
CURSO BÁSICO DE FÍSICA TEÓRICA

Volumen 4: Física Teórica 3 [Mecánica Estadística]

E.F. Lavia

versión 0.1

3 de diciembre de 2020

Contenidos

1	Básicos de termodinámica	1
1.1	Energía y entropía	2
1.1.1	Funciones extensivas y homogéneas	4
1.2	Transformadas de Legendre de las funciones termodinámicas	6
1.3	Introducción a algunas ideas	8
1.3.1	Funciones respuesta	13
1.3.2	Equilibrio	13
1.3.3	Estabilidad térmica	14
1.3.4	Transiciones de fase	14
1.4	Gas de Van der Waals	16
2	Conjuntos estadísticos	20
2.1	Microcanónico	21
2.1.1	Solución de equilibrio	21
2.1.2	Método de la distribución más probable	22
2.1.3	Hipótesis ergódica	23
2.1.4	Observaciones sobre el microcanónico	23
2.1.5	Gas ideal (microcanónico)	26
2.1.6	Paradoja de Gibbs	26
2.2	Canónico	27
2.2.1	Equivalencia canónico y microcanónico	29
2.2.2	Ejemplos sencillos	30
2.2.3	Una derivación más del canónico	30
2.3	El gran canónico	31
2.3.1	Fluctuaciones de densidad	32
2.3.2	Fluctuaciones de energía	33
2.3.3	Gas ideal	33
2.3.4	Equivalencia canónico-gran canónico	34
2.3.5	Otra derivación del gran canónico	34
2.4	Entropía de Gibbs	35
2.4.1	Observación promedios	36

2.5	SUELTO: reubicar	37
2.5.1	Integral configuracional y $Q_N(V, T)$	39
3	Gases clásicos ideales	40
3.1	Fluidos clásicos –reacomodar–	40
3.1.1	Análisis de $g^{(2)}(\vec{q}_1, \vec{q}_2)$	41
3.1.2	La termodinámica y $g(q)$	42
4	Gases imperfectos	44
4.1	Cuánticos –reubicar	44
4.1.1	Resumen formalismo	48
4.2	Gases reales	49
4.2.1	hoja suelta –reubicar–	54
4.2.2	Otra cosa suelta –reubicar–	60
4.2.3	Cuánticos 6	61
4.3	Sistemas de partículas indistinguibles y no interactuantes	62
4.3.1	Gas ideal cuántico	63
4.3.2	Microcanónico cuántico (gas ideal) de Boltzmann	65
4.4	Cuánticos II	66
4.4.1	Funciones termodinámicas	67
4.4.2	Ecuaciones de estado para los gases ideales	70
5	Gas de Fermi	72
5.1	Análisis del gas ideal de Fermi	72
5.2	Cuánticos III –reubicar–	75
5.2.1	Los números de ocupación	75
5.2.2	Comportamiento de $f_{3/2}(z)$	76
5.2.3	Casos	76
5.2.4	Funciones termodinámicas con T baja y n alta	77
5.2.5	Sobre la aproximación de gas de Fermi para el núcleo	78
5.2.6	Cuánticos 3 – más material para reubicar–	80
5.2.7	Estadísticas –otra cosa para reubicar–	81
5.3	Estudio de un metal – título tentativo –	84
5.3.1	Estudio de un metal	84
5.3.2	Modelo de Debye	88
5.3.3	Gas de electrones en metales	91
5.3.4	Emisión termoiónica	92
6	Gas de Bose	94
6.1	Análisis del gas ideal de Bose	97
6.1.1	Condensado de Bose como transición de fase	99
6.2	Cuánticos IV –reubicar–	102

6.2.1	Cuánticos 5 - Cuánticos 5b –reubicar–	104
7	Elementos de la teoría de fenómenos críticos	105
7.1	Ising 1	105
7.1.1	No hay magnetización espontánea en 1D	107
7.1.2	Magnetización espontánea en 2D	108
7.2	Ising 2	111
7.2.1	Aproximación de Bragg-Williams	113
7.2.2	Aproximación de Bette-Peierls	117
7.2.3	Cosas sin título	119
7.2.4	Orden corto y orden largo	120
7.2.5	Comentario magnetización	120
7.2.6	Metropolis Monte-Carlo	121
7.3	Método de Metropolis Monte Carlo	122
7.3.1	Metropolis	125
7.3.2	Aplicación a Ising	126
7.4	Fenómenos críticos	127
7.5	Exponentes críticos	129
7.5.1	Exponentes críticos Van Der Waals	130
7.5.2	Sobre trabajo y relación p, V [mover]	130
7.5.3	Comentarios varios [mover]	131
7.5.4	Para apéndice [mover]	132
8	Evolución temporal de sistemas macroscópicos	133
8.1	Teorema de Liouville	133
8.2	Jerarquía BBGKY	134
9	Gases diluidos en las proximidades del equilibrio	137
9.0.1	Construcción de una cuenta	139
9.0.2	otra	141
9.1	Teorema H y consecuencias	142
10	Introducción al estudio de procesos de relajación	144
10.1	Procesos de Markov	144
10.1.1	Ecuación maestra	145
10.1.2	Camino aleatorio y ecuación de difusión	146
10.2	Cadenas de Markov	147
10.3	Solución general a través de descomposición espectral	149

Capítulo 1

Básicos de termodinámica

El que un cuerpo sea, a efectos termodinámicos, macroscópico o no dependerá de la relación entre las distancias características entre los componentes y el tamaño total teniendo en cuenta el potencial que hace interactuar a las partículas. Así, por ejemplo, una galaxia no es un cuerpo macroscópico mientras que un barril de cerveza sí lo es.

El equilibrio termodinámico se da cuando macroscópicamente nada pasa en el sistema, aunque microscópicamente siempre está sucediendo algo.

Una pared rígida y adiabática (en ausencia de campos) implica que no puedo interactuar con él; en cambio una pared rígida implica solamente que no puedo interactuar por medios mecánicos [explicar].

El concepto de estado conlleva el desinterés por la manera en que llego a ese estado. Una variable termodinámica no puede depender de cómo el sistema llega a ese estado; por ello esa variable F es un diferencial exacto, es decir que

$$\oint dF = 0 \quad \text{y} \quad F(b) - F(a) = \int_a^b dF$$

implica que F es variable de estado.

El gas ideal es tal que las partículas no interactúan entre sí. Es una aproximación de gases diluidos que funciona bien a baja densidad. Podemos expandir una expresión en términos de la densidad, lo cual se conoce como ecuación del virial.

Se busca hallar los coeficientes de dicha expansión a cada orden

$$p = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{n}{V} B(T) + \left(\frac{n}{V} \right)^2 C(T) + \dots \right)$$

donde B, C, \dots son los coeficientes del virial. Van der Waals, según veremos después, es una primera corrección al gas ideal.

Se tiene el potencial de Lenard-Jones, que es de la forma $V \sim (x^{-12} - x^{-6})$

fig p1

En la ecuación de estado del gas ideal se tiene que todo el volumen es accesible todo el tiempo (el gas puede ocupar todo el volumen).

Partículas no interactuantes (no tienen volumen)

En la expresión de Van der Waals,

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

el denominador del primer término tiene en cuenta el carozo, mientras que el segundo término tiene en cuenta la disminución de presión (que es un efecto de las colas).

Al introducir la pared, a su derecha no hay partículas. Una del costado percibe el desbalance porque desde el lado de la pared no hay partículas que le hagan fuerza.

fig p2 1

El desbalance hace que se frenen (es decir que tiendan a chocar menos contra la pared) y sientan por ello menor presión (fuerza neta hacia adentro).

Las leyes de la termodinámica contienen toda la información.

1.1 Energía y entropía

Consideremos en primer lugar la energía; la aditividad de la energía.

Al separar un sistema construyo una pared

fig p2 2

y si la energía era $E = E_1 + E_2 + H_{12}$ paso a considerar, al separarlos, que $E = E_1 + E_2$. ¿Bajo qué condición se da que $H_{12} \sim 0$? Para ello considero el potencial segundo

fig p2 3

La $E \geq V_0(\rho V)n_p$ el rango del potencial aceptará $1, 2, \dots, i$ capas de vecinos. La primera capa tendrá 6 vecinos. Si el potencial es gravitatorio interactúa con todos los vecinos, si su alcance es corto interactuará con un número i chico.

fig p2 4 y 5

El volumen de la interfase asociada al rango de interacción es V' .
Entonces $E_1 + E_2$ con $H_{12} = V_0 \rho V n_p$.

Luego, si el rango de interacción es finito, entonces $H_{12} \sim 0$ y la energía es aditiva. Si el rango de interacción no decae rápidamente entonces $H_{12} \neq 0$. Se puede decir entonces que

$$E = E_1 + E_2 \quad \Leftrightarrow \quad \text{El rango de la interacción es pequeño}$$

La energía no es aditiva para sistemas coulombianos puros, gravitatorios o sistemas muy pequeños porque allí el tamaño del sistema es del orden de la interacción y no tiene sentido dividirlo.

El trabajo se puede escribir en general como

$$dW = p dV - J dL - \sigma dA - \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$$

y además

$$\sum_j \mu_j dN_j \leftarrow \text{Flujo de materia}$$

dW es un diferencial inexacto salvo en los casos en que el trabajo es adiabático.

La segunda ley de la termodinámica se enuncia en el siglo XVIII en el medio de la revolución industrial. Aplicada a máquinas de vapor.

Una de las formulaciones de la 2da ley es definir la entropía. Surge de una escala de temperatura absoluta que emana desde

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_1}{Q_2} + \frac{T_1}{T_2} = 0 \quad \text{reversible}$$

que desemboca en la desigualdad de Clausius

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

De esto deducimos que dQ/T es una diferencial exacta en el caso de sistemas reversibles. En este caso el Q a veces se pone como Q_R de *calor reversible*. No obstante, no hay que olvidar que la máquina reversible es una idealización.

S será aditiva cuando E sea aditiva.

Proceso reversible en un sistema aislado

$$S_{A \rightarrow B} = \int_A^B dS = 0$$

pues

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{p}{V} dV + \frac{\mu}{T} dN = 0$$

La existencia de S es independiente de su cálculo

pero en procesos irreversibles la variación de S es cota superior:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} < \int_A^B dS = S_{A \rightarrow B}.$$

Luego, para un sistema aislado, en un proceso irreversible

$$dS_I = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dQ_I}{T} = 0$$

y entonces

$$0 < \int_A^B dS = S_{A \rightarrow B}$$

La entropía solo aumenta. Podría calcular $S_{A \rightarrow B}$ con un proceso reversible de $A \rightarrow B$ pero ahí ya tengo que intervenir sobre el sistema (no hay procesos espontáneos –en un sistema aislado– reversibles).

En reversibles

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

mientras que en irreversibles

$$dU = dQ_I - pdV + \mu dN, \quad \text{pero} \quad dQ_I < TdS$$

y entonces

$$dU < TdS - pdV + \mu dN$$

La entropía da un criterio para el equilibrio en sistemas aislados; el equilibrio es equivalente al máximo de entropía.

Un sistema aislado está definido por una pared rígida y adiabática. Allí la entropía se maximiza, y $\Delta S > 0$ genera la *flecha del tiempo*. La mecánica no nos provee el sentido del transcurso del tiempo, esto lo hace la termodinámica.

1.1.1 Funciones extensivas y homogéneas

La entropía es extensiva y aditiva. Si S es homogénea de primer orden de U, V, N_j se tiene

$$S = S(\lambda U, \lambda X, \{\lambda N_i\}) = \lambda S(U, X, \{N_i\})$$

y además si

$$TdS = dU - YdX - \mu_i dN_i,$$

donde Y es una fuerza generalizada y dX un desplazamiento generalizado,

$$\frac{dS}{d\lambda} = S = \frac{\partial S}{\partial \lambda U} \frac{d\lambda U}{d\lambda} + \frac{\partial S}{\partial \lambda X} \frac{d\lambda X}{d\lambda} + \frac{\partial S}{\partial \lambda N_i} \frac{d\lambda N_i}{d\lambda}$$

En un sistema PVT
 $Y = -p.$

$$S = \frac{\partial S}{\partial \lambda U} U + \frac{\partial S}{\partial \lambda X} X + \frac{\partial S}{\partial \lambda N_i} N_i$$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda U} [S(\lambda U)] = \frac{\partial}{\partial \lambda U} [\lambda S(U)] = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

y procediendo del mismo modo con Y, μ

$$S = \frac{1}{T} U + \frac{-Y}{T} X + \frac{-\mu_i}{T} N_i$$

y arribamos a la ecuación fundamental

$$TS = U - YX - \mu_i N_i$$

o bien

$$U = TS + YX + \sum_i \mu_i N_i.$$

EJEMPLO 1.1 Los mínimos de potencial y el equilibrio

Considerando W_{libre} un trabajo diferente del volumétrico, podemos poner

$$\Delta W = \int p dV + \Delta W_{\text{libre}}$$

y ΔU se comporta como un reservorio donde guardo trabajo; de allí el concepto de potencial. En un sistema con entropía constante S tengo otro concepto de equilibrio

$$(\Delta H)_{S,V,N,\text{rev}} = -\Delta W_{\text{libre}}$$

de modo que

$$(\Delta H)_{S,V,N} < -\Delta W_{\text{libre}}$$

Puedo pasar entre funciones de estado con la transformada de Legendre. Se puede demostrar que transforma diferenciales exactas en diferenciales exactas y funciones homogéneas en funciones homogéneas.

$$(\Delta H)_{S,N,Y} \geq 0 \quad \text{Es mínimo en el equilibrio, } H \text{ es la entalpía}$$

$$(\Delta A)_{T,V,N} \geq 0 \quad \text{Es mínimo en el equilibrio, } A \text{ es la energía libre de Helmholtz}$$

EL potencial A es más *usable* que H porque T, V, N constantes son experimentalmente más logrables.

$$(\Delta G)_{T,P,N} \geq 0 \quad \text{Es mínimo en el equilibrio, } G \text{ es la energía libre de Gibbs}$$

Podemos resumir estos hechos, interesantes, en el siguiente cuadro

S	máximo	sistema aislado
E	mínimo	S, V, N
H	mínimo	S, P, N
A	mínimo	T, V, N
G	mínimo	T, P, N

La primera ley (en sistemas reversibles) era

$$dU = TdS + YdX + \sum_i \mu_i dN_i$$

y a S, V, N constantes

$$dU^R = 0 \quad dU^I \leq 0$$

la mínima U es equilibrio. Si existe trabajo que no es de volumen resulta

$$dU < -dW_{\text{libre}}$$

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN = \frac{dQ}{dT} \leq dS$$

Si el sistema está aislado será

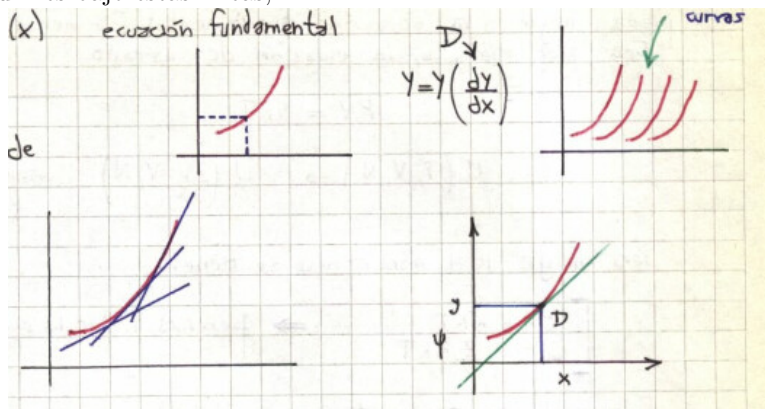
$$0 \leq dS \quad \text{condición de equilibrio}$$

alcanzando el máximo ya no puede disminuir la entropía.

1.2 Transformadas de Legendre de las funciones termodinámicas

Un poco oscura la teoría en la carpeta. Se habla de una ecuación fundamental que aquí sería $f(x, y, z)$

En la carpeta se tiene $Y = Y(D)$ (altura y pendiente) que no es ecuación fundamental y $\Psi = \Psi(D)$ (ordenada y pendiente) que sí lo es. Ver figurines bajo estas líneas,



y se dice que se conoce la ecuación de la recta tangente, donde

$$D = \frac{Y - \Psi}{x} = \frac{dY}{dx}$$

$$\Psi = Y - Dx = y - \frac{dy}{dx}x,$$

donde Ψ es la transformada de Legendre de Y .

$$f(x, y, z) \quad \text{con pendientes} \quad \frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z}$$

entonces

$$\varphi(f_x, y, z) = f(x, y, z) - x \left. \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \right|_{y, z}$$

es la transformada de Legendre respecto de x , mientras que

$$\varphi(f_x, f_y, z) = f(x, y, z) - x \frac{\partial f}{\partial x} - y \frac{\partial f}{\partial y}$$

es la transformada de Legendre respecto de y .

La transformada de Legendre transforma una función homogénea en otra función homogénea, mantiene el carácter de función de estado.

$$d\varphi(f_x, y, z) = df - dx \frac{\partial f}{\partial x} - x d \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)$$

Para el caso de la energía

$$U = U(S, V, N) \quad dU = TdS - pdV + \mu dN$$

y entonces

$$A = U - S \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N} = U - ST \quad \Rightarrow \quad A = A(T, V, N)$$

y para este caso vemos que $U(T, V, N)$ no es fundamental pero en cambio $A(T, V, N)$ sí es fundamental. Otros potenciales termodinámicos (faltaría el gran potencial?) son

$$H = U - V \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N} = U + pV \quad \Rightarrow \quad H = H(S, p, N)$$

$$G = U - S \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N} - V \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N} = U - ST + pV \quad \Rightarrow \quad G = G(T, p, N)$$

En la carpeta la energía libre de Helmholtz es F .

$$dA = dU - SdT - TdS = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$dA \leq -SdT - pdV + \mu dN$$

entonces A mínimo es equilibrio a T, V, N constantes. . Los potenciales termodinámicos son útiles porque se minimizan en el equilibrio, bajo ciertas condiciones particulares.

La idea de las transformadas de Legendre es pasar la dependencia de cierto juego de variables a otro que podría ser más apropiado par el sistema en cuestión. La transformada de Legendre conserva el carácter de diferencial exacto y de función homogénea.

Sistema aislado en equilibrio, entonces se tendrá S máxima y como $S(U, V, N)$ y considero fluctuación energética

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{\text{eq}} = 0 \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{\text{eq}} < 0$$

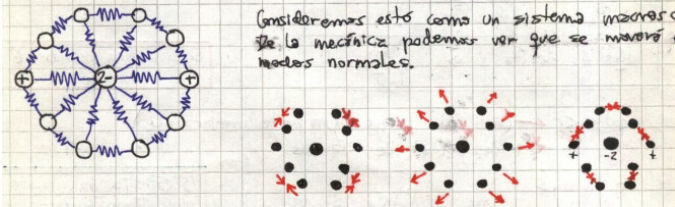
$$\delta S_{\text{orden2}} = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{\text{eq}} \delta U^2$$

El gran potencial es
 $\Omega = U - TS - \mu N$ **y se tiene**
 $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$

1.3 Introducción a algunas ideas

Lo que sigue parece ser un enfoque de la termodinámica, más formal, siguiendo el libro de H.B. Callen (que es un libro recomendado)

Consideramos esto como un sistema macroscópico; de la mecánica podemos ver que se moverá en modos normales.



Consideramos: 1) variables ocultas, 2) variables mecánicas y 3) variables eléctricas. En una descripción promedio 1) no lo percibo, pero 2) sí porque incluye cambios en volumen y 3) lo veré porque varía el momento dipolar eléctrico. No puedo medir estos modos pero sí verlos macroscópicamente.

Las variables ocultas estarán asociadas a una energía interna

$$W = \Delta K + \Delta P_0$$

$$W + q = \Delta K + \Delta P_0 + \Delta U$$

donde q está asociado a los grados de libertad ocultos. En termodinámica, no trataremos de las formas de energía macroscópicas (cinética y potencial). Considero el cuerpo fijo en el centro de masas, etc. y me preocupo solamente de la energía interna

$$W + Q = \Delta U$$

de modo que entonces, considerando δW un diferencial inexacto se puede escribir

$$\delta W = -pdV + Jd\ell + \sigma dA + EdP + HdM + \phi de + \sum_i \mu_i dN_i$$

El primer término es el trabajo mecánico, el segundo y tercero son el trabajo de longitud y de superficie, respectivamente, que multiplican un diferencial de longitud y área por la tensión lineal J y la tensión superficial σ . Luego el cuarto y quinto términos son los trabajos de variación del momento dipolar y magnético, mientras que el sexto es el trabajo asociado a la electrostática y finalmente la sumatoria contempla el trabajo para variar el número de partículas de una especie siendo μ_i el potencial químico asociado a la especie i -ésima.

El trabajo siempre es producto de una variable extensiva por una intensiva (son conjugadas una de otra). En general

$$\delta W = YdX$$

donde Y es una fuerza generalizada (intensiva) y dX es un desplazamiento generalizado (extensivo).

Se puede construir la termodinámica sobre los hombros de cuatro postulados.

1. Se postula la existencia de estados de equilibrio caracterizados por

$$U, V, N_1, \dots, N_r \quad (r \text{ especies})$$

2. Existe una función llamada entropía S con

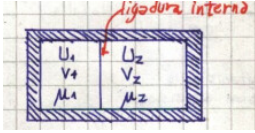
$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$$

definida para los estados de equilibrio. Los valores que toman los parámetros extensivos en ausencia de ligaduras internas son aquellos que maximizan la entropía.

3. La entropía es aditiva, continua y diferenciable y además es una función creciente de la energía interna

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} > 0,$$

de aquí saldrá el hecho de que $T > 0$ (las temperaturas serán definidas positivas). Entonces, en un sistema compuesto



se tiene

$$S = S_1 + S_2 \quad S = S_1(U_1, V_1, \mu_1) + S_2(U_2, V_2, \mu_2)$$

de modo que si se retira la ligadura interna el sistema se equilibrará variando las entropías S_1, S_2 maximizando S . Las variables U_i, V_i, μ_i se acomodan para hacer S máxima.

4. Cuando la entropía sea nula se tiene

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} = 0,$$

lo cual es equivalente al tercer principio.

Como consecuencia de la aditividad se tiene

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r),$$

es decir que S es homogénea de grado 1, lo cual sobreviene de haberle pedido por postulado dicha característica. Se puede pasar de $S(U, V, N)$ a $U(S, V, N)$ que es la ecuación fundamental. Luego, obtengo todo lo demás utilizando los postulados.

La energía en $U(T, V, N)$ no es fundamental porque no involucra cantidades extensivas; la definición de S anterior involucra cantidades extensivas, no intensivas. Una variación a primer orden de U resulta en

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} dV + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V} dN$$

donde las derivadas parciales son, respectivamente, $T, -p$ y μ (consideramos una única especie).

Estas derivadas parciales serán intensivas. Regularán el intercambio de cantidades extensivas. La temperatura T está asociada al intercambio de entropía respecto a cierta variación de energía. Entonces,

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

y solo para estados de equilibrio se tiene $dU = \delta Q + \delta W$ donde $\delta Q = TdS$ (recordemos que S está definida para estados de equilibrio).

EJEMPLO 3.1 Problema

Partimos de la expresión siguiente para la entropía

$$S = \left(\frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{\frac{1}{3}} (NVU)^{\frac{1}{3}}$$

y consideramos un bloque con dos compartimientos y las siguientes características

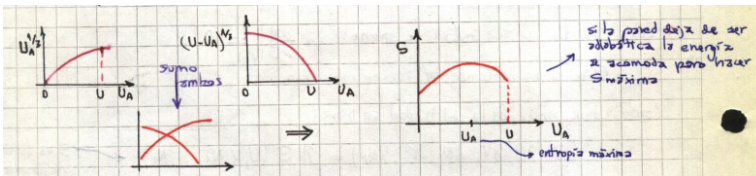
	A	B
Vol	$9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$	$4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$
N	3 moles	2 moles
U	U_A	U_B

con $U_A + U_B = 80$ Joules. Consideraremos paredes impermeables (no hay μ), rígidas (no V) y adiabáticas (no Q). Se pueden escribir entonces $V_B = 4/9 V_A = \lambda_V V_A$ y $N_B = 2/3 N_A = \lambda_N N_A$ y además $U_B = U - U_A$, luego la suma de entropías resulta

$$S = S_A + S_B = \left(\frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{\frac{1}{3}} (N_A V_A U_A)^{\frac{1}{3}} \left(1 + (\lambda \lambda_N \lambda_V)^{\frac{1}{3}} \right)$$

o bien

$$S = \left(\frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{\frac{1}{3}} (N_A V_A)^{\frac{1}{3}} \left(U_A^{\frac{1}{3}} + \frac{2}{3} (U - U_A)^{\frac{1}{3}} \right)$$



La ecuación fundamental es $U = U(S, V, N)$ donde U es homogénea de grado uno, de manera que tendremos ecuaciones de estado $T = T(S, V, N)$, $P = P(S, V, N)$ y $\mu = \mu(S, V, N)$ y la energía es

$$U = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N} S + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N} V + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{V, S} N$$

y al conocer las tres ecuaciones de estado, conozco las derivadas y conozco la ecuación fundamental.

La ecuación de Gibbs-Duhem relaciona las variaciones de los parámetros intensivos.

Es

$$SdT - VdP + \sum_j N_j d\mu_j = 0,$$

de manera que puedo conocer dos ecuaciones de estado y con Gibbs-Duhem obtener la ecuación fundamental. Esto permite que conociendo las ecuaciones de estados y la relación de Gibbs-Duhem pueda llegar a la ecuación fundamental (a menos de una constante). Sea, por ejemplo, la ecuación de estado

$$pV = NRT$$

y

$$U(T, V, N) \rightarrow U\left(\frac{\partial U}{\partial S}, V, N\right)$$

e involucra integración y entonces queda una constante libre. Para un gas ideal monoatómico se tiene $pV = NRT$ y $U = 3/2NRT$, supongamos que se quiere hallar la ecuación fundamental. Podemos llegar fácilmente a $S(U, V, N)$ con variables extensivas: U, V, N

$$dS = \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_{V,N} dU + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{N,U} dV + \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{V,U} dN$$

donde cada una de las derivadas parciales es $1/T, P/T$ y μ/T respectivamente. La expresión para la entropía S , en lugar de la diferencial de entropía, reemplazará dU por U , dV por V y dN por N . Entonces, tengo dos ecuaciones de estado

$$\frac{P}{T} = \frac{NR}{V} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{N,U} \quad \frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{NR}{U} = \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_{V,N}$$

que para un mol adoptan la forma

$$\frac{P}{T} = \frac{NR}{V} = \frac{R}{v} \quad \frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{NR}{U} = \frac{3}{2} \frac{NR}{\mu}$$

donde $v = V/N$ y $\mu = U/N$.

Por la homogeneidad se tiene que de $S(U, V, N)$ paso a $NS(U/N, V/N, 1)$ (con un ligero abuso de notación) y entonces

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \mu d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{P}{T}\right),$$

luego

$$s = \frac{\mu}{T} + \frac{PV}{T} + \frac{\mu N}{T}$$

de modo que diferencialmente

$$ds = \frac{dU}{T} + U d\left(\frac{P}{T}\right) + \frac{P}{T} dV + N d\left(\frac{\mu}{T}\right) + \frac{\mu}{T} dN$$

utilizando la expresión para dU obtenemos una expresión para dS que lleva a

$$U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{P}{T}\right) + N d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0,$$

y luego a

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \mu d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{P}{T}\right) = -\frac{3}{2} \frac{R}{\mu} d\mu + \frac{R}{v} dv = -\frac{3}{2} d(\log \mu) - R d(\log v)$$

que conduce a

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{3}{2} R \log\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right) - R \log\left(\frac{v}{v_0}\right) + \frac{\mu}{T_0}$$

donde la última es una constante de integración.

Esto nos posibilita llegar una expresión para la entropía S , que es como sigue:

$$S = \frac{N}{N_0} S_0 + NR \log \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-\frac{5}{2}} \right]$$

1.3.1 Funciones respuesta

Es la variación de ciertos parámetros del sistema al varios otros parámetros. Son las cosas que se miden en el laboratorio.

La respuesta térmica, general, es

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

que se especializa de acuerdo a las variables que se mantienen fijas. Así

$$C_{VN} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,N}$$

se ve que para gas ideal es $C_P = C_V + R$.

La respuesta mecánica es una derivada normalizada del volumen, así tenemos

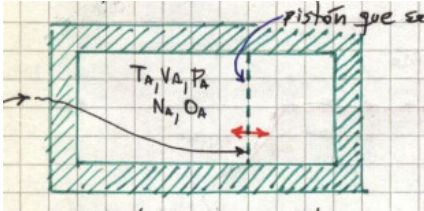
$$\kappa_{T,\{N_j\}} = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{T,\{N_j\}} \quad \text{Compresibilidad isotérmica}$$

$$\kappa_{S,\{N_j\}} = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{S,\{N_j\}} \quad \text{Compresibilidad adiabática}$$

$$\alpha_{P,\{N_j\}} = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,\{N_j\}} \quad \text{expandibilidad térmica}$$

1.3.2 Equilibrio

Vemos una ilustración aquí abajo



donde tenemos un pistón sin masa que se mueve sin rozamiento y además es permeable. Ese tabique puede servir como modelo de interfase entre sistemas. La pared externa es rígida, impermeable y adiabática.

Si la energía U es aditiva, ya puedo aplicar termodinámica. Como el sistema es aditivo, entonces la entropía S será aditiva. Todo proceso posible espontáneo hace que

$$\Delta S \geq 0,$$

es decir que la entropía crezca o se mantenga. El equilibrio se alcanzará cuando todo proceso que se me ocurