas reciben el nombre de microestado. Como la energía es constante, esta se conserva durante toda la evolución, por lo que la trayectoria recorre los puntos que satisfacen $H(\{q, p\}) = E$ con $E = cte$. La densidad de probabilidad es

$$\rho(\{q, p\}) = \begin{cases} 0 & \text{si } H(\{q, p\}) \neq E \\ cte & \text{si } H(\{q, p\}) = E \end{cases}$$

por lo que se puede escribir

$$\rho(\{q, p\}) = cte \delta(H(\{q, p\}) - E)$$

ya que, como ya vimos, dos puntos con la misma energía tienen la misma probabilidad porque $\rho = \rho(H)$. Queremos normalizarla hallando el valor de la constante

$$1 = \int dq dp \rho = \int \frac{dq dp}{h^{DN}} \frac{\delta(H - E)}{\omega}, \quad \text{donde } \frac{1}{\omega} \equiv \text{constante de normalización}$$

entonces

$$\boxed{\omega = \int \frac{dq dp}{h^{DN}} \delta(H - E)} \quad y \quad \omega = \omega(E, N, \alpha, m, \dots) \equiv \text{número de microestados} \quad (2.2)$$

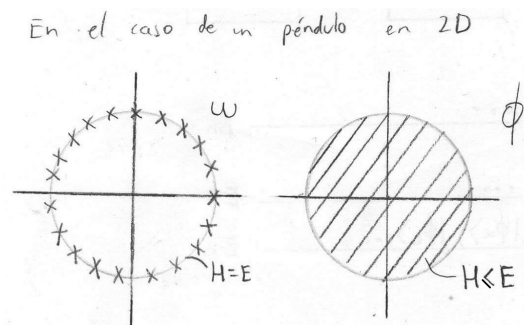
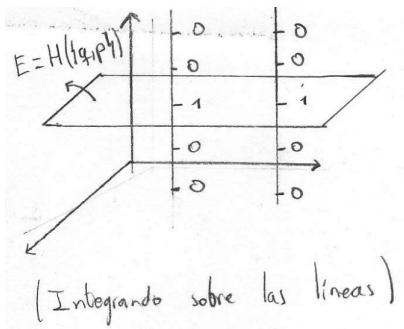
donde $\alpha = V, B, \dots$ son las propiedades del sistema. Entonces, ya se puede normalizar ρ

$$\boxed{\rho = \frac{1}{h^{DN} \omega} \delta(H - E)} \quad (2.3)$$

Sin embargo, es preferible trabajar con θ en lugar de con δ

$$\boxed{\phi = \int \frac{dq dp}{h^{DN}} \theta(E - H)} \quad \rightarrow \quad \boxed{\frac{d\phi}{dE} = \omega} \quad (2.4)$$

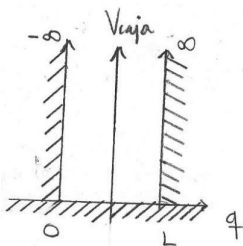
¿Qué es ω ? Cuando $H = E$, $\delta(H - E)$ toma un valor distinto de cero y, por tanto, contribuye a la integral (2.2). Esta se puede interpretar como el número de puntos microestados $H(\{q, p\}) = E$ (superficie por la delta).



En 3 dimensiones, ω define una superficie y ϕ define un volumen. En un espacio n-dimensional, ω define un volumen (n-1)-dimensional y ϕ define un volumen n-dimensional.

$$\frac{d\phi}{dE} = \omega \quad \rightarrow \quad \frac{d \text{Vol}}{dE} = \text{Sup}$$

2.2.1 Aplicación al gas ideal clásico



Consideremos un gas ideal de partículas encerrado en una caja cuadrada donde las partículas no interaccionan entre sí (sistema ideal), luego:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V^{(2)}(q_i - q_j) + V^{(1)}$$

donde $V^{(2)}(q_i - q_j) = 0$; como es un gas ideal, la interacción entre las partículas es despreciable. Supondremos que no hay campos externos, que el gas se encuentra confinado en un espacio, por lo que $q \in [0, L]$ y $V^{(1)} = V^{caja}(q_i) \equiv \phi^R(q_i)$

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_i \phi^R(q_i) \quad \text{donde} \quad V^{caja}(q_i) \equiv \phi^R(q_i) = \begin{cases} 0 & \text{si } q_i \in [0, L] \\ \infty & \text{si } q_i \notin [0, L] \end{cases}$$

Nuestro objetivo es hallar $\rho(\{q, p\})$ para poder obtener valores esperados; por ello necesitamos obtener el número de microestados. La distribución de probabilidad es:

$$\rho = \frac{\delta \left(\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_i \phi^R(q_i) - E \right)}{\omega h^{DN}}$$

por simplicidad, se calculará primero ϕ

$$\phi(E) = \int \frac{dq dp}{h^{DN}} \theta(E - H) = \frac{1}{h^{DN}} \int_0^L dq_{1x} \int_0^L dq_{1y} \int_0^L dq_{1z} \dots \int dp \theta(E - H) = \frac{V^N}{h^{3N}} \int dp \theta(E - H)$$

donde $\int_0^L dq_{ix} \int_0^L dq_{iy} \int_0^L dq_{iz} = V$ (3 integrales), por lo que $\prod \int_0^L dq_{i,j} = V^N$ (3N integrales)

$$\begin{aligned} \phi(E) &= \frac{V^N}{h^{3N}} \int dp_{1x} \int dp_{1y} \dots \theta \left(E - \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right) = \\ &= \frac{V^N}{h^{3N}} \int dp_{1x} \dots \theta \left(E - \left[\frac{p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2}{2m} + \frac{p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2}{2m} + \dots \right] \right) \end{aligned}$$

donde el interior del corchete es la ecuación de una hipersfera de radio $R = \sqrt{2mE}$ y 3N dimensiones ($d = 3N$)

$$(p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2 + p_{2x}^2 + \dots) - 2mE = 0$$

El **volumen de una hipersfera** cualquiera viene dado por

$$V'(R) = \frac{\pi^{d/2}}{\frac{d}{2} \Gamma(\frac{d}{2})} R^d \quad \text{donde } d = \text{dimensión} \quad (2.5)$$

donde $\Gamma(n) = \int_0^\infty e^{-x} x^{n-1} dx$ y $\Gamma(n) = (n-1)!$ para n 's enteros. La última integral puede interpretarse como el volumen de la hipersfera de dimensión 3N al solo contener la distribución θ , es decir, la integral es la suma de los puntos del internos de la hipersfera, su volumen. Entonces

$$\phi(E, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2} \Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{3N/2}, \quad \text{luego}$$

$$\omega(E, V, N) = \frac{d\phi}{dE} = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} 2m (2mE)^{\frac{3N}{2}-1}$$

Al conocer ω se conoce ρ , y con ello podemos calcular valores medios

$$\langle A \rangle = \int \frac{dq dp}{h^{3N}} \rho A = \int \frac{dq dp}{h^{3N}} \frac{\delta(H - E)}{\omega(E)} A$$

- Por ejemplo, calculemos el valor medio de la posición de una partícula en el eje x:

$$\begin{aligned} \langle q_{1x} \rangle &= \int \frac{dq dp}{h^{3N}} \frac{\delta(H - E)}{\omega} q_{1x} = \frac{1}{h^{3N} \omega} \int_0^L dq_{1x} \int_0^L \dots q_{1x} \int dp_{1x} \int \dots \delta(H - E) = \\ &= \frac{1}{h^{3N} \omega} \frac{1}{2} L^2 L^{3N-1} \cdot S_{hipes}. \quad \text{Además, podemos escribir } \omega = \frac{V^N}{h^{3N}} \cdot S_{hipes}, \text{ entonces} \end{aligned}$$

$$\langle q_{1x} \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \frac{h^{3N}}{V^N \cdot S_{hipes}} \frac{1}{2} L^{3N+1} \cdot S_{hipes} = \frac{1}{2} \frac{L^{3N+1}}{V^N} = \frac{1}{2} \frac{V^N L}{V^N} = \frac{L}{2}$$

-El valor medio del momento de una partícula n el eje x

$$\langle p_{1x} \rangle = \int \frac{dq dp}{h^{3N}} \frac{\delta(H - E)}{\omega} p_{1x} = \frac{1}{h^{3N} \omega} \int_0^L dq_{1x} \int_0^L \dots \int dp_{1x} \int \dots p_{1x} \delta(H - E) =$$

$$= \frac{V^N}{h^{3N} \omega} \int dp_{1x} \int dp_{1y} \int \dots p_{1x} \delta \left(\frac{p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2}{2m} + \dots - E \right)$$

la energía puede escribirse como $E = E_{1x} + E_{1y} + \dots = E_{1x} + E' \Rightarrow \delta(H - E) = \delta \left(\frac{p_{1x}^2}{2m} - E_{1x} \right) \delta(H' - E')$, donde H' y E' son el hamiltoniano y la energía asociada a $(3N-1)$ dimensiones del problema, quitando la coordenada $1x$. Entonces

$$\langle p_{1x} \rangle = \frac{V^N}{h^{3N} \omega} \int dp_{1x} p_{1x} \delta \left(\frac{p_{1x}^2}{2m} - E_{1x} \right) \int dp_{1y} \int dp_{1z} \int \dots \delta \left(\frac{p_{1y}^2 + p_{1z}^2}{2m} + \frac{p_{2x}^2 + p_{2y}^2 + p_{2z}^2}{2m} - E' \right)$$

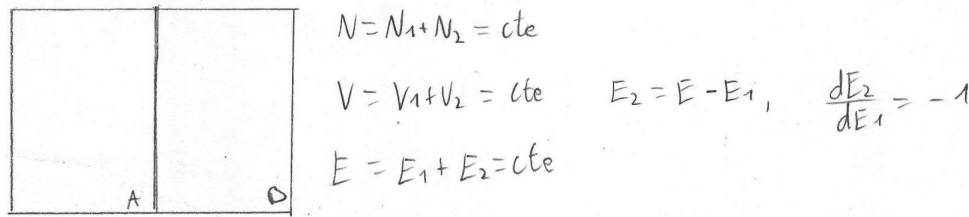
entonces, siendo S' la superficie de la hipersfera de dimensión $3N-1$, se tiene

$$\langle p_{1x} \rangle = \frac{V^N}{h^{3N} \omega} \sum_i p_{1x}^{(i)} \cdot S' = 0$$

donde $p_{1x}^{(i)}$ son los puntos donde la delta no se anula. Sea la ecuación $p_{1x}^2 = 2mE_{1x} \Rightarrow p_{1x} = \pm \sqrt{2mE_{1x}}$. Entonces dichos puntos serían $p_{1x}^{(1)} = \sqrt{2mE_{1x}}$ y $p_{1x}^{(2)} = -\sqrt{2mE_{1x}}$, por lo que, por simetría, el sumatorio se anula.

2.3 Conexión con la termodinámica

Suponemos un sistema dividido en dos subsistemas con pared diatérmica, móvil y permeable. Nos preguntamos por el número de microestados del espacio de las fases:



$$\omega(N, V, E) = \omega_A(E_1) \omega_B(E_2) = \omega_A(E_1) \omega_B(E - E_1) = cte$$

Es constante porque las variables (N, V, E) lo son. Derivando parcialmente con respecto a E_1 manteniendo V_1 y N_1 constantes, obtenemos:

$$\frac{\partial \omega}{\partial E_1} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \omega}{\partial E_1} = \frac{\partial \omega_A}{\partial E_1} \omega_B + \omega_A \frac{\partial \omega_B}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = \frac{\partial \omega_A}{\partial E_1} \omega_B - \omega_A \frac{\partial \omega_B}{\partial E_2} = 0 \Rightarrow \frac{1}{\omega_A} \frac{\partial \omega_A}{\partial E_1} = \frac{1}{\omega_B} \frac{\partial \omega_B}{\partial E_2}$$

entonces,

$$\left(\frac{\partial \ln \omega_A}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} = \left(\frac{\partial \ln \omega_B}{\partial E_2} \right)_{V_2, N_2}$$

Donde el lado izquierdo depende únicamente del sistema A y el derecho del sistema B. El equilibrio implica que una magnitud es igual en ambos sistemas, de modo que el sistema tiende a evolucionar a una configuración macroscópica en la cual dicha magnitud se equipara. Esta tiene que ser o la temperatura T , o una función de la temperatura $f(T)$. Entonces podríamos definir:

$$f(T) \equiv \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial E} \right)_{V, N}, \quad \text{pero las dimensiones no coinciden!!}$$

De termodinámica sabemos:

$$dE = T dS - P dV + \mu dN \Rightarrow dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

y de cálculo

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} dN$$

Entonces

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}$$

Si $f(T) \sim 1/T$, entonces, para que coincidan las dimensiones añadimos una constante, tal que

$$\boxed{\frac{1}{KT} = \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial E} \right)_{V,N}}$$

Con esto se tiene

$$\boxed{S = K \ln \omega} \quad (\text{ecuación de Boltzmann})$$

Esta ecuación relaciona la mecánica clásica con la termodinámica

$$S = K \ln \left(\int \frac{dq dp}{h^{DN}} \delta(H - E) \right)$$

con $K = K_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J/K$. Por otro lado, Gibbs definió la entropía como

$$\boxed{S = K \ln \phi} \quad (\text{Ecuación de Gibbs})$$

2.3.1 Entropía de un gas ideal

Para el gas ideal se tiene

$$\begin{cases} S(\omega) = K \left[N \ln V - 3N \ln h + \frac{3N}{2} \ln \Pi - \ln \Gamma \left(\frac{3N}{2} \right) + \ln 2m + \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \ln 2mE \right] \\ S(\phi) = K \left[N \ln V - 3N \ln h + \frac{3N}{2} \ln \Pi - \ln \Gamma \left(\frac{3N}{2} \right) - \ln \frac{3N}{2} + \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \ln 2mE \right] \end{cases}$$

Cuando N es muy grande, $N \rightarrow \infty \Rightarrow S(\omega) = S(\phi)$ al despreciar términos de menor orden. Si empleamos la

Aproximación de Stirling: $N! \simeq N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}$, entonces

$$\Gamma \left(\frac{3N}{2} \right) = \left(\frac{3N}{2} - 1 \right)! = \left(\frac{3N}{2} - 1 \right)^{\frac{3N}{2}-1} e^{-(\frac{3N}{2}-1)} \sqrt{2\pi \left(\frac{3N}{2} - 1 \right)}$$

entonces

$$\begin{aligned} \ln \Gamma \left(\frac{3N}{2} \right) &= \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \ln \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) - \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) + \frac{1}{2} \ln 2\pi \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \\ &= \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) - \frac{3N}{2} - \ln \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) + 1 + \frac{1}{2} \ln 2\pi \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \end{aligned}$$

despreciando los términos de pequeño orden nos queda

$$\ln \Gamma \left(\frac{3N}{2} \right) \approx \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{3N}{2} \right) - \frac{3N}{2}$$

Así que la entropía nos queda

$$S = KN \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi mE}{3Nh^2} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

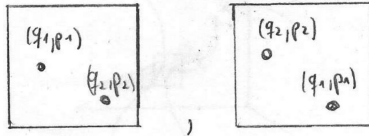
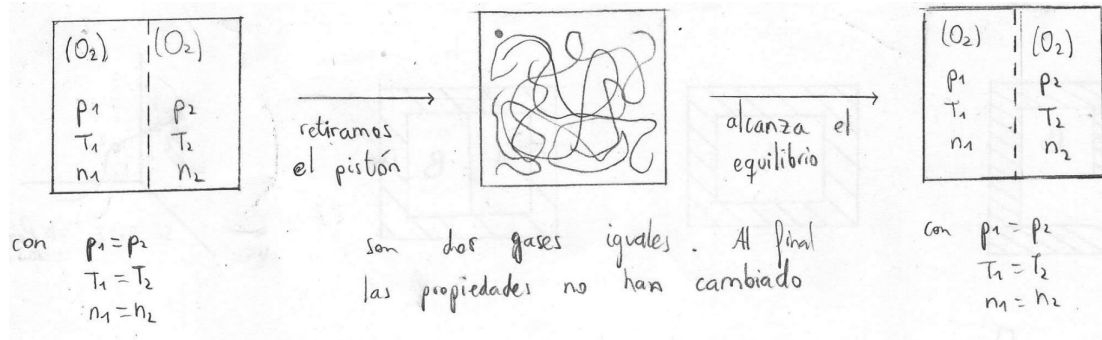
Pero esta expresión es errónea porque no es extensiva!!, es decir, no se cumple $S(\alpha N, \alpha V, \alpha E) = \alpha S(N, V, E)$,

$$\begin{aligned}
 S(\alpha N, \alpha V, \alpha E) &= \alpha K N \left[\ln \alpha V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m \alpha E}{3\alpha N h^2} \right) + \frac{3}{2} \right] = \\
 &= \alpha K N \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right) + \frac{3}{2} \right] + K N (\alpha \ln \alpha) = \\
 &= \alpha S(N, V, E) + K N (\alpha \ln \alpha)
 \end{aligned}$$

□

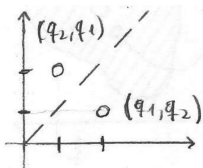
2.4 Paradoja de Gibbs

Sea un sistema compuesto por un gas tal que



Si los gases son iguales, no hay manera de distinguir el sistema 1 del 3. La numeración de partículas no cambia los estados del sistema. Son dos sistemas iguales pero parecen diferentes por como están etiquetados.

$(q_1, q_2) = (q_2, q_1)$ dos configuraciones al permutar una vez. Se trata de los mismos microestados.



Para el caso de dos partículas, al etiquetarlas, se obtendrá el doble de números de microestados, ya que la permutación contribuye por igual a la integral doblando el resultado. Sabiendo esto, habría que dividir entre dos. Para N partículas hay que dividir por el número de configuraciones posibles, es decir, el número de veces que se repite un microestado, suponiendo que dicho número es el mismo para cada uno.

$$(q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots) = (q_2, q_1, \dots, p_2, p_1, \dots) = \dots \rightarrow \text{mismos microestados}$$

$N!$ configuraciones posibles mediante permutaciones.

La explicación de que las ecuaciones calculadas hayan dado resultados erróneos es que en el desarrollo del número de microestados hemos contado más microestados de los que realmente hay, pues contamos como distintos los microestados indistinguibles obtenidos tras permutar. Al dividir por $N!$ eliminamos los microestados repetidos.

Corrección de Gibbs: corrijamos ϕ con dicho factor

$$\phi = \frac{1}{N!} \int \frac{dq dp}{h^{DN}} \theta(E - H)$$

Si las dos partículas no son iguales (distinguibles), al permutar, las configuraciones son distintas y los microestados no se repiten al integrar.

Calculamos de nuevo la entropía añadiendo la corrección de Gibbs

$$\ln \phi = \ln \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2} \Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{3N/2} + \ln \frac{1}{N!}$$

empleando

$$-\ln(N!) = -(N \ln N - N) + \frac{1}{2} \ln 2\pi N = -N \ln N + N$$

tenemos

$$S = NK \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m E}{3N h^2} \right] \quad \text{(Entropía de un gas ideal)}$$

Comprobemos su extensividad

$$S(\alpha N, \alpha V, \alpha E) = \alpha NK \left[\ln \frac{\alpha V}{\alpha N} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m \alpha E}{3\alpha N h^2} \right] = \alpha S(N, V, E)$$

Ahora S es extensiva

□

Podemos emplear este resultado para obtener las ecuaciones de estado de un gas ideal

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = NK \frac{3}{2} \frac{1}{E} \Rightarrow \frac{1}{KT} = N \frac{3}{2} \frac{1}{E} \Rightarrow \quad E = \frac{3}{2} NKT \quad \text{(Ecuación de estado)}$$

entonces

$$\Rightarrow E = \frac{3}{2} n N_A K T = \frac{3}{2} n R T \Rightarrow \quad R = K N_A \quad \text{(Constante de los gases ideales)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{P}{T} \Rightarrow NK \frac{1}{V} = \frac{P}{T} \Rightarrow \quad PV = NKT \Rightarrow PV = nRT \quad \text{(Ecuación de estado)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = \frac{\mu}{T} \Rightarrow \quad \mu = \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m E}{3N h^2} \right] KT \quad \text{(Ecuación de estado)}$$

2.5 Ley de composición o convolución

Supongamos un sistema que se puede dividir en dos conjuntos, entonces el hamiltoniano puede escribirse como

$$H(\{q, p\}) = H_1(\{q, p\}_1) + H_2(\{q, p\}_2) + H_{12}$$

donde $H(\{q, p\})$ es el hamiltoniano de N partículas, $H_1(\{q, p\}_1)$ de N_1 partículas (conjunto 1), $H_2(\{q, p\}_2)$ de N_2 partículas (conjunto 2) y H_{12} el hamiltoniano debido a la interacción entre partículas, el cual es despreciado. El número de microestados es:

$$\omega_T = \int \frac{dq dp}{h^{DN}} \delta(H - E) = \int \frac{\{dq dp\}_1}{h^{DN_1}} \frac{\{dq dp\}_2}{h^{DN_2}} \delta[H_1(\{q, p\}_1) + H_2(\{q, p\}_2) - E]$$

añadiendo $\int dE_1 \delta(H_1 - E_1) = 1$,

$$\omega_T = \int dE_1 \int \frac{\{dq dp\}_1}{h^{DN_1}} \frac{\{dq dp\}_2}{h^{DN_2}} \delta[H_2(\{q, p\}_2) - (E - E_1)] \delta[H_1(\{q, p\}_1) - E_1] =$$

$$= \int dE_1 \int \frac{\{dq dp\}_1}{h^{DN1}} \delta(H_1 - E_1) \int \frac{\{dq dp\}_2}{h^{DN2}} \delta(H_2 - E_2), \quad \text{entonces}$$

$$\boxed{\omega_T = \int_0^E dE_1 \omega_1(E_1) \omega_2(E - E_1)}$$

La **ley de convolución** permite calcular el número de microestados ω para un gran número de partículas a partir de un número pequeño de estas.

2.5.1 Conjunto de N osciladores armónicos

El hamiltoniano es

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \vec{q}_i^2 \right] = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_{ix}^2}{2m} + \frac{p_{iy}^2}{2m} + \frac{p_{iz}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 (q_{ix}^2 + q_{iy}^2 + q_{iz}^2) \right)$$

que se asocia con N partículas oscilando en 3 dimensiones. Este puede reescribirse para que haga referencia a 3N osciladores desacoplados en una dimensión

$$H = \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_j^2 \right)$$

entonces

$$\phi = \int \frac{dq dp}{h^{3N}} \theta(E - H) = \int \frac{dq dp}{h^{3N}} \theta \left[\underbrace{E - \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_j^2 \right)}_{\text{hiperelipsoide}} \right]$$

La ecuación de un elipsoide es $ax^2 + by^2 = R^2$ o $\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$

$$\phi = \int \frac{dq dp}{h^{3N}} \theta \left[1 - \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{p_j^2}{2mE} + \frac{q_j^2}{2E/m\omega^2} \right) \right]$$

Realizamos el cambio de variables

$$\begin{cases} P_j = \frac{p_j}{\sqrt{2mE}} & \Rightarrow & dP_j = \frac{dp_j}{\sqrt{2mE}} \\ Q_j = \frac{q_j}{\sqrt{2E/m\omega^2}} & \Rightarrow & dQ_j = \frac{dq_j}{\sqrt{2E/m\omega^2}} \end{cases} \quad \text{entonces}$$

$$\phi = (\sqrt{2mE})^{3N} \left(\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \right)^{3N} \frac{1}{h^{3N}} \int dP dQ \theta \left[\underbrace{1 - \sum_{j=1}^{3N} (P_j^2 + Q_j^2)}_{\text{esfera de R=1}} \right]$$

Volumen hiperesfera

$$\phi = \left(\frac{2E}{h\omega^2} \right)^{3N} \frac{\pi^{3N}}{(3N)^{3N} e^{-3N}}$$

de forma que la entropía queda como

$$S = K3N \left[\ln \frac{2\pi E}{h\omega} - \ln 3N + 1 \right] \Rightarrow \boxed{S = 3NK \left[\ln \frac{2\pi E}{3h\omega N} + 1 \right]}$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} \Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{NK3}{E} \Rightarrow \boxed{E = 3NKT}$$

Vamos a aplicar la ley de convolución al sistema anterior

$$\omega(E, N) = \int_0^E dE_1 \omega_1(E_1, N_1) \omega_2(E - E_1, N_2)$$

Esto es útil para un sistema de N partículas iguales. Dividimos el sistema en dos partes; 1ª : N-1 partículas y 2ª: una partícula.

$$\omega(E, N) = \int_0^E dE_1 \omega_1(E_1, N-1) \omega_2(E - E_1, 1), \quad N = N_1 + N_2$$

A partir de la ω de una partícula obtengo la de 2 partículas. Con la de 2 la de 3, y así sucesivamente hasta que obtenemos la ley de recurrencia para N partículas. Necesitamos calcular $\omega(N=1)$

$$\phi(N=1) = \int \frac{dp dq}{h} \theta \left(E - \frac{p_1^2}{2m} - \frac{1}{2} m \omega^2 q_1^2 \right) = \sqrt{2mE} \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \frac{\pi}{h} = \frac{2\pi E}{h\omega}$$

Entonces, $\omega(N=1) = \frac{d\phi}{dE} = \frac{2\pi}{h\omega}$

$$\omega(N=2) = \int_0^E dE_1 \omega(N=1) \omega(N=1) = \left(\frac{2\pi}{h\omega} \right)^2 E$$

$$\omega(N=3) = \int_0^E dE_1 \omega(N=2) \omega(N=1) = \left(\frac{2\pi}{h\omega} \right)^3 \int_0^E dE_1 E_1 = \left(\frac{2\pi}{h\omega} \right)^3 \frac{E^2}{2}$$

$$\omega(N=4) = \int_0^E dE_1 \omega(N=3) \omega(N=1) = \left(\frac{2\pi}{h\omega} \right)^4 \int_0^E dE_1 \frac{E_1^2}{2} = \left(\frac{2\pi}{h\omega} \right)^4 \frac{E^3}{6}$$

por recurrencia obtenemos la expresión para N partículas

$$\omega(N) = \left(\frac{2\pi}{h\omega} \right)^N \frac{E^{N-1}}{(N-1)!}$$

2.6 Microcanónica cuántica

Definimos la matriz densidad como

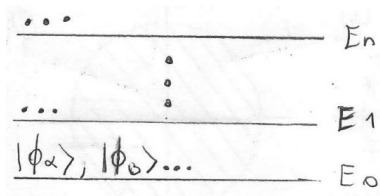
$$\hat{\rho} = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| p_n \quad \text{con} \quad \{|\phi_n\rangle\} \equiv \text{base ortonormal}, \quad p_n \equiv \text{prob. estado } |\phi_n\rangle$$

el **valor medio** de un observable es:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_m \langle \phi_m | \hat{A} \hat{\rho} | \phi_m \rangle = \sum_{m,n} \langle \phi_m | \hat{A} | \phi_n \rangle p_n \langle \phi_n | \phi_m \rangle \\ &= \sum_{m,n} \langle \phi_m | \hat{A} | \phi_n \rangle p_n \delta_{n,m} = \sum_n \langle \phi_n | \hat{A} | \phi_n \rangle p_n \end{aligned}$$

En microcanónica, la energía es constante, por lo que en la evolución solo participarán autoestados cuya energía asociada sea E

$$\hat{H} |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle; \quad E_n = E$$



Dicho nivel de energía puede estar degenerado, es decir, puede haber más de un autoestado con la misma energía asociada E_n

$$\hat{H} |\phi_a\rangle = E_0 |\phi_a\rangle$$

$$\hat{H} |\phi_b\rangle = E_0 |\phi_b\rangle$$

Con esta nueva condición redefinimos el operador densidad

$$\hat{\rho} = \sum_{n, todas} p_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = \sum_{n|E_n=E} p_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = p \sum_{n|E_n=E} |\phi_n\rangle \langle \phi_n|$$

donde $p_n = p(E_n) = p(E) = cte = p$, ya que $[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0 \Rightarrow \hat{\rho}(\hat{H})$ (Recordar que la probabilidad es la misma para los autoestados de misma energía). Ahora toca normalizar $\hat{\rho}$

$$\langle \mathbb{I} \rangle = 1 = \sum_m \langle \phi_m | \hat{\rho} | \phi_m \rangle = \sum_m \sum_{n|E_n=E} p_n \langle \phi_m | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \phi_m \rangle \Rightarrow \sum_{n|E_n=E} p_n = 1 \Rightarrow p \sum_{n|E_n=E} 1 = 1 \Rightarrow p \Omega = 1$$

donde $\Omega \equiv \text{n}^\circ \text{ de autoestados con energía } E_n = E, \text{ n}^\circ \text{ de microestados cuánticos, o degeneración de } E_n$. Entonces

$$p = \frac{1}{\Omega}$$

Entonces

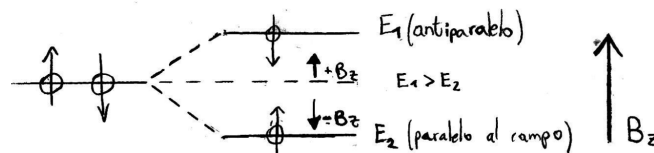
$$\hat{\rho} = \sum_{n|E_n=E} \frac{1}{\Omega} |\phi_n\rangle \langle \phi_n|$$

y, por analogía

$$S = K \ln \Omega$$

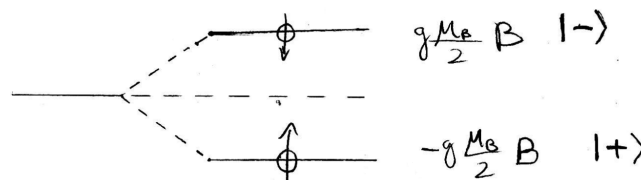
2.6.1 Paramagnetismo

Sean dos electrones en el mismo nivel de energía. Cuando se aplica un campo magnético B_z dicho nivel se desdobra y cada electrón se va a un nivel de energía.



Sea el hamiltoniano $H = -\hat{\mu}_s \vec{B}$ con $\hat{\mu}_s = g \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{S}_z$ con $g = \begin{cases} 2 & \text{para } e^- \\ 3 & \text{para } n \\ 5 & \text{para } p \end{cases}$ y $\hat{S}_z |\phi_i\rangle = \hbar m_i |\phi_i\rangle$

donde $m_i = -s, -s+1, \dots, s+1, s$



El hamiltoniano será (suponiendo que el sistema es ideal)

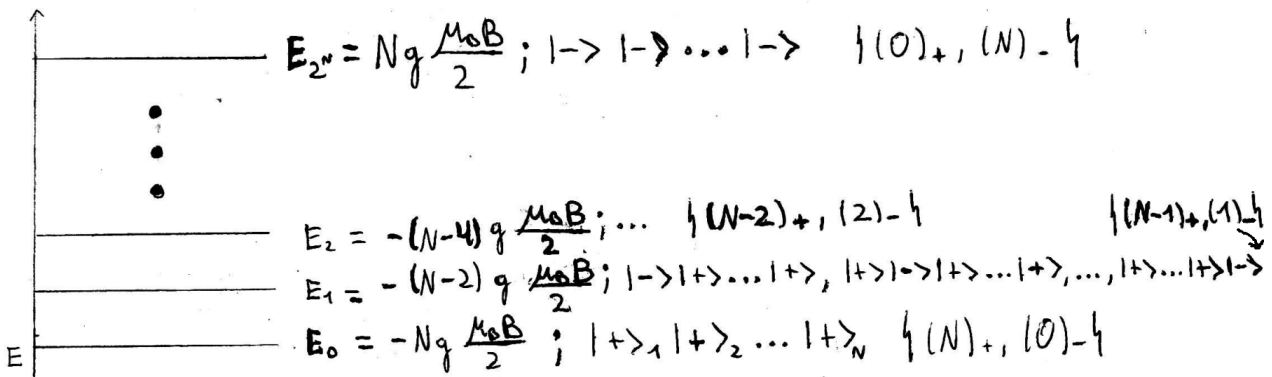
$$H = \sum_{i=1}^N \hat{\mu}_s \cdot \vec{B} \rightarrow \hat{H} = \sum \hat{H}_i \rightarrow \hat{H} |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle$$

donde los autoestados son

$|\phi_n\rangle = | \rangle_1 | \rangle_2 \dots | \rangle_N$ donde cada $| \rangle_i$ puede ser $|+\rangle$ o $|-\rangle$. Entonces

$$\{|\phi_n\rangle\} = \left\{ \begin{array}{c} |+\rangle_1 \\ |-\rangle_1 \end{array} \right\} \times \left\{ \begin{array}{c} |+\rangle_2 \\ |-\rangle_2 \end{array} \right\} \times \left\{ \begin{array}{c} |+\rangle_3 \\ |-\rangle_3 \end{array} \right\} \times \dots \quad 2^N \text{ combinaciones}$$

El estado fundamental corresponde a la función de onda $|\phi_0\rangle = |+\rangle_1 |+\rangle_2 |+\rangle_3 \dots$ y $E_0 = -N g \frac{\mu_B B}{2}$ que es el estado con menor energía. El nivel de energía de mayor excitación es $E_{2N} = N g \frac{\mu_B B}{2}$ donde la función de es $|\phi_{2N}\rangle = |-\rangle_1 |-\rangle_2 |-\rangle_3 \dots$ Si lo representamos gráficamente



Estos niveles están caracterizados por el número de partículas que se encuentran en los estados $|+\rangle$ y $|-\rangle$

$$E_n = -(N_+ - N_-) g \frac{\mu_B B}{2}$$

El número de combinaciones de cada nivel de energía es $\binom{N}{N_+} = \binom{N}{N_-} = \Omega$. Por tanto, se define la densidad de estados como

$$\Omega(E_n) = \Omega(N_+, N_-) = \binom{N}{N_+} = \frac{N!}{N_+! (N - N_+)!}$$

Sea el sistema descrito por (N, B, E)

$$\hat{\rho} = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \frac{1}{\binom{N}{N_+}} = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \frac{1}{\binom{N}{N_-}}$$

La entropía será pues:

$$S(N, B, E) = K \ln \binom{N}{N_+} = K \ln \Omega$$

No aparecen explícitamente ni B ni E ¿Donde están? Pues en $N_+ = N_+(E, B)$

$$\left\{ \begin{array}{l} E_n = -(N_+ - N_-) g \frac{\mu_B B}{2} \rightarrow -\frac{2 E_n}{g \mu_B B} = N_+ - N_- \\ N_+ + N_- = N \rightarrow -N_- = -N + N_+ \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} N_+ = \frac{N - 2 E_n / g \mu_B B}{2} \\ N_- = \frac{N + 2 E_n / g \mu_B B}{2} \end{array} \right.$$

donde se puede hacer el cambio de variables

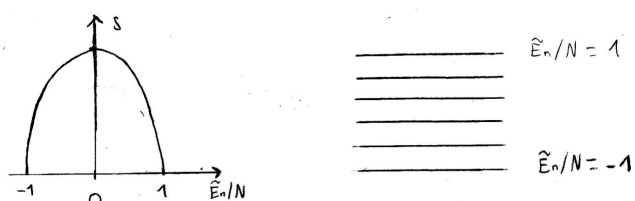
$$N_+ = \frac{N - \tilde{E}_n}{2}, \quad N_- = \frac{N + \tilde{E}_n}{2} \quad \text{con} \quad \tilde{E}_n = \frac{2 E_n}{g \mu_0 B}$$

Desarrollando la entropía del sistema

$$S(N, B, E_n) = K \ln \frac{N!}{N_+! (N - N_+)!} = K \ln \frac{N!}{N_+! N_-!} = K [\ln N! - \ln N_+! - \ln N_-!] =$$

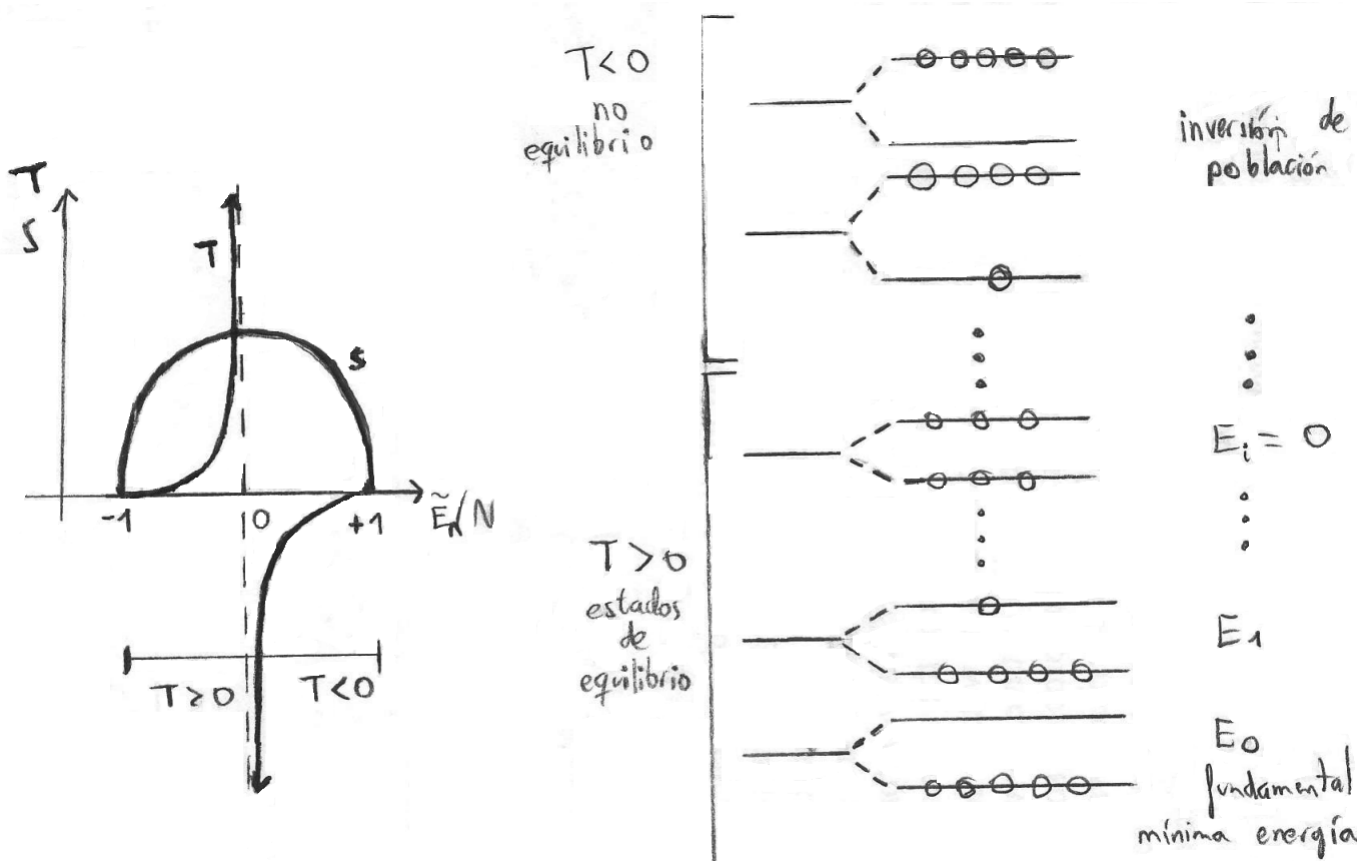
$$= K \left[\ln N! - \ln \left(\frac{N - \tilde{E}_n}{2} \right) - \ln \left(\frac{N + \tilde{E}_n}{2} \right) \right] \Rightarrow$$

$$S(N, B, E_n) = -K N \left[\left(\frac{1}{2} - \frac{\tilde{E}_n}{2N} \right) \ln \left(\frac{1}{2} - \frac{\tilde{E}_n}{2N} \right) + \left(\frac{1}{2} + \frac{\tilde{E}_n}{2N} \right) \ln \left(\frac{1}{2} + \frac{\tilde{E}_n}{2N} \right) \right]$$



Hallamos las ecuaciones de estado del sistema

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E_n} \right)_{N, B} = \frac{\partial S}{\partial \tilde{E}_n} \left(\frac{\partial \tilde{E}_n}{\partial E_n} \right)_{N, B} = \frac{K}{g \mu_B B} \ln \frac{1 - \tilde{E}_n/N}{1 + \tilde{E}_n/N}$$



¿Qué ocurre en $E = 0$? $E_n = -(N_+ - N_-) g \frac{\mu_B B}{2} = 0 \Leftrightarrow N_+ = N_-$

El flujo de energía siempre tiene sentido $T < 0 \rightarrow T > 0$. Los sistemas de menor temperatura son estados más calientes (Recuerda que es la entropía la que define el flujo de energía). Este resultado es opuesto al del caso clásico, donde la energía fluye en sentido de mayor temperatura a menor.

La imanación (o magnetización) será

$$M = T \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_{N, E} \quad \text{o} \quad M = \langle \sum S_{zi} \rangle, \quad \text{entonces}$$

$$M = T \frac{\partial S}{\partial \tilde{E}} \left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial B} \right)_{E, N} = \frac{N g \mu_B}{2} \tanh \left(\frac{N g \mu_B B}{2 K T} \right)$$

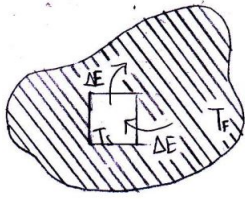
.

3 Colectividad canónica

3.1 Función de partición clásica

En microcanónica nos hemos centrado en sistemas aislados de energía constante, pero en realidad, cualquier medida rompe dicho aislamiento. Supongamos un sistema que se introduce en un baño térmico (foco), con el cual puede tener intercambios de energía, es decir, tiene paredes diatérmicas. En canónica, la energía no es constante ($E \neq cte$) y el sistema intercambiará dicha energía con el foco para mantener su temperatura constante ($T = cte$).

microcanónica (N, V, E)	$E = cte$	\longrightarrow	canónica (N, V, T)	$T = cte$	$E \neq cte$
	$V = cte$			$V = cte$	
	$N = cte$			$N = cte$	



Inicialmente, el sistema tiene una temperatura $T_S(t)$, mientras que la del foco es $T_F = cte$. Pasado un tiempo t , el sistema intercambia energía con el sistema hasta alcanzar el equilibrio térmico, siendo la temperatura final del sistema $T_F = cte$. Por conservación de la energía $E = E_S + E_F = cte \Rightarrow E_S \neq E_F$; $T_S = T_F$. ¿Cómo se consigue que $T_F = cte$ independientemente de ΔE ? Pues con sistemas con un calor específico infinito (o muy grande)

$$C_F = \frac{\Delta E}{\Delta T} \rightarrow \infty$$

Como C es extensiva está relacionada con el número de partículas $C_F \approx N_F \rightarrow \infty$, sin embargo $N_F \gg N_S \Rightarrow C_F \gg C_S$.

Nuestro objetivo es describir el macroestado de un sistema, definido mediante (N_s, V_s, T_s) . La probabilidad de que un subsistema de un sistema conjunto (s+f) se encuentre en una configuración es:

$$\rho_s(E_s) = \frac{\omega_s(E_s, V_s, N_s) \omega_f(E - E_s, V_f, N_f)}{\omega(E, V, N)}$$

Como $E_f \gg E_s$, $E - E_s \approx E$ y podemos considerarlo como una permutación. Realizamos un desarrollo en serie de Taylor tomando E como el equilibrio. Vamos a expandir el logaritmo de ω porque converge mejor:

$$\ln \omega_f(E - E_s, V_f, N_f) \approx \ln \omega_f(E, V_f, N_f) + \frac{\partial \ln \omega_f}{\partial (E - E_s)} (-E_s) = \ln \omega_f(E, V_f, N_f) - \frac{E_s}{T_f K_B}$$

si denotamos $\beta = 1/K_B T \equiv$ **factor de Boltzmann**, exponenciando el resultado del desarrollo y sustituyendo en ρ_s obtenemos:

$$\rho_s(E_s) = \frac{\omega_s(E_s, V_s, N_s) \omega_f(E, V_f, N_f) e^{-\beta_f E_s}}{\omega(E, V, N)}$$

En esta expresión, ω_f y ω son constantes, por lo que podemos decir que $\rho_s \propto \omega_s(E_s, V_s, N_s) e^{-\beta_f E_s}$, y la constante de proporcionalidad la calculamos con la condición de normalización

$$1 = \int_0^\infty \rho_s(E_s) dE_s = C \int_0^E \omega_s(E_s, V_s, N_s) e^{-\beta_f E_s} dE_s$$

Se ha sustituido el límite superior de la integral ∞ por E , ya que, como $E_f \gg E_s \Rightarrow E \gg E_s$. Además, hemos definido $C \equiv \omega_f(E)/\omega(E) = cte$. Definimos la **función de partición** del sistema como

$$Z(\beta_f, V_s, N_s) = \int_0^E \omega_s(E_s, V_s, N_s) e^{-\beta_f E_s} dE_s$$

por lo que $1 = CZ \Rightarrow Z = \frac{1}{C} = \frac{\omega(E)}{\omega_f(E)}$. Z resulta ser la transformada de Laplace de ω_s . Así se tiene

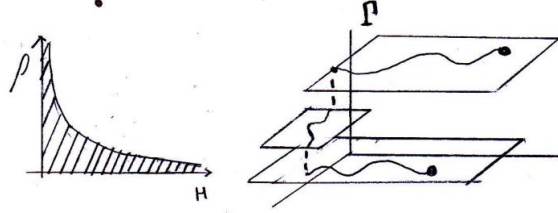
$$\rho_s(E_s) = \frac{\omega_s(E_s, V_s, N_s) e^{-\beta_f E_s}}{Z(\beta_s, V_s, N_s)}$$

Expresando los resultados en función de las coordenadas del espacio de fases

$$\rho(H(\{q, p\})) = \frac{e^{-\beta H(\{q, p\})}}{h^{DN} Z}$$

$$Z(T, V, N) = \int \frac{dq dp}{h^{DN}} e^{-\beta H}$$

Se observa que la densidad de probabilidad nunca será nula. Esto quiere decir que podrá optar a todas las energías. Todos los microestados con la misma energía E_i tienen la misma probabilidad. La diferencia es que la E ya no es fija, pero para una T fija el sistema puede estar en cualquiera de sus superficies energéticas accesibles.



Para un sistema ideal, en el que $H = \sum_i H_i$, la función de partición total es el producto de la función de partición de cada partícula:

$$Z = \int \frac{dq dp}{h^{DN}} e^{-\beta H} = \int \frac{dq dp}{h^{DN}} e^{-\beta \sum_i H_i} = \int \frac{dq dp}{h^{DN}} \prod_i e^{-\beta H_i} = \prod_i Z_i$$

En última instancia, la función de partición cuenta estados al igual que en la colectividad microcanónica, por lo que también se debe hacer la corrección de Gibbs cuando proceda.

El valor promedio de una función dinámica se puede calcular como

$$\langle b \rangle = \int dq dp \rho(q_i, p_i) b(q_i, p_i) = \frac{1}{h^{DN} Z} \int dq dp b(q_i, p_i) e^{-\beta H}$$

3.2 Distribución de energía

En la colectividad canónica la energía es una variable aleatoria, de la cual interesa estudiar su valor medio y su desviación. La energía media es:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \int dq dp H \rho = \int \frac{dq dp}{h^{DN} Z} H e^{-\beta H} = \frac{1}{Z} \int \frac{dq dp}{h^{DN}} \left(-\frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \int \frac{dq dp}{h^{DN}} e^{-\beta H} = \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z(N, V, \beta)}{\partial \beta} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\langle H \rangle = \int dq dp H \rho = - \left(\frac{\partial \ln Z(N, V, \beta)}{\partial \beta} \right)_{V, N} \equiv U$$

donde $\langle H \rangle \equiv U$ es el **valor medio de la energía o energía interna del sistema**. Para calcular las fluctuaciones necesitamos hallar

$$\langle H^2 \rangle = \frac{1}{Z} \int \frac{dq dp}{h^{DN}} H^2 e^{-\beta H} = \frac{1}{Z} \int \frac{dq dp}{h^{DN}} \frac{\partial^2 e^{-\beta H}}{\partial \beta^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

Así, las fluctuaciones en la energía o la desviación cuadrática media es:

$$\sigma_H^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right) - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right) + \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \right) \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta}$$

Así que,

$$\sigma_H^2 = -\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial(1/K_B T)} = K_B T^2 \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T} = K_B T^2 C_V$$

por lo cual, la energía del sistema es

$$E = \langle H \rangle \pm \sqrt{\sigma_H^2} = \langle H \rangle \pm \sqrt{K_B T^2 C_V}$$

Estas fluctuaciones suelen ser pequeñas con respecto a la energía media del sistema. Las fluctuaciones de energía en microcanónica $\sigma_H^2 = 0$ porque $\langle H \rangle = E = cte$, es decir, no existe fluctuaciones en microcanónica.

3.3 Energía libre de Helmholtz y entropía

De termodinámica sabemos $dU = T dS - p dV = \frac{1}{K_B \beta} dS$,

es decir, para hallar el diferencial de entropía necesitamos calcular el diferencial de U, por lo que usaremos

$$d(U\beta) = U d\beta + \beta dU \Rightarrow d(E\beta) = -\frac{d \ln Z}{d\beta} d\beta + \beta dE, \quad (U \equiv E)$$

donde se ha empleado el desarrollo

$$d \ln Z(\beta, V, T) = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV + \frac{\partial \ln Z}{\partial T} dT \Rightarrow \frac{d \ln Z}{d\beta} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -U$$

reordenando e igualando con la primera expresión

$$dE = \frac{1}{\beta} [d(E\beta) + d \ln Z] = \frac{1}{\beta} [d(\ln Z + E\beta)] = \frac{1}{K_B \beta} dS \Rightarrow dS = K_B [d(\ln Z + E\beta)]$$

Entonces se obtiene

$$S = K_B (\ln Z + \beta E)$$

Podemos escribirla en función del potencial de Helmholtz, siendo

$$TS = TK_B (\ln Z + E\beta) = TK_B \ln Z + TK_B \beta E = E + TK_B \ln Z, \text{ por lo que}$$

$$F(\beta, V, N) = -K_B T \ln Z(\beta, V, N)$$

Las ecuaciones de estado son

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -p \Rightarrow \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{p}{K_B T}$$

$$\frac{\partial F}{\partial N} = \mu \Rightarrow \frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -\frac{\mu}{K_B T}$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S \Rightarrow \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{S}{K_B T}$$

3.4 Sistemas ideales

Como ya dijimos, para un sistema ideal $H = \sum_i H_i$ la función de partición total es el producto de las funciones de partición individuales

$$Z = \prod_{i=1}^N Z_i,$$

Si las partículas del sistema son iguales

$$Z(T, V, N) = [Z(T, V, 1)]^N$$

Si las partículas son diferentes

$$Z(T, V, N) = \prod_{i=1}^n [Z(T, V, 1)]^{N_i}, \quad \text{n partículas distintas y } N_i \text{ iguales}$$

La distribución de probabilidad de un sistema ideal será

$$\rho_N(\{q, p\}) = \frac{e^{-\beta H}}{h^{DN} Z} = \frac{e^{-\beta \sum_i H_i}}{h^{DN} Z} = \frac{\prod e^{-\beta H_i}}{h^{DN} \prod Z_i} = \frac{e^{-\beta H_1} e^{-\beta H_2} \dots}{h^{DN} Z_1 Z_2 \dots}$$

$$\boxed{\rho_N(\{q, p\}) = \prod_i \rho_i}$$

Las partículas se comportan como independientes.

3.5 Aplicación al gas ideal. Paradoja de Gibbs

Supongamos un gas ideal sometido a un potencial de caja de partículas idénticas

$$H(\{q, p, V\}) = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + \phi(\vec{q}_i) = \sum_{i=1}^N H_i$$

La función de partición conjunta es

$$Z = \int \frac{dq dp}{h^{3N}} e^{-\beta H} = \left[\int \frac{dq_i dp_i}{h^3} e^{-\beta H_i} \right]^N \quad \text{Resolviendo las integrales por separado}$$

$$\int \frac{dq_i dp_i}{h^3} e^{-\beta \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \phi \right]} = \int \frac{dq_i}{h^3} e^{-\beta \phi} \int dp_x dp_y dp_z e^{-\frac{\beta}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}$$

$$\text{Teniendo en cuenta que } \phi = \begin{cases} 0 & \text{dentro de la caja} \\ \infty & \text{fuera de la caja} \end{cases} \quad \text{entonces}$$

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N}} \left[\int dp_1 e^{-\beta H_1} \right]^{3N} = \frac{V^N}{h^{3N}} \left[\int dp_1 e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} \right]^{3N}$$

La integral se convierte en una gaussiana con el cambio $x = \sqrt{\frac{\beta p_1^2}{2m}} \Rightarrow p_1 = x \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \Rightarrow dp_1 = dx \sqrt{\frac{2m}{\beta}}$

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N}} \left[\int dx \left(\sqrt{\frac{2m}{\beta}} \right) e^{-x^2} \right]^{3N} = \frac{V^N}{h^{3N}} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \left[\int dx e^{-x^2} \right]^{3N} \quad \text{donde } \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi}, \quad \text{entonces}$$

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N}} \left(\frac{2m \pi}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad \text{Al ser partículas indistinguibles hay que añadir la corrección de Gibbs}$$

$$\boxed{Z = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \left(\frac{2m \pi}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Lambda^{3N}}} \quad \text{con} \quad \boxed{\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m K_B T}}}$$

Calculemos ahora el valor medio de la energía

$$\langle H \rangle = \int \frac{dq dp}{h^{3N}} \frac{H e^{-\beta H}}{Z} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N K_B T \Rightarrow \boxed{\langle H \rangle = \frac{3}{2} N K_B T}$$

La energía libre de Helmholtz

$$F = -K_B T \ln Z = -N K_B T \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) - 3 \ln h + 1 \right]$$

y por último la entropía

$$- \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = S \quad \text{o} \quad S = K_B (\ln Z + \beta E) \Rightarrow$$

$$S = K_B N \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) - 3 \ln h + \frac{5}{2} \right]$$

Obtenemos el mismo resultado que en microcanónica si el sistema es muy grande.

3.6 Teorema de equipartición

Es válido para sistemas clásicos y todas las colectividades. Desde un punto de vista clásico, la temperatura es una magnitud asociada con la energía cinética de las partículas del sistema. Supondremos que en el equilibrio térmico la energía se reparte equitativamente. La idea surge de

$$\left. \begin{array}{l} \mathcal{L} = T - U \\ H = T + U \end{array} \right\} \quad T = \frac{\mathcal{L} + H}{2} \quad \text{donde} \quad \mathcal{L} + H = \mathcal{L} + \sum_{i=1}^{3N} p_i \dot{q}_i - \mathcal{L} \quad \text{entonces}$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} p_i \dot{q}_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}. \quad \text{El valor medio de la energía cinética será} \quad \langle T \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle$$

Haciendo un cambio de notación:

$$(x_1, \dots, x_{3N}) \equiv (q_{1x}, q_{1y}, q_{1z}, \dots, q_{Nz}) \quad \text{y} \quad (x_{3N+1}, \dots, x_{6N}) \equiv (p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots, p_{Nz})$$

y uniendo ambas definimos $dq dp = dx \equiv (dx_1, \dots, dx_{6N})$

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \int \frac{dq dp}{h^{3N} Z} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H} = \int \frac{dx}{Z h^{3N}} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H}$$

Por un lado $x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H} = -\frac{x_i}{\beta} \frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial x_j}$

Por otro lado $\frac{\partial}{\partial x_j} (x_i e^{-\beta H}) = \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\beta H} + x_i \frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial x_j} = \delta_{ij} e^{-\beta H} + x_i \frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial x_j}$

Juntando ambas expresiones

$$x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H} = \frac{\delta_{ij}}{\beta} e^{-\beta H} - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i e^{-\beta H}) \Rightarrow \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \left[\int \frac{dx}{Z h^{3N}} e^{-\beta H} \delta_{ij} - \int \frac{dx}{Z h^{3N}} \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i e^{-\beta H}) \right]$$

Analicemos las dos integrales:

- Integral de la izquierda:

Si $i \neq j \Rightarrow \delta_{ij} = 0$ y la integral se anula

Si $i = j \Rightarrow \delta_{ij} = 1$ y nos queda $\int \frac{dx}{Z h^{3N}} e^{-\beta H}$. Recordando que $Z = \int \frac{dx}{h^{3N}} e^{-\beta H}$, obviamente

la integral es 1

Por lo tanto $\int \frac{dx}{Z h^{3N}} e^{-\beta H} \delta_{ij} = \delta_{ij}$

- Integral de la derecha:

$$\int \frac{dx}{Z h^{3N}} \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i e^{-\beta H}) = \frac{1}{Z h^{3N}} \int \prod_{k=1}^{6N} dx_k \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i e^{-\beta H}) = \frac{1}{Z h^{3N}} \prod_{k=1}^{6N} \int dx_k \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i e^{-\beta H})$$

Si encontramos un dx_k que anule la integral, la integral conjunta se anulará. Estudiemos el caso $k = j$

$$\int dx_j \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i e^{-\beta H}) = x_i e^{-\beta H} \Big|_{x_j=-\infty}^{x_j=+\infty}, \quad \text{pero el resultado depende del hamiltoniano.}$$

Recordando que podemos escoger cualquier variable estudiemos el caso para el cual $x_j = p_m$, entonces

$$x_i e^{-\beta H} \Big|_{p_m=-\infty}^{p_m=+\infty} = 0$$

esto es cierto por las propiedades generales de los hamiltonianos. Estos son cuadráticos en p_m , lo que implica que $H \rightarrow \infty$ cuando $p_m \rightarrow \pm\infty$, haciendo que la exponencial tienda a cero en los extremos anulando la integral.

Finalmente

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = K_B T \delta_{ij}$$

por lo que la energía cinética será

$$\langle T \rangle = \frac{3}{2} N K_B T$$

3.6.1 Aplicación

Sea un sistema compuesto por N osciladores armónicos. Su hamiltoniano es:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} q_i^2 m \omega^2$$

Para poder utilizar el teorema de equipartición usamos el siguiente truco

$$p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i^2}{m}, \quad q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = q_i^2 m \omega^2$$

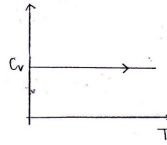
entonces

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} + \frac{1}{2} q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \Rightarrow \langle H \rangle = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \left[\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle + \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle \right]$$

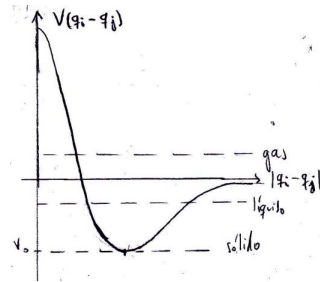
Por el teorema de equipartición

$$\langle H \rangle = 3N K_B T$$

Por lo que $C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3NK_B = cte$



3.7 Descripción de un sólido



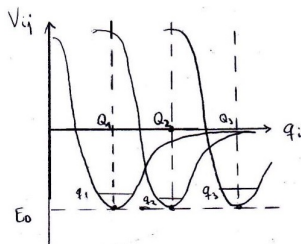
Un sólido es un conjunto de átomos con estructura cristalina. Su hamiltoniano es:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + H^{int} \quad \text{con} \quad H^{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} = \sum_{i < j} V_{ij}$$

El término de interacción del hamiltoniano desaparece a medida que aumenta la temperatura (energía). La posición de equilibrio más estable se da para el mínimo de potencial V_0 . En un sólido las partículas están en un pozo de potencial realizando pequeñas oscilaciones en torno a dicho punto.

El sistema deja de ser ideal porque nos encontramos a bajas temperaturas y las partículas no se comportan independientemente. Entonces $Z(N) \neq [Z(N=1)]^N$

Definamos $q_i \equiv$ oscilación (desplazamiento del átomo i respecto a su posición de equilibrio) $= Q_i + \delta q_i$
donde $Q_i \equiv$ posición de equilibrio.



Podemos desarrollar $H^{int}(\{q_i\})$ en serie de Taylor entorno al punto de equilibrio $q_i = Q_i$. Para que esto pueda hacerse el sistema debe de encontrarse a temperaturas bajas:

$$H^{int}(\{q_i\}) = H^{int}(\{Q_i\}) + \sum_{i=1}^N \left. \frac{\partial H^{int}}{\partial q_i} \right|_{Q_i} (q_i - Q_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 H^{int}}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{Q_i, Q_j} (q_i - Q_i)(q_j - Q_j)$$

El primer término puede hacerse nulo cambiando el origen de energía, y el segundo se anula en los máximos o mínimos (en el equilibrio). Si tomamos el origen del potencial en E_0 , entonces $H^{int}(\{Q_i\}) = 0$ y $\left. \frac{\partial H^{int}}{\partial q_i} \right|_{Q_i} = 0$, y

$$H^{int}(\{q_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 H^{int}}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{Q_i, Q_j} (q_i - Q_i)(q_j - Q_j) = \sum_{i,j} (q_i - Q_i) \alpha_{ij} (q_j - Q_j)$$

matricialmente

$$H^{int} = (\delta q_1, \delta q_2, \dots, \delta q_{3N}) \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \left. \frac{\partial^2 H^{int}}{\partial q_1 \partial q_2} \right|_{Q_1, Q_2} & \left. \frac{\partial^2 H^{int}}{\partial q_1 \partial q_3} \right|_{Q_1, Q_3} & \cdots \\ \left. \frac{\partial^2 H^{int}}{\partial q_2 \partial q_1} \right|_{Q_2, Q_1} & 0 & \left. \frac{\partial^2 H^{int}}{\partial q_2 \partial q_3} \right|_{Q_2, Q_3} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta q_1 \\ \delta q_2 \\ \vdots \\ \delta q_{3N} \end{pmatrix}$$

La matriz α_{ij} es real y simétrica, por lo que es diagonalizable.

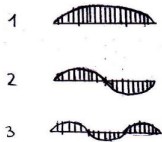
$\left. \frac{\partial^2 H^{int}}{\partial^2 q_i} \right|_{Q_i} = 0$ porque las partículas no interaccionan consigo mismas.

Sea U unitario, es decir, $UU^+ = \mathbb{I}$. Diagonalicemos la matriz α_{ij} , $\Lambda_{ij} = U^* \alpha_{ij} U = \lambda_{ij} \delta_{ij}$ con $\lambda_{ii} = \lambda_i$ autovalores de la matriz diagonal. Entonces

$$H^{int} = \sum_{i,j} \delta q_i U U^* \alpha_{ij} U U^* \delta q_j = \sum_{i,j} \xi_i \lambda_{ij} \delta_{ij} \xi_j = \sum_{i=1}^{3N} \lambda_i \xi_i^2$$

donde $\xi_i = \delta q_i U$.

Los modos normales del sistema son



Finalmente:

$$H \simeq \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{3N} \lambda_i \xi_i^2$$

A temperaturas bajas las partículas oscilan entorno al punto V_0 del potencial. Por lo que podemos relacionar cada partícula como si fuera un muelle, pudiendo definir

$$\lambda_i = \frac{1}{2} m \omega_i^2$$

Reescribimos el hamiltoniano

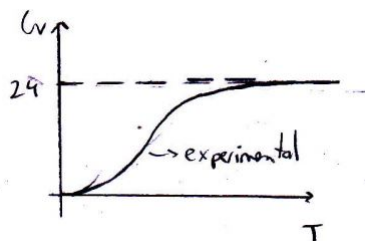
$$H = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i^2 \xi_i^2 \right) \quad \text{donde} \quad \omega_i = \sqrt{\frac{2\lambda_i}{m}}$$

Ahora el hamiltoniano es ideal!! Entonces $Z(N) = [Z(N=1)]^N$

$$Z(3N) = \prod_{i=1}^{3N} \left(\frac{2\pi}{\beta \hbar \omega_i} \right)^{3N} \Rightarrow \ln Z = \sum_{i=1}^{3N} \ln \left(\frac{2\pi}{\beta \hbar \omega_i} \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left[\ln \left(\frac{2\pi}{\beta \hbar} \right) - \ln \omega_i \right] = 3N \ln \left(\frac{2\pi}{\beta \hbar} \right) - \sum_{i=1}^{3N} \ln \omega_i$$

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = 3N \frac{1}{\beta} \Rightarrow \boxed{E = 3N K_B T}$$

$$\boxed{C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3N K_B = 24 \text{ J/mol K}} \quad (\text{Ley de Dulong-Petit})$$



C_V es independiente de T . Experimentalmente no funciona a temperaturas bajas!! Pero la aproximación del hamiltoniano es válido a temperaturas bajas. El problema está en describir el sistema clásicamente. Necesitamos usar una descripción cuántica.

4 Colectividad canónica cuántica (Maxwell-Boltzmann)

4.1 Maxwell-Boltzmann. Fundamentos de la canónica cuántica

Tenemos un sistema con hamiltoniano H , del que conocemos su diagonalización $H |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle$. Postulamos que el operador densidad es de la forma

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = \sum_n p(E_n) |\phi_n\rangle \langle \phi_n|$$

donde $p(E_n) \equiv$ probabilidad de obtener un estado $|\phi_n\rangle \Rightarrow p(E_n) = e^{-\beta E_n}$. Entonces la distribución de probabilidad cuántica es, una vez normalizada

$$\hat{\rho} = \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} |\phi_n\rangle \langle \phi_n|$$

donde Z , la constante de normalización, se halla con el valor medio de la identidad

$$\langle \hat{1} \rangle = 1 = \sum_m \langle \phi_m | \hat{\rho} | \phi_m \rangle = \sum_m \langle \phi_m | \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \phi_m \rangle = \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \Rightarrow$$

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (\text{función de partición})$$

Energía

$$E = \langle H \rangle = \sum_m \langle \phi_m | \hat{H} \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \phi_m \rangle = \sum_n \frac{E_n e^{-\beta E_n}}{Z} = \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = -\frac{\partial \ln (\sum_n e^{-\beta E_n})}{\partial \beta} \Rightarrow$$

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Energía de Helmholtz

$$F(\beta, \alpha, N) = -KT \ln Z(\beta, \alpha, N) = -KT \ln \left(\sum_n e^{-\beta E_n} \right)$$

4.2 Canónica cuántica para sistemas ideales

El hamiltoniano se escribe como

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{H}_i$$

Que cumple la ecuación característica

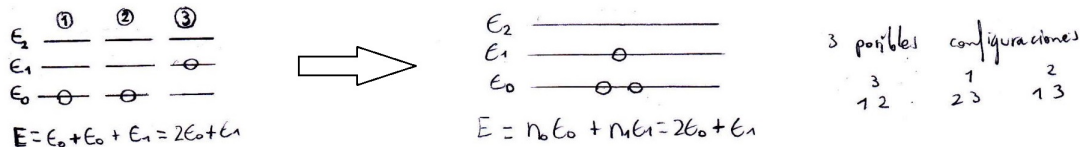
$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \Rightarrow \left(\sum_i \hat{H}_i \right) |\phi_n^1\rangle |\phi_n^2\rangle \dots = E_n |\phi_n^1\rangle |\phi_n^2\rangle \dots$$

para una única partícula se tiene

$$\hat{H}_i |\phi_n^i\rangle = \epsilon_n^i |\phi_n^i\rangle \quad \text{por lo que} \quad \begin{cases} E_n = \epsilon_{n_1}^1 + \epsilon_{n_2}^2 + \dots = \sum_i^N \epsilon_{n_i}^i \\ |\psi_n\rangle = |\phi_{n_1}^1\rangle |\phi_{n_2}^2\rangle \dots = \prod_i^N |\phi_{n_i}^i\rangle \end{cases}$$

donde n_i es el nivel de energía en el que se encuentra la partícula. Si denotamos $n_i \equiv n^\circ$ de ocupación de cada estado, es decir, que hay n_i partículas en el estado de energía ϵ_i , se tiene (cambio de representación)

$$E = \epsilon_0 n_0 + \epsilon_1 n_1 + \dots \Rightarrow E_n = \sum_{i=0} n_i \epsilon_i$$



De esta forma

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_{\{n_i\}}' e^{-\beta \sum n_i \epsilon_i} \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \sum_{n_0=0}^N \sum_{n_1=0}^N \sum_{n_2=0}^N \dots e^{-\beta \sum n_i \epsilon_i} \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

donde $\{n_i\}$ son todas las posibles configuraciones para una energía E_n siempre que se cumpla $\sum_i n_i = N$. Si las partículas son distinguibles, indicar los números de ocupación no determina completamente el sistema, ya que los microestados se repiten, es decir, para un mismo microestado existen distintas configuraciones que se logran intercambiando partículas; habría que indicar el estado de cada una de las partículas. Dicho microestado se suma una única vez, por lo que para corregir esta degeneración hay que multiplicar por el número de configuraciones que definen el mismo microestado ($N!/\prod_i n_i!$). Si son indistinguibles no se añade dicho factor (las distintas configuraciones representan el mismo microestado)

La expresión general del multinomio de Newton es

$$\left(\sum_i a_i \right)^N = \sum_{\{n_i\}}^{\sum n_i = N} \prod_i a_i^{n_i} \frac{N!}{\prod_i n_i!} \quad \text{donde} \quad \sum' = \sum_{\sum n_i = N}$$

como

$$e^{-\beta \sum n_i \epsilon_i} = e^{-\beta n_0 \epsilon_0} e^{-\beta n_1 \epsilon_1} \dots = (e^{-\beta \epsilon_0})^{n_0} (e^{-\beta \epsilon_1})^{n_1} \dots = \prod_i a_i^{n_i}, \quad \text{con} \quad a_i = e^{-\beta \epsilon_i}, \quad \text{entonces}$$

$$Z = \sum_{\{n_i\}}' e^{-\beta \sum n_i \epsilon_i} \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \sum_{\{n_i\}}' \prod_i a_i^{n_i} \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \left(\sum_{i=0}^N e^{-\beta \epsilon_i} \right)^N$$

$$\boxed{Z = \left(\sum_{i=0}^N e^{-\beta \epsilon_i} \right)^N = (e^{-\beta \epsilon_0} + e^{-\beta \epsilon_1} + \dots)^N = [Z(N=1)]^N} \quad \text{ya que} \quad Z(N=1) = \left(\sum_{i=0}^N e^{-\beta \epsilon_i} \right)^1$$

La función de onda que caracteriza el estado del sistema con energía E_n sería

$$|\psi\rangle = \prod_k |\phi_i\rangle_k = \underbrace{|\phi_0\rangle |\phi_0\rangle \dots}_{n_0} \underbrace{|\phi_1\rangle |\phi_1\rangle \dots}_{n_1} \dots$$

donde i representa el nivel de ocupación de la partícula y k representa el número asociado a cada partícula, el cual omitimos. Entonces, la densidad de probabilidad para un sistema cuántico ideal es:

$$\hat{\rho}_n = \frac{1}{Z} \sum'_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum n_i \epsilon_i} \frac{N!}{\prod_i n_i!} |\psi\rangle \langle \psi|$$

Desarrollando la función de onda

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \sum'_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum n_i \epsilon_i} \frac{N!}{\prod_i n_i!} |\phi_0\rangle |\phi_0\rangle \dots |\phi_1\rangle |\phi_1\rangle \dots \dots \dots \langle \phi_1| \langle \phi_1| \dots \langle \phi_0| \langle \phi_0|$$

Se añade el factor $(N!/\prod_i n_i!)$ debido a que la condición del sumatorio acaba afectando a las funciones de onda. Esto se debe a que para una energía E_n con los números de ocupación n_i definidos, pueden existir distintas configuraciones, pero el sumatorio solo suma una de ellas. Al tener varias configuraciones ¿Qué conjunto de funciones de ondas deberíamos escoger? En principio cualquiera, pero vamos a seguir la siguiente regla para ocupar niveles de energía. La partícula 1 ocupará el nivel de energía más bajo posible de la configuración, la segunda ocupará el nivel de energía más bajo posible libre de la configuración, y así con el resto de partículas.

4.3 Número de ocupación

¿Cuándo se trata un sistema de forma clásica y cuándo de forma cuántica? ¿Cuántas partículas se encuentran de media en un nivel energético n_k ? Definamos primero el **operador número de ocupación** de un nivel de energía i , $\langle \hat{n}_i \rangle$, como

$$\hat{n}_i |\psi_n\rangle = n_i |\psi_n\rangle, \quad \text{con} \quad |\psi_n\rangle = \prod_k |\phi_i\rangle_k$$

su promedio será:

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_\rho \rangle &= \sum'_{\{m_j\}} \prod_{k_1} \langle \phi_j | \hat{n}_\rho \frac{1}{Z} \sum'_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum n_i \epsilon_i} \frac{N!}{\prod_i n_i!} \prod_{k_2} |\phi_i\rangle_{k_2} \prod_{k_3} \langle \phi_i | \prod_{k_4} |\phi_j\rangle_{k_4} = \\ &= \frac{1}{Z} \sum'_{\{n_i\}} n_\rho e^{-\beta \sum n_i \epsilon_i} \frac{N!}{\prod_i n_i!} =, \quad \text{donde} \quad \prod_{k_3} \langle \phi_i | \prod_{k_4} |\phi_j\rangle_{k_4} = \delta_{ij} \\ &= \frac{1}{Z} \left(-\frac{1}{\beta} \right) \sum'_{\{n_i\}} \frac{\partial}{\partial \epsilon_\rho} e^{-\beta \sum n_i \epsilon_i} \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_\rho} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_\rho} = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z(N=1)}{\partial \epsilon_\rho} = \\ &= -\frac{N}{\beta} \frac{1}{Z(N=1)} (-\beta e^{-\beta \epsilon_\rho}) = \frac{N e^{-\beta \epsilon_\rho}}{Z(N=1)}, \quad \text{donde se ha asumido que el sistema es ideal. Entonces} \end{aligned}$$

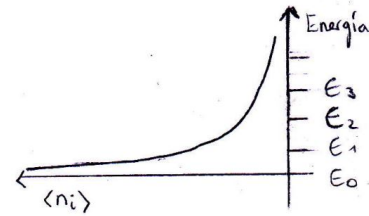
$$\langle \hat{n}_i \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_i} = \frac{N e^{-\beta \epsilon_i}}{Z(N=1)}$$

Se puede observar que la ocupación disminuye con el nivel de energía. Podemos observar que la máxima ocupación es siempre para el nivel fundamental de energía (ϵ_0). Como tenemos la libertad de escoger donde se encuentra el cero de energía, podemos fijar el nivel fundamental de energía como $\epsilon_0 = 0$.

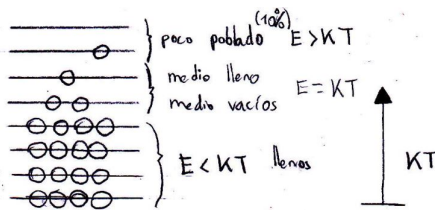
$$\langle \hat{n}_0 \rangle = \frac{N e^{-\beta \epsilon_0}}{Z(N=1)} = \frac{N}{Z(N=1)}$$

$$\langle \hat{n}_1 \rangle = \frac{N e^{-\beta \epsilon_1}}{Z(N=1)} \leq \langle \hat{n}_0 \rangle, \quad \text{ya que } \epsilon_1 \geq \epsilon_0$$

$$\text{Si } \frac{\langle \hat{n}_1 \rangle}{\langle \hat{n}_0 \rangle} \simeq 1 \Rightarrow \langle \hat{n}_1 \rangle \simeq \langle \hat{n}_0 \rangle$$

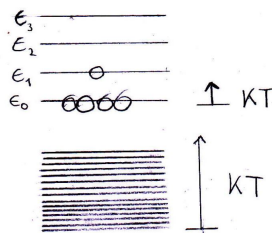


$$\boxed{\frac{\langle \hat{n}_1 \rangle}{\langle \hat{n}_0 \rangle} = e^{-\beta \epsilon_1}} \begin{cases} \text{si } \beta \epsilon_1 \simeq 0 \Rightarrow \frac{\langle \hat{n}_1 \rangle}{\langle \hat{n}_0 \rangle} \simeq 1 \Rightarrow \frac{\epsilon_1}{KT} \simeq 0 \Rightarrow KT \gg \epsilon_1 & (1) \\ \text{si } \beta \epsilon_1 \gg 1 \Rightarrow KT \ll \epsilon_1 \Rightarrow \frac{\langle \hat{n}_1 \rangle}{\langle \hat{n}_0 \rangle} = 0 \Rightarrow \langle \hat{n}_1 \rangle \simeq 0 & (2) \end{cases}$$



En el caso (1), los niveles de energía menores que KT están llenos (poblados) y por encima de KT los niveles de energía están vacíos (poco poblados).

En el caso (2), solo el nivel fundamental está lleno (poblado) por el único por debajo de KT y, el resto están vacíos (poco poblados).



Si $KT \sim \epsilon_1$ los valores de la energía están bien definidos y son discretos (energía cuantizada)(tratamiento cuántico).

Si $KT \gg \epsilon_1$ los niveles de energía tienen un aspecto casi continuo (tratamiento clásico).

Observaciones:

- El nivel fundamental es el más ocupado.
- A temperaturas bajas, las partículas se acumulan en los primeros niveles, haciéndose incompatible si tratamos con fermiones, ya que solo pueden haber tantos como la degeneración permita en su nivel.
- A temperaturas altas, todos los niveles tienen la misma probabilidad de ser ocupados. Esto es compatible para fermiones y bosones.

4.4 Gas ideal

El hamiltoniano de un gas ideal encerrado en una caja es:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{P}_i^2}{2m} + V^{caja} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 q_i^2 + V^{caja}$$

Que cumple la ecuación característica

$$\hat{H} |\phi_n\rangle = \epsilon_n |\phi_n\rangle \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} |\phi_n\rangle = \epsilon_n |\phi_n\rangle$$

con solución

$$|\phi_n\rangle = e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{-i k_x x} e^{-i k_y y} e^{-i k_z z}$$

sustituyendo en la ecuación característica se obtiene la energía

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(-k_x^2)e^{-ik_x x} = \epsilon_{n,x} e^{-ik_x x} \Rightarrow \epsilon_{n,x} = \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2$$

La función de onda es periódica

$$|\phi(x)\rangle = |\phi(x+L)\rangle \Rightarrow e^{-ik_x x} = e^{-ik_x(x+L)} = e^{-ik_x x} e^{ik_x L} \Rightarrow e^{ik_x L} = 1 \Rightarrow K_x L = n_x 2\pi \quad \text{entonces}$$

$$k_x = \frac{n_x 2\pi}{L} \quad \text{con} \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

por lo que

$$|\phi_n\rangle = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{con} \quad \vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = \left(n_x \frac{2\pi}{L}, n_y \frac{2\pi}{L}, n_z \frac{2\pi}{L}\right) \quad \text{y} \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad k_i = n_i \frac{2\pi}{L}$$

Las energías son

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

¿Cuándo aparecen los efectos cuánticos? Comparamos ϵ_1 vs KT para una cantidad de $m = 1g$ de gas ideal.

$$\epsilon_1 = \frac{\hbar^2}{2mV^{2/3}} \cdot 1 = 10^{-40} J, \quad KT = 1,88 \cdot 10^{-23} T \Rightarrow T \sim 10^{-17} K, \quad \text{donde } V^{2/3} = (22,4 \cdot 10^{-3} l)^{2/3}.$$

Entonces $pV = nRT$ es válida hasta temperaturas de $T \sim 10^{-17} K$ donde comienzan a ser relevantes los efectos cuánticos.

La función de partición individual es:

$$Z(N=1) = \sum'_{k_x, k_y, k_z} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}$$

¿Cómo es $Z(N) = [Z(N=1)]^N$? Elevemos a N la expresión anterior. Podemos resolverlo haciendo el paso al continuo aunque perderíamos todos los efectos cuánticos al tratarlo como un sistema clásico

$$\lim_{\Delta k_i \rightarrow 0} \sum_i \Delta k_i f(k_i) = \int_A^B dk f(k) \rightarrow \sum_i f(k_i) \simeq \int \frac{dk}{\Delta k} f(k)$$

$$Z(N=1) \simeq \int \underbrace{\frac{dk_x}{2\pi/L}}_{\Delta k_x} \int \frac{dk_y}{2\pi/L} \int \frac{dk_z}{2\pi/L} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)} = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dk_x e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2} \right]^3 = \frac{V}{(2\pi)^3} \left[\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta \hbar^2}} \right]^3 \Rightarrow$$

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

entonces

$$Z(N) = \left[\frac{V}{\lambda^3} \right]^N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}}$$

donde

$$\lambda = \left(\frac{\beta \hbar^2}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{h}{\sqrt{2m\pi K_B T}} \quad \text{longitud de onda de De Broglie}$$

Ahora podemos calcular la energía de Helmholtz:

$$F(\beta, \alpha, N) = -K_B T \ln Z(\beta, \alpha, N) = -NK_B T (\ln V - 3 \ln \lambda)$$

que no es intensiva, por lo que habrá que aplicar la corrección de Gibbs. Una vez corregido

$$F(\beta, \alpha, N) = -NK_B T \left(\ln \frac{V}{N} - 3 \ln \lambda + 1 \right)$$

y la energía promedio es

$$E = \frac{3}{2} NK_B T \quad \text{con ecuación de estado} \quad PV = NK_B T$$

Igual que en el caso clásico!! No encontramos efecto cuánticos al aproximar el sumatorio como una integral suponiendo que es un continuo.

4.5 Osciladores

Sea

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i^2 \hat{q}_i^2 \right) \rightarrow Z(N) = Z_1(N=1) Z_2(N=1) \dots = \prod_i^N Z_i(N=1)$$

con energía $\epsilon_{n_i} = (n_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i$ con $n_i = 0, 1, 2, \dots$ La función de partición para $N = 1$:

$$Z(N=1) = \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} = \sum_{n_i=0} e^{-\beta (n_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i} = e^{-\beta \hbar \omega_i / 2} \sum_{n_i=0} (e^{-\beta \hbar \omega_i})^{n_i} = e^{-\beta \hbar \omega_i / 2} \sum_{n_i=1}^{\infty} (a)^{n_i} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega_i / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}}$$

donde hemos hecho $a = e^{-\beta \hbar \omega_i}$ y empleado la progresión geométrica $\sum_{n_i=1}^{\infty} (a)^{n_i} = \frac{1}{1-a}$ que converge para $|a| < 1$.

$$Z(N) = \prod_{i=1}^N \frac{e^{-\beta \hbar \omega_i / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}}$$

y la energía

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\hbar \omega_i}{2} + \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} \right]$$

4.5.1 Sólidos

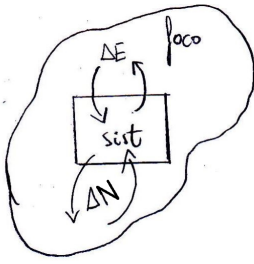
5 Macrocanónica

En esta colectividad ni la energía ni el número de partículas es constante en el sistema a estudio. Al igual que en canónica se sumerge el sistema en un baño térmico donde en el sistema conjunto son constantes el volumen, la temperatura y el potencial químico. En general se estudiarán sistemas abiertos que intercambian energía y materia.

Con estas condiciones de equilibrio se tiene

$$dU = \mu dN \Rightarrow \mu \equiv \text{energía por partícula} = \frac{dU}{dN}$$

5.1 Macrocanónica clásica



Las condiciones de equilibrio serían

$$\begin{aligned} T &= T_s = T_f && \text{eq térmico} \\ P &= P_s = P_f && \text{eq mecánico} \\ \mu &= \mu_s = \mu_f && \text{eq químico} \end{aligned}$$

El foco es tal que sus propiedades se mantienen iguales para cualquier cambio energético ΔE y cualquier ΔN , con el sistema. Esto se consigue haciendo que el número de partículas del foco sea mucho mayor que la del sistema $N_f \gg N_s$. Esta condición implica a su vez $E_f \gg E_s$, donde $N = N_f + N_s$ y $E = E_f + E_s$.

¿Cuál es la probabilidad de que un número N de partículas se encuentren en un estado?

$$\rho(\{q, p\}, N) = \rho(H_s, N_s) \sim \frac{\text{casos favorables}}{\text{casos posibles}} \sim \omega_F(E_F, N_F) = \omega_F(E - E_s, N - N_s)$$

donde los casos posibles son constantes. Debido a que las condiciones son $E_f \gg E_s \rightarrow E \simeq E_f$ y $N_s \gg N_f \rightarrow N \simeq N_f$ podemos hacer un desarrollo en serie de Taylor

$$\ln \rho \sim \ln \omega_f(E - E_s, N - N_s) \simeq \cancel{\ln \omega_f} + \underbrace{\frac{\partial \ln \omega_f}{\partial E}}_{1/KT_f} (-E_s) + \underbrace{\frac{\partial \ln \omega_f}{\partial N}}_{-\mu_f/KT_f} (-N_s)$$

donde el primer término se ha tachado porque desaparece al hacer exponenciales y normalizar = cte

$$\rho \sim e^{-H_s/KT_f} e^{\mu_f N_s/KT_f} = e^{-H/KT} e^{\mu N/KT}$$

Si definimos

$$z \equiv \text{fugacidad} = e^{\mu/KT} = e^{\mu\beta}$$

se tiene $\rho \sim e^{-\beta H} z^N$. Ahora hay que normalizar la distribución de probabilidad. Hay que tener en cuenta que tenemos variables continuas y discretas. Supongamos que en el sistema pueda entrar ∞ partículas porque hay muchas en el foco. Entonces

$$\rho = \frac{1}{h^{DN} Q} e^{-\beta H} z^N \rightarrow \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{dq dp}{h^{DN}} \frac{e^{-\beta H} z^N}{Q} = 1$$

donde Q es la constante de normalización. Entonces la **macrofunción de partición** es:

$$Q(\beta, z, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{dq dp}{h^{DN}} e^{-\beta H} z^N = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(N, T, V)$$

No depende ni de q ni de p ni de N porque se integran y por la sumatoria. Finalmente

$$\rho(\{q, p\}, N) = \frac{e^{-\beta H} z^N}{h^{DN} Q}$$

En canónica interpretamos la función de partición como un promedio de todos los microestados posibles con un peso $e^{-\beta H}$. Ahora en macrocanónica además de promediar el número de microestados de un único espacio de fases de N partículas, debemos promediar todos los espacios de fases posibles ya que el número de partículas no es constante. En este caso, lo hacemos con un peso $z^N e^{-\beta H}$.

Teniendo ρ podemos calcular valores medios de parámetros del sistema

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \sum_{N=0}^{\infty} \int dq dp H \rho = \sum_{N=0}^{\infty} \int dq dp H \frac{e^{-\beta H} z^N}{h^{DN} Q} = \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \int \frac{dq dp}{h^{DN}} H e^{-\beta H} = \\ &= \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \int \frac{dq dp}{h^{DN}} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta H} \right) = \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \int \frac{dq dp}{h^{DN}} e^{-\beta H} \Rightarrow \end{aligned}$$

No podemos sacar la derivada parcial de β del sumatorio porque z depende de β . No obstante, se puede definir la derivada parcial en β a z constante. Ahora la derivada considera a z como una constante y la podemos sacar del sumatorio sin alterar el resultado

$$\Rightarrow \frac{1}{Q} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right)_z \sum_{N=0}^{\infty} z^N \int \frac{dq dp}{h^{DN}} e^{-\beta H} = \frac{1}{Q} \left(-\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_z \quad \text{entonces}$$

$$\langle H \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_z$$

Calculemos el número medio de partículas

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int dq dp N \rho = \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} N z^N \int \frac{dq dp}{h^{DN}} e^{-\beta H} = \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} \left[\left(z \frac{\partial}{\partial z} \right) z^N \right] \int \frac{dq dp}{h^{DN}} e^{-\beta H} \Rightarrow$$

β depende de z , así que para poder sacar la derivada parcial de z sin alterar el resultado es necesario expresar que la derivada se realiza a β constante

$$\Rightarrow \frac{1}{Q} \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta \sum_{N=0}^{\infty} z^N \int \frac{dq dp}{h^{DN}} e^{-\beta H} = \frac{1}{Q} \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta Q \Rightarrow$$

$$\langle N \rangle = \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta \ln Q$$

podemos reescribir la expresión utilizando $z \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\frac{1}{z} \partial z} = \frac{\partial}{\partial \ln z}$, entonces

$$\langle N \rangle = \left(\frac{\partial}{\partial \ln z} \right)_\beta \ln Q = \left(\frac{\partial}{\partial \beta \mu} \right)_\beta \ln Q, \quad \beta \text{ puede salir del paréntesis al considerarse constante, } \Rightarrow$$

$$\langle N \rangle = KT \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \right)_\beta \ln Q$$

5.1.1 Entropía y potencial de Landau

Consideremos una variación diferencial de la macrofunción de partición:

$$d \ln Q = \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Q}{\partial V} dV + \frac{\partial \ln Q}{\partial z} dz$$

Desconocemos el resultado del segundo diferencial. Hallemoslo

$$\frac{\partial Q}{\partial V} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \int \frac{dq dp}{h^{DN}} \frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial V} = -\beta \sum_{N=0}^{\infty} z^N \int \frac{dq dp}{h^{DN}} \frac{\partial H}{\partial V} e^{-\beta H}$$

Como $d\langle H \rangle = dE = TdS - p dV + \mu dN$, se deduce:

$$\frac{\partial Q}{\partial V} = -\beta \sum_{N=0}^{\infty} z^N \int \frac{dq dp}{h^{DN}} (-p) e^{-\beta H} = \beta p Q \Rightarrow \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial V} = \beta p \Rightarrow \frac{\partial \ln Q}{\partial V} = \beta p, \quad \text{por tanto}$$

$$d \ln Q = -E d\beta + \beta p dV + \frac{\langle N \rangle}{z} dz = -\frac{E}{K} d\frac{1}{T} + \frac{p}{KT} dV + \frac{N}{z} dz = \frac{E}{KT^2} dT + \frac{p}{KT} dV + d(N \ln z) - (dN) \ln z$$

donde se ha empleado $d(N \ln z) = (dN) \ln z + \frac{N}{z} dz$. Sea la ecuación energética de estado

$$dE = TdS - p dV + \mu dN \Rightarrow \frac{P}{T} dV = dS - \frac{1}{T} dE + \frac{\mu}{T} dN$$

sustituyendo

$$d \ln Q = \frac{E}{KT^2} dT + \frac{dS}{K} - \frac{1}{KT} dE + \frac{\mu}{KT} dN + d(N \ln z) - \frac{\mu}{KT} dN$$

$$\text{Sea } \frac{1}{K} d\left(\frac{E}{T}\right) = \frac{1}{K} \left[\frac{1}{T} dE - \frac{E}{T^2} dT \right] \Rightarrow d(E\beta) = \frac{1}{K} d\frac{E}{T} = \frac{1}{KT} dE - \frac{E}{KT^2} dT \quad \text{entonces}$$

$$d \ln Q = -d(\beta E) + \frac{dS}{K} + d(N \ln z) \Rightarrow dS = K d \ln Q + K d(\beta E) - K d(N \ln z) = K d(\ln Q + \beta E - N \ln z) \Rightarrow$$

$$\boxed{s = K [\ln Q + \beta E - N \ln z]}$$

Podemos reescribir esta última ecuación en función del **potencial de Landau** Ω

$$\boxed{\Omega(\beta, V, z) = E - ST - N\mu}$$

sustituyendo la entropía

$$\Omega = E - KT [\ln Q + \beta E - N \ln z] - N\mu = E - KT \ln Q - E + N\mu - N\mu$$

entonces

$$\boxed{\Omega = -KT \ln Q}$$

Ω es un potencial termodinámico, por lo que es extensivo. Entonces debe cumplirse

$$\Omega = V \cdot \text{intensiva} \Rightarrow \ln Q = V \cdot \text{intensiva} \Rightarrow Q = q^V \quad \text{con } q \equiv \text{función intensiva}$$

Esto nos ayudará a encontrar la presión

$$d\Omega = dE - TdS - SdT - Nd\mu - \mu dN = \cancel{TdS} - p dV + \cancel{\mu dN} - \cancel{TdS} - SdT - Nd\mu - \cancel{\mu dN} = -p dV - SdT - Nd\mu$$

entonces, con ayuda de una de las ecuaciones de estado

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right) = -p = -KT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right) = -KT \frac{\partial}{\partial V} (V \ln q) = -KT \ln q = -KT \frac{\ln Q}{V}$$

$$\boxed{pV = KT \ln Q = -\Omega}$$

5.1.2 Fluctuaciones

$$\begin{aligned}
\langle H^2 \rangle &= \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \int \frac{dq dp}{h^{DN}} e^{-\beta H} H^2 = \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \right)_z \\
\sigma_E^2 &= \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \right)_z - \frac{1}{Q^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_z^2 = \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \right)_z - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_z^2 \Rightarrow \\
&; \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_z = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_z = \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Q} \right) \right]_z \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_z + \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \right)_z ; \quad \text{sustituyendo} \\
&\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \right)_z - \left(\frac{\partial Q^{-1}}{\partial \beta} \right)_z \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_z - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_z^2 \Rightarrow \\
&; - \left(\frac{\partial Q^{-1}}{\partial \beta} \right)_z \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_z = - \left(\frac{\partial Q^{-1}}{\partial Q} \right)_z \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_z \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_z = \frac{1}{Q^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_z^2 = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_z^2 ; \quad \text{sustituyendo} \\
&\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \right)_z + \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_z^2 - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_z^2 = \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \right)_z \quad \text{entonces}
\end{aligned}$$

$$\boxed{\sigma_E^2 = \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \right)_z = - \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_z}$$

Nota: Esta suele ser mucho menor que la energía media, por lo que $\langle H \rangle \pm \sqrt{\sigma_E^2} \sim \langle H \rangle$

Para el número de partículas

$$\langle N^2 \rangle = \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} N^2 z^N \int \frac{dq dp}{h^{DN}} e^{-\beta H} = \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta^2 z^N \int \frac{dq dp}{h^{DN}} e^{-\beta H} \Rightarrow$$

donde hemos empleado $\left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta^2 z^N = \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta z^N = \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta z^N z^{N-1} = \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta N z^N = N^2 z^N$

$$\Rightarrow \langle N^2 \rangle = \frac{1}{Q} \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta^2 Q, \quad \text{entonces}$$

$$\sigma_N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{Q} \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta^2 Q - \left[\frac{1}{Q} \left(z \frac{\partial Q}{\partial z} \right)_\beta \right]^2 = \frac{1}{Q} \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta^2 Q - z^2 \frac{1}{Q^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial z} \right)_\beta^2 \Rightarrow$$

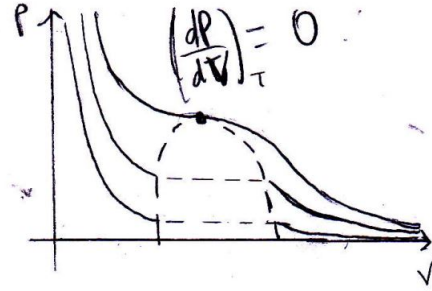
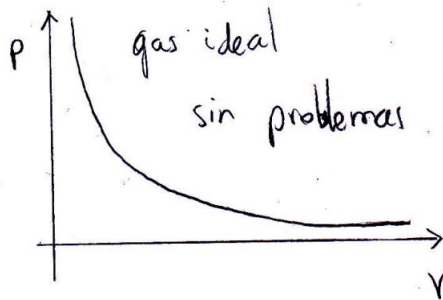
Sabiendo que $\left\{ -\frac{1}{Q^2} \frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{\partial Q^{-1}}{\partial z} \right\},$

$$\begin{aligned}
&\Rightarrow \frac{1}{Q} \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta^2 Q + z^2 \left(\frac{\partial Q^{-1}}{\partial z} \right)_\beta \left(\frac{\partial Q}{\partial z} \right)_\beta = \left(z \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{Q} \right)_\beta \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta Q + \frac{1}{Q} \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta Q = \\
&= z \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{Q} \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta Q \right] = \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta \langle N \rangle \Rightarrow
\end{aligned}$$

$$\boxed{\sigma_N^2 = \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_\beta \langle N \rangle}$$

(No demostrado) $\sigma_N^2 = \frac{\langle N \rangle}{N} \langle N \rangle K T \chi_T$ con $\chi_T \equiv$ compresibilidad isoterma $= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_P$

$$\langle N \rangle \pm \sqrt{\sigma_N^2} = \langle N \rangle \pm \sqrt{\langle N \rangle} \sqrt{\frac{\langle N \rangle}{N} K T \chi_T} = \langle N \rangle \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \sqrt{\frac{\langle N \rangle}{N} K T \chi_T} \right)$$



Las fluctuaciones son muy pequeñas (1 frente a 10^{-12}) excepto en el caso en que la compresibilidad isotérmica sea ∞ , porque nos encontramos en el punto crítico donde $\frac{dP}{dV} = 0$. Entonces, la compresibilidad diverge. En dicho punto del espacio de fases no sabemos qué partícula pertenece al gas y cual al líquido (Transición de fase).

$$(\text{No demostrado}) \quad \sigma_H^2 = K T C_V + \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \sigma_N^2$$

5.1.3 Gas ideal

Tengo que calcular $Q = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(N)$ pero ya conocemos $Z(N) = \left[\frac{Z(1)}{N!} \right]^N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Lambda^{3N}}$

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N \frac{1}{N!} = e^{z(V/\Lambda^3)} \Rightarrow \ln Q = \frac{zV}{\Lambda^3} \quad \text{donde} \quad e(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$$

$$p = K T \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \Rightarrow p = K T \frac{z}{\Lambda^3}$$

¿Pero no era la ecuación de un gas ideal $PV = NRT$? ¿Cómo recuperamos esta ecuación?

Con $\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Q = z \frac{V}{\Lambda^3} \Rightarrow z = \frac{\Lambda^3 \langle N \rangle}{V}$. Sustituyendo se obtiene

$$PV = \langle N \rangle RT \quad \text{mismo resultado que en el resto de las colectividades}$$

$$E = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_z = - \frac{3zV}{2\Lambda^3\beta} = \frac{3}{2} K T \langle N \rangle$$

Veamos las fluctuaciones en el límite termodinámico (Ten en cuenta de que $\langle N \rangle$ depende de β porque $\Lambda(\beta)$)

$$\sigma_E^2 = - \frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{15}{4} \langle N \rangle (K T)^2; \quad \frac{\sigma_E}{E} = \sqrt{\frac{5}{3N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$

$$\sigma_N^2 = z \frac{\partial N}{\partial z} = N; \quad \frac{\sigma_N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$

En el límite termodinámico las fluctuaciones son despreciables

5.2 Macrocanónica cuántica

Sea un sistema cuántico con N partículas cuyo hamiltoniano cumple

$$H |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

En el caso ideal, $|\psi_n\rangle$ se factoriza como n funciones de onda individuales

$$|\psi_n\rangle = \prod_{k=1}^N |\phi_k\rangle$$

Tenemos que buscar una base adecuada para construir ρ .

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Base de } \rho : & (\text{base } N=1) & \cup & (\text{base } N=2) & \cup & (\text{base } N=3) & \cup \dots \\ & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & \\ & L^2(N=1) & & L^2(N=2) & & L^2(N=3) & \\ & 1^{er} \mathcal{H} & & 2^{o} \mathcal{H} & & 3^{er} \mathcal{H} & \\ \text{asociado a } \rightarrow & \psi(q) & & \psi(q_1, q_2) & & \psi(q_1, q_2, q_3) & \end{array}$$

Además

$$\hat{N} |\psi_n\rangle = N |\psi_n\rangle \quad \text{con} \quad [\hat{H}_n, \hat{N}] = 0$$

Entonces, podemos empezar a construir la función de distribución de probabilidad con las bases que hemos definido y con el operador número de partículas.

$$\hat{\rho} = \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| P_n = \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \sum_{N=0}^{\infty} z^N e^{-\beta E_n} \quad \text{con} \quad P_n = z^N e^{-\beta E_n} \quad (\text{Por analogía al caso clásico})$$

debemos normalizar $\hat{\rho}$

$$1 = \langle \hat{1} \rangle = \sum_m \langle \psi_m | \rho | \psi_m \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n \frac{z^N e^{-\beta E_n^{(N)}}}{Q}$$

donde $E_n^{(N)}$ es la energía del sistema en el estado $|\psi_n\rangle$ con N partículas. Se obtiene que

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n z^N e^{-\beta E_n^{(N)}} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(N)$$

$$\hat{\rho} = \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \frac{z^{\hat{N}} e^{-\beta \hat{H}}}{Q}$$

Ahora podemos calcular calores medios

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_m \langle \psi_m | \hat{H} \hat{\rho} | \psi_m \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_z$$

$$\langle \hat{N} \rangle = z \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial z} \right)_\beta$$

5.2.1 Macrocanónica cuántica para sistemas ideales

Si el sistema es ideal, se cumple $\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i$:

$$H |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad \text{con} \quad E_n = E_{1n} + E_{2n} + \dots \quad \text{y} \quad |\psi_n\rangle = |\phi_{1n}\rangle |\phi_{2n}\rangle \dots$$

y para una única partícula

$$H_i |\phi_{in}\rangle = E_{in} |\psi_{in}\rangle$$

Podemos usar la estadística del número de ocupación para calcular la función de partición. Definamos

$$E_n = \sum_i n_i \epsilon_i \quad \text{donde} \quad n_i \equiv \begin{array}{l} n^o \text{ partículas que ocupan un} \\ \text{nivel de energía (degeneración)} \end{array}$$

La función de partición para partículas indistinguibles (bosones y fermiones) es:

$$Z(N) = \sum'_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum n_i \epsilon_i}$$

donde la prima indica que ha de cumplirse la condición $\sum_i n_i = N$ para todas las posibles configuraciones para una energía E_n . Entonces

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum'_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum n_i \epsilon_i} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum'_{\{n_i\}} z^{\sum n_i} e^{-\beta \sum n_i \epsilon_i}$$

Al introducir Z en la macrofunción de partición, el primer sumatorio suma todas las posibles formas de colocar todas las partículas, eliminando la restricción impuesta por el segundo

$$Q = \sum_{\{n_i\}} z^{\sum n_i} e^{-\beta \sum n_i \epsilon_i} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots z^{n_1} z^{n_2} \dots e^{-\beta n_1 \epsilon_1} e^{-\beta n_2 \epsilon_2} \dots =$$

$$= \underbrace{\sum_{n_1} (z e^{-\beta \epsilon_1})^{n_1}}_{\text{cada sumatorio se corresponde a un nivel}} \underbrace{\sum_{n_2} (z e^{-\beta \epsilon_2})^{n_2}}_{\text{cada sumatorio se corresponde a un nivel}} \underbrace{\sum_{n_3} \dots}_{\text{cada sumatorio se corresponde a un nivel}} = \prod_{i, niv} \left[\sum_{n_i} (z e^{-\beta \epsilon_i})^{n_i} \right]$$

cada sumatorio se corresponde a un nivel

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum'_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum n_i \epsilon_i} = \prod_{i, niv} \left[\sum_{n_i} (z e^{-\beta \epsilon_i})^{n_i} \right]$$

Ahora la suma se extiende a todas las configuraciones, donde en cada uno de los n_i puede haber cualquier número de partículas.

Vamos a estudiar la distribución de partículas según sean fermiones o bosones:

-Fermiones: Por el principio de exclusión de Pauli no podemos tener dos fermiones con la misma configuración en el mismo nivel, por lo que $n_i = 0, 1 \forall i$, entonces

$$\sum_{n_i=0}^1 \Rightarrow Q_F = \prod_{i, niv} (1 + z e^{-\beta \epsilon_i}), \quad \ln Q_F = \sum_{i, niv} \ln (1 + z e^{-\beta \epsilon_i})$$

-Bosones: Podemos tener cualquier número de partículas con la misma configuración en cada nivel, por lo que $n_i = 0, 1, 2, \dots, \infty \forall i$

$$Q = \prod_{i, niv} \sum_{n_i=0}^{\infty} (z e^{-\beta \epsilon_i})^{n_i} \Rightarrow Q = \prod_{i, niv} \frac{1}{1 - z e^{-\beta \epsilon_i}} \rightarrow \ln Q = - \sum_{i, niv} \ln (1 - z e^{-\beta \epsilon_i})$$

donde hemos empleado $\sum_{n=0}^{\infty} a^n = \frac{1}{1-a}$, $\|a\| < 1$ el sumatorio converge si $|z e^{-\beta \epsilon_i}| < 1 \forall \epsilon_i$

Podemos combinar ambos casos definiendo el **número de fermi**, θ

$$\theta = \begin{cases} 1 & \text{para fermiones} \\ -1 & \text{para bosones} \end{cases}$$

Así

$$\ln Q(\beta, \alpha, z) = \theta \sum_{i, \text{niv}} \ln(1 + \theta z e^{-\beta \epsilon_i})$$

5.2.2 Distribución de niveles de ocupación

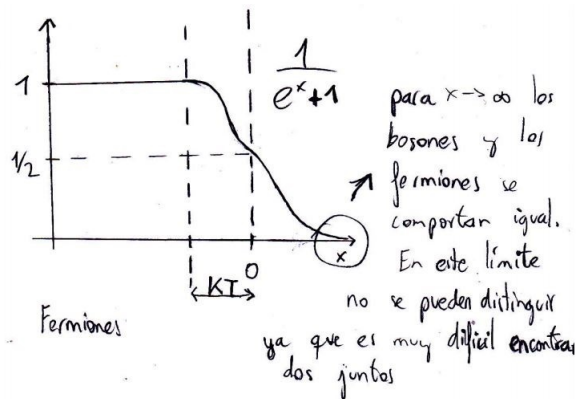
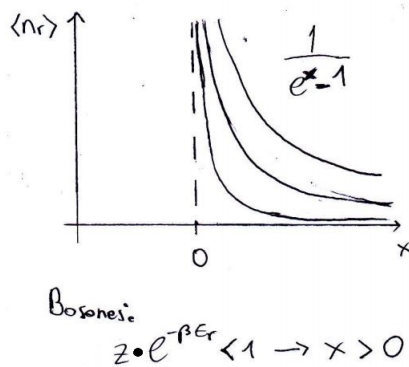
$$\begin{aligned} \langle n_r \rangle &= \frac{1}{Q} \sum'_{\{n_i\}} n_r z^{\sum n_i} e^{-\beta \sum n_i \epsilon_i} = \frac{1}{Q} \sum'_{\{n_i\}} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_r} e^{-\beta \sum n_i \epsilon_i} \right) z^{\sum n_i} = -\frac{1}{\beta Q} \left(\frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \right) \sum'_{\{n_i\}} z^{\sum n_i} e^{-\beta \sum n_i \epsilon_i} = \\ &= -\frac{1}{\beta Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \epsilon_r} \right) = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \epsilon_r} \right) \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\langle n_r \rangle = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \epsilon_r} \right) = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_r} + \theta}$$

ocupación promedio
del nivel r

Representémoslo. Para ello reescribimos la expresión.

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + \theta} = \frac{1}{e^x + \theta} \quad \text{con} \quad x = \frac{\epsilon_r - \mu}{KT}$$



Ayudita: Desarrollo en serie de potencias de:

$$\ln(1+x) \simeq x - \frac{x^2}{2} + O(x^3), \quad \text{para } |x| < 1$$

En nuestro caso $z e^{-\beta \epsilon_r} \ll 1$, entonces si desarrollamos en serie de potencias a primer orden se obtiene

$$\ln Q = \theta \sum_{\text{niv}} \ln(1 + \theta z e^{-\beta \epsilon_i}) \simeq \theta \sum_{\text{niv}} \theta z e^{-\beta \epsilon_i} = z \sum_{\text{niv}} e^{-\beta \epsilon_i} = z Z(N=1) \Rightarrow Q = e^{z Z(N=1)}$$

Podemos apreciar que desaparece el número de fermi, por lo que, a este orden no podemos diferenciar los bosones de los fermiones. Desarrollando en serie esta macrofunción obtenemos

Sea el desarrollo en serie de potencia $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{[Z(N=1)]^N}{N!}$$

(límite clásico N partículas indistinguibles)

Intentemos diferenciar bosones y fermiones en el límite clásico. Para ello utilizamos el desarrollo en serie de potencias de 2º orden del logaritmo.

$$\ln Q = \theta \sum_{niv} \ln(1 + \theta z e^{-\beta \epsilon_i}) \simeq \theta \sum_{niv} \left[\theta z e^{-\beta \epsilon_i} - \frac{\theta^2 z^2 e^{-2\beta \epsilon_i}}{2} \right] = z \underbrace{\sum_{niv} e^{-\beta \epsilon_i}}_{\substack{\text{gas ideal} \\ V/\Lambda^3}} - \frac{\theta}{2} z^2 \underbrace{\sum_{niv} e^{-2\beta \epsilon_i}}_{V/\Lambda^{3'}}$$

donde

$$\Lambda' = \frac{h}{\sqrt{2\pi m K T'}} = \frac{h\sqrt{\beta'}}{\sqrt{2\pi m}} = \frac{h\sqrt{2\beta}}{\sqrt{2\pi m}} = \sqrt{2} \frac{h}{\sqrt{2\pi m K T}} \Rightarrow \Lambda' = (2)^{1/2} \Lambda \Rightarrow \frac{V}{\Lambda^{3'}} = \frac{V}{2^{3/2} \Lambda^3} \Rightarrow$$

$$\boxed{\ln Q = z \frac{V}{\Lambda^3} - \frac{\theta z^2}{2} \frac{V}{2^{3/2} \Lambda^3}}$$

Al depender del número de fermi, $\ln Q$ es distinto para fermiones y bosoes. Ahora pasemos a las ecuaciones de estado

$$\beta p = \frac{\partial \ln Q}{\partial V} = \frac{z}{\Lambda^3} - \frac{\theta z^2}{2} \frac{1}{2^{3/2} \Lambda^3},$$

Pero esta no es una ecuación de estado ya que no aparece N. Tendremos que calcularlo

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial \ln Q}{\partial z} = z \frac{V}{\Lambda^3} - \theta z^2 \frac{V}{2^{3/2} \Lambda^3}, \quad \text{de aquí despejamos } z \text{ y la sustituimos}$$

Al ser un desarrollo en serie de potencias, el segundo término es mucho más pequeño, por lo que vamos a despejar z de manera perturbativa

$$\frac{\langle N \rangle \Lambda^3}{V} = z - \frac{\theta z^2}{2^{3/2}}, \quad z \gg z^2 \Rightarrow z = \frac{\langle N \rangle \Lambda^3}{V}, \quad \text{despejamos el primer término } z \text{ y lo sustituimos en } z^2$$

$$z = \frac{\langle N \rangle}{V} \Lambda^3 + \theta \frac{z^2}{2^{3/2}} = n \Lambda^3 + \frac{\theta n^2 \Lambda^6}{2^{3/2}}, \quad \text{donde } n = \frac{\langle N \rangle}{V}$$

El segundo término se trata de la corrección a la fugacidad por no ser ideal y/o clásico. Sustituimos z en βp

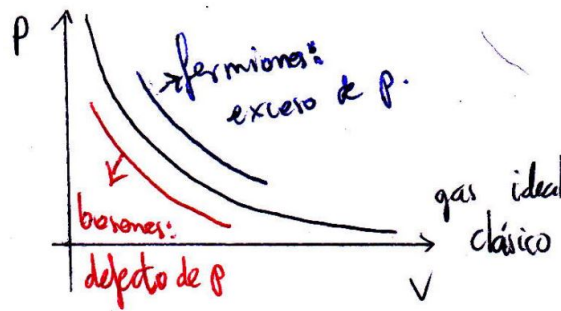
$$\beta p = \frac{n \Lambda^3 + \theta n^2 \Lambda / 2^{3/2}}{\Lambda^3} - \frac{\theta}{2} \frac{1}{2^{3/2} \Lambda^3} \left[n \Lambda^3 + \frac{\theta n^2 \Lambda^6}{2^{3/2}} \right]^2$$

El último término ya no contribuye porque n es de orden mayor a 2 y no lo hemos considerado en el desarrollo

$$\beta p = n + \frac{n^2 \Lambda^3}{2^{3/2}} \theta \left(1 - \frac{1}{2} \right) \Rightarrow$$

$$\boxed{\beta p = n \left(1 + \frac{\theta n \Lambda^3}{2^{5/2}} \right)}$$

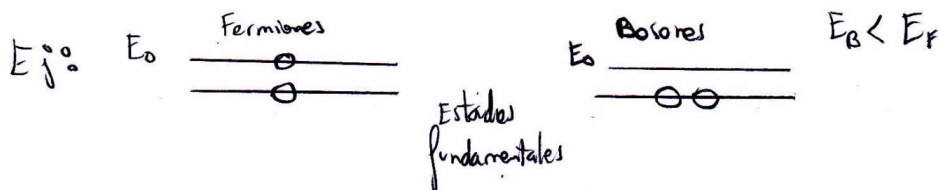
donde el primer término es ideal y el segundo se debe a correcciones cuánticas o no ideales (correcciones de Virial). Si la representamos gráficamente



Calculamos la energía

$$E = \langle H \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_z = \frac{3}{2} \langle N \rangle K T \left(1 + \frac{\theta n \Lambda^3}{2^{3/2}} \right)$$

La energía será mayor para fermiones que para bosones. Esto se debe al principio de exclusión de Pauli



5.2.3 Densidad de estados para un gas ideal

$$\sum_{niv} \rightarrow \sum_{k_x k_y k_z} \rightarrow \int \frac{dk_x}{\Delta k_x} \int \frac{dk_y}{\Delta k_y} \int \frac{dk_z}{\Delta k_z} = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int dk_x \int dk_y \int dk_z \Rightarrow \frac{L^3}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty k^2 dk \Rightarrow$$

donde $k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \rightarrow \Delta k_x = \frac{2\pi}{L}$ y se ha realizado un cambio a coordenadas esféricas. Haciendo un cambio de variable

$$E = \epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{(\hbar k)^2}{2m} \Rightarrow k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \Rightarrow dk = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \epsilon^{-\frac{1}{2}} d\epsilon$$

$$\Rightarrow \frac{V}{(2\pi)^2} \int \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \frac{\epsilon^{-\frac{1}{2}} d\epsilon}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int d\epsilon \epsilon^{\frac{1}{2}}$$

$$\sum_{niv} = \int d\epsilon \rho(\epsilon)$$

con $\rho(\epsilon) \equiv$ **densidad de estados** $= g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}}$. Donde $g_s \equiv$ **degeneración**.

6 Bosones

Para un gas ideal cuántico de bosones

$$\ln Q = - \sum_{niv} \ln(1 - z e^{-\beta \epsilon_i})$$

Si se cumple la condición $|z e^{-\beta \epsilon_i}| < 1 \quad \forall \epsilon_i \Rightarrow |z| < 1 \Rightarrow 0 < z < 1$ (z no puede ser menor que cero porque $z = e^{\beta \mu} > 0$). Además, si dicha condición la cumple la energía más baja ($\epsilon_0 = 0$), también la cumplirá el resto.

Estudiamos el número de partículas, que es donde tenemos la divergencia

$$\ln Q = -\ln(1 - z) - \sum_{\substack{niv \\ \epsilon_0 \neq 0}} \ln(1 - z e^{-\beta \epsilon_i})$$

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial \ln Q}{\partial z} = z \frac{\partial}{\partial z} [-\ln(1 - z) - \sum_{\substack{niv \\ \epsilon_0 \neq 0}} \ln(1 - z e^{-\beta \epsilon_i})] = \overbrace{\frac{z}{1 - z}}^{N_0} + \overbrace{\sum_{\substack{niv \\ \epsilon_0 \neq 0}} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_i} - 1}}^{\langle N_{excitados} \rangle}$$

Si $z \rightarrow 1$, entonces $\langle N_0 \rangle$ diverge. A continuación, haremos uso de la densidad de estados

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{z}{1 - z} + \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} d\epsilon \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon} - 1} = \left\{ \begin{array}{l} x = \epsilon \beta \\ dx = \beta d\epsilon \end{array} \right\} = \\ &= \frac{z}{1 - z} + \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{1}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty \frac{dx x^{1/2}}{z^{-1} e^x - 1} \end{aligned}$$

Definimos las **funciones de Bose** como

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1} e^x - 1}$$

- Propiedades

- Definida si $0 < z < 1$

- $g_n(z) \simeq z$ para $z \rightarrow 0$

- Cuando $z \rightarrow 1$, $g_n(z) = \begin{cases} \infty & \text{si } n \leq 1 \\ \text{finito} & \text{si } n > 1 \end{cases} \rightarrow g_n(z) = \xi(n) = \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^n}$

Entonces $\left(\text{usando } \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right)$

$$\boxed{\langle N \rangle = \langle N_0 \rangle + \langle N_{exc} \rangle = \frac{z}{1 - z} + \frac{V}{\Lambda^3} g_{3/2}(z)}$$

Tenemos dos casos:

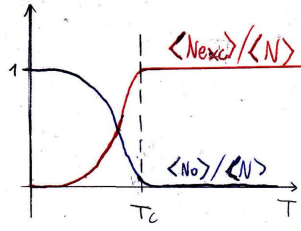
- Si $z < 1$, $\langle N_0 \rangle$ es muy pequeño. Por lo que

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} \simeq 0, \text{ y por tanto, } \frac{\langle N_{exc} \rangle}{\langle N \rangle} \simeq 1 \Rightarrow \langle N_{exc} \rangle \simeq \langle N \rangle$$

- Si $z = 1$, el primer término diverge, por lo que hay que estudiar qué ocurre con el segundo término. Para ello se define una **temperatura crítica** T_c , a la que todas las partículas se encuentran en estados excitados. Entonces,

$$\langle N_{exc} \rangle = \frac{V}{\Lambda^3(T)} g_{3/2}(1) = \frac{V}{\Lambda^3(T)} \xi\left(\frac{3}{2}\right) \quad \text{para } T \text{ y } V \text{ fijas.}$$

$$\langle N_{exc}^{max} \rangle = \langle N_{exc}(T_c) \rangle = \langle N \rangle = \frac{V}{\Lambda^3(T_c)} \xi\left(\frac{3}{2}\right) \quad \text{en } T_c$$



Así que

$$\frac{\langle N_{exc} \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{V/\Lambda^3(T) \xi(\frac{3}{2})}{V/\Lambda^3(T_c) \xi(\frac{3}{2})} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\frac{\langle N \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} + \frac{\langle N_{exc} \rangle}{\langle N \rangle} \Rightarrow \frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Entonces, la expresión de a temperatura crítica es

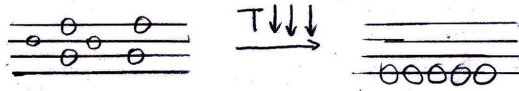
$$T_c = \frac{1}{K} \left(\frac{\langle N \rangle}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2\pi m [\xi(\frac{3}{2})]^{2/3}}$$

Podemos definir una densidad crítica del gas condensado

$$n_c = \frac{\langle N \rangle}{V_c} = \frac{\langle N_{exc}(z=1) \rangle}{V_c} = \frac{\xi(\frac{3}{2}) (2\pi m K T)^{3/2}}{h^3}$$

Cuando $T > T_c$ $\langle N_{exc} \rangle \approx \langle N \rangle$, $\langle N_0 \rangle \approx 0$.

Al disminuir la temperatura las partículas caen al estado fundamental



• Presión

$$P = KT \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \quad \text{donde}$$

$$\ln Q = - \sum_{niv} (1 - z e^{-\beta \epsilon_i}) = \ln(1 - z) - \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int d\epsilon \epsilon^{1/2} \ln(1 - z e^{-\beta \epsilon})$$

El término correspondiente al nivel fundamental no depende de V, por lo que no contribuye a la presión

$$p = -KT \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} \ln(1 - z e^{-\beta \epsilon})$$

Desarrollado la integral

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} \ln(1 - z e^{-\beta \epsilon}) &= -\frac{1}{\beta^{3/2}} \int dx x^{1/2} \ln(1 - z e^{-x}) = -\frac{1}{\beta^{3/2}} \int dx \left(\frac{3}{2}\right)^{-1} \frac{z e^{-x}}{1 - z e^{-x}} = \\ &= -\frac{2}{3\beta^{3/2}} \int dx x^{3/2} \frac{1}{z^{-1} e^x - 1} = -\frac{2}{3\beta^{3/2}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) g_{5/2}(z) = -\frac{\sqrt{\pi} g_{5/2}(z)}{2\beta^{3/2}} \end{aligned}$$

Así la presión es

$$p = \frac{KT}{\Lambda^3} g_{5/2}(z)$$

Para que fuera una función de estado habría que despejar $z \equiv z(N)$ y sustituir; pero en general, esto no se puede hacer analíticamente. Sin embargo se pueden estudiar los casos límite

-Para $T < T_c$ y $z \rightarrow 1$. Presión por debajo de la transición de fase. La función de Bose converge a la función zeta de Riemann, $g_{5/2}(z=1) = \xi(\frac{5}{2})$, quedando

$$P = \frac{KT}{\Lambda^3(T)} \xi(\frac{5}{2})$$

Observamos que a temperatura fija, la presión no depende de la densidad de partículas. De alguna forma, al añadir partículas, estas se reordenan en el espacio de momentos para mantener la presión constante.

-Para $T > T_c$ y $z < 1$. Presión por encima de la transición de fase

$$p = \frac{KT}{\Lambda^3} g_{5/2}(z) \quad y \quad \langle N \rangle \approx \frac{V}{\Lambda^3} g_{3/2}(z)$$

$$\text{Si } z \rightarrow 0 \Rightarrow p = \frac{KT}{\Lambda^3} z \quad y \quad \langle N \rangle \approx \frac{V}{\Lambda^3} z \Rightarrow pV = KT \langle N \rangle$$

• Energía

$$E = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_z$$

Las partículas del estado fundamental no contribuyen a la energía

$$E = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{z^{-1} e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{1}{\beta^{5/2}} g_{5/2}(z) \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2} KT \frac{V}{\Lambda^3(T)} g_{5/2}(z) \Rightarrow$$

$$\text{Empleando } V = \frac{\langle N \rangle \Lambda^3(T_c)}{\xi(\frac{3}{2})}$$

$$\Rightarrow \frac{3}{2} \langle N \rangle KT \frac{\Lambda^3(T_c)}{\Lambda^3(T)} \frac{g_{5/2}(z)}{\xi(\frac{3}{2})} = \frac{3}{2} \langle N \rangle KT \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{g_{5/2}(z)}{\xi(\frac{3}{2})} \Rightarrow$$

$$E = \frac{3}{2} KT \frac{V}{\Lambda^3(T)} g_{5/2}(z) = \frac{3}{2} \langle N \rangle KT \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{g_{5/2}(z)}{\xi(\frac{3}{2})}$$

Estudiamos los casos límite:

$$\text{-Para } T < T_c \text{ y } z \rightarrow 1 \quad E = \frac{3}{2} KT \frac{V}{\Lambda^3(T)} \xi(\frac{5}{2}) = \frac{3}{2} \langle N \rangle KT \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \xi(\frac{5}{2})$$

$$\text{-Para } T > T_c \text{ y } z < 1 \quad \langle N \rangle \approx \langle N_{exc} \rangle = \frac{V}{\Lambda^3(T)} g_{3/2}(z) \simeq \frac{V}{\Lambda^3(T_c)} \xi(\frac{3}{2}) \Rightarrow g_{3/2}(z) = \left(\frac{T_c}{T} \right)^{\frac{3}{2}} \xi(\frac{3}{2})$$

Por lo que la energía se puede escribir como

$$E = \frac{3}{2} \langle N \rangle KT \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)}$$

Si $z \rightarrow 0$

$$E = \frac{3}{2} \langle N \rangle KT \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{g_{5/2}(z)}{\xi(\frac{3}{2})} \simeq \frac{3}{2} \langle N \rangle KT \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{z}{\xi(\frac{3}{2})}$$

• Capacidad calorífica

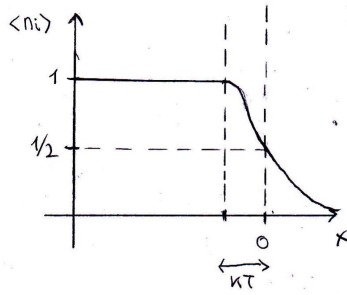
$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)$$

-Para $T < T_c$ y $z \rightarrow 1$ $C_V = \frac{15}{4} \langle N \rangle K \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\xi(\frac{5}{2})}{\xi(\frac{3}{2})}$

-Para $T > T_c$ y $z \rightarrow 0$ se tiene $z = \frac{\langle N \rangle}{V} \Lambda^3$, ya que $V = \frac{\langle N \rangle \Lambda^3(T_c)}{g_{3/2}(z)} \xrightarrow{z \rightarrow 0} \frac{\langle N \rangle \Lambda^3(T_c)}{z}$

Sustituyendo se obtiene $C_V = \frac{15}{4} N K$

7 Fermiones



Los fermiones obedecen al principio de exclusión de Pauli, por lo que el número medio de ocupación de cada nivel solo puede ser cero o uno. En realidad, si se tiene en cuenta el espín s , cada nivel tendrá una degeneración

$$g = 2s + 1$$

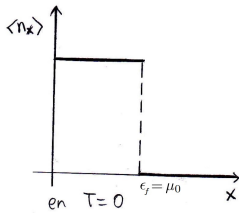
Para e^- , $s = \frac{1}{2}$, cada nivel tendría degeneración $g = 2$, es decir, habría 2 partículas por nivel que se diferencian en la proyección del espín m_s . Teniendo en cuenta la posible degeneración de los fermiones

$$\langle N \rangle = \sum_{niv} \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\epsilon_i} + 1} \simeq \frac{g 2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int d\epsilon \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} + 1}$$

- Cuando $T \rightarrow 0$, el número de partículas por nivel es:

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1} = \begin{cases} \langle n_k \rangle = 0 & \text{si } \epsilon_k > \mu_0 \\ \langle n_k \rangle = 1 & \text{si } \epsilon_k < \mu_0 \end{cases} \equiv \theta(\epsilon_f - \epsilon)$$

en este límite no encontramos partículas por encima del nivel $\mu_0 = \mu(T=0) = \epsilon_f$, llamado **energía de fermi**, que representa la energía del nivel más alto ocupado a temperatura nula.



Cuando $T \rightarrow 0$ $KT \rightarrow 0$, la primera gráfica se aproxima a una función escalón. En estas condiciones el número de partículas es

$$\langle N(T \rightarrow 0) \rangle = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int d\epsilon \theta(\epsilon_f - \epsilon) \epsilon^{\frac{1}{2}} = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} \epsilon_f^{\frac{3}{2}}$$

donde la integral se ha desarrollado de la siguiente manera

$$\int d\epsilon \theta(\epsilon_f - \epsilon) \epsilon^{\frac{1}{2}} = \int_0^{\epsilon_f} d\epsilon \theta(\epsilon_f - \epsilon) \epsilon^{\frac{1}{2}} = \int_0^{\epsilon_f} d\epsilon \underbrace{\theta(\epsilon_f - \epsilon)}_1 \epsilon^{\frac{1}{2}} + \int_{\epsilon_f}^{\infty} d\epsilon \underbrace{\theta(\epsilon_f - \epsilon)}_0 \epsilon^{\frac{1}{2}} = \int_0^{\epsilon_f} d\epsilon \epsilon^{\frac{1}{2}} = \frac{2}{3} \epsilon_f^{\frac{3}{2}}$$

Despejando se obtiene la energía de fermi

$$\epsilon_f = \frac{h^2}{2m} \left[\frac{3 \langle N \rangle_{T \rightarrow 0}}{g 4\pi V} \right]^{\frac{2}{3}}$$

Podemos definir la **Temperatura de Fermi** como

$$\epsilon_f = KT_f \Rightarrow T_f = \frac{\epsilon_f}{K}$$

¿Cuál es la energía total del sistema?

$$\ln Q = \sum_{niv} \ln(1 + z e^{-\beta\epsilon_i})$$

$$E = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = \sum_{niv} \frac{\epsilon_i}{z^{-1}e^{\beta\epsilon_i} + 1} \xrightarrow{T \rightarrow 0} g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\epsilon_f} d\epsilon \epsilon^{\frac{1}{2}} \epsilon \Rightarrow$$

$$E_{T \rightarrow 0} = g \frac{4\pi V}{5h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon_f^{\frac{5}{2}}$$

$$\langle N \rangle_{T \rightarrow 0} = g \frac{4\pi V}{3h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon_f^{\frac{3}{2}}$$

Entonces

$$\frac{E}{\langle N \rangle} = \frac{3}{5} \epsilon_f \Rightarrow \boxed{E = \frac{3}{5} \langle N \rangle \epsilon_f}$$

La presión para cualquier sistema ideal es $pV = \frac{2}{3} E \Rightarrow$

$$\boxed{pV = \frac{2}{5} \langle N \rangle \epsilon_f} \quad (\text{presión de un gas de fermiones})$$

Es enorme.

• Caso $T > 0$. Si aumentamos un poco la temperatura, la función escalón deja de ser tan brusca; se suaviza. Vamos a calcular la corrección asociada a dicha suavización:

$$\int_0^\infty d\epsilon \frac{F(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = \int_0^\mu d\epsilon F(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (KT)^2 F'(\mu) + o((KT)^4), \quad \text{donde } F \equiv \text{función de Fermi}$$

Ahora corriamos cada parámetro

$$\langle N \rangle = A \left(\frac{2}{3} \mu^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi^2}{12} (KT)^2 \frac{1}{\mu^{1/2}} \right) \quad \text{despejamos } \mu \text{ en función de } N$$

$$\mu = \left(\frac{3}{2} \frac{\langle N \rangle}{A} \right)^{\frac{2}{3}} \left[\frac{1}{1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{KT}{\mu} \right)^2} \right]^{\frac{2}{3}} \simeq \epsilon_f \left[\frac{1}{1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{KT}{\epsilon_f} \right)^2} \right]^{\frac{2}{3}}$$

desarrollando en serie de potencias

$$\mu = \epsilon_f \left[1 - \frac{2}{3} \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{KT}{\epsilon_f} \right)^2 \right]$$

La energía

$$E(T) = \dots \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \simeq \frac{2}{5} \mu^{\frac{5}{2}} + \frac{\pi^2}{6} (KT)^2 \frac{3}{2} \mu^{\frac{1}{2}}$$

$$E = A \frac{2}{5} \mu^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{KT}{\mu} \right)^2 \right]$$

y ahora introducimos el μ ya calculado, pero como la energía la hemos hallado a orden 1 solo sustituimos a ese orden

$$E = A \frac{2}{5} \epsilon_f^{\frac{5}{2}} \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{KT}{\epsilon_f} \right)^2 \right)^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{KT}{\epsilon_f} \right)^2 \right)$$

Tras hacer el desarrollo en serie de potencias y reordenar términos se obtiene

$$\boxed{E = \frac{3}{5} \langle N \rangle \epsilon_f \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{KT}{\epsilon_f} \right)^2 \right]}$$

donde el primer término corresponde a la energía a temperatura $T = 0$ y el segundo a temperatura $T \sim 0$. Con esta expresión calculamos C_V a $T \sim 0 \neq 0$

$$C_V = \frac{3}{5} \langle N \rangle K T_f \left(0 + \frac{5\pi^2}{12} \frac{2T}{T_f^2} \right) \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{\pi^2}{2} \langle N \rangle K \frac{T}{T_f}}$$

8 Apéndice

8.1 Paso al continuo

Sea una función $f(x)$. Sea un intervalo $I : [x_1, x_2]$. Supongamos que dividimos el intervalo I en k subintervalos (trozos). Si cada trozo es un nivel, esto equivale a decir que tenemos k niveles a una distancia Δx_i con $i = 1, \dots, k$. Por simplicidad, imaginemos que Δx_i es el mismo para todos los niveles, entonces $\Delta x_i = \Delta x$. Para tratar el sistema desde un punto de vista discreto hay que discretizar la función, quedando f_i (ahora representa un valor para cada nivel/trozo). Si la separación entre los niveles tiende a cero ($\Delta x \rightarrow 0 \Rightarrow k \rightarrow \infty$), el siguiente sumatorio puede interpretarse como la integral de Riemann:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \sum_{i=1}^k f_i \Delta x = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$$

El paso al continuo consiste en interpretar como cierta la igualdad anterior sin cumplirse la condición $\Delta x \rightarrow 0$, es decir, siendo $\Delta x \simeq 0$ (muy pequeño pero no infinitamente pequeño), entonces

$$\sum_{i=1}^k f_i \Delta x = \int_{x_1}^{x_2} g(x) dx \Rightarrow \sum_{i=1}^k f_i = \int_{x_1}^{x_2} \frac{f(x)}{\Delta x} dx$$

Analizando la transformación de un sumatorio a una integral se puede concluir que

$$\boxed{\sum_{i=1}^k \rightarrow \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\Delta x} = \int_{x_1}^{x_2} \rho(x) dx}$$

Para sistemas macroscópicos, los valores consecutivos de los niveles de energía están lo suficientemente pegados como para poder considerar una densidad de estados en el espacio de las fases. De forma general, se define la **densidad de estados** de una magnitud física x, de manera que el número de estados que hay comprendidos entre x y $x+dx$ es $\rho(x) dx$, con $\rho(x) = 1/\Delta x$ para $\Delta x \rightarrow 0$ (en realidad $\rho(x)$ está discretizada; es gracias a la condición $\Delta x \rightarrow 0$ que se puede considerar el problema como un continuo, por lo tanto, $\rho(x)$ pasa a interpretarse como una función). El sumatorio aislado es, en esencia, un conteo del número de estados en el intervalo de integración.

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho(x) = \frac{\text{Estados}}{[x]} \\ dx = [x] \end{array} \right. \Rightarrow \text{Estados} \rightarrow \frac{\text{Estados}}{[x]} \cdot [x]$$

Al contar estados en el sumatorio o integral, si estos se repiten habrá que añadir la degeneración del estado.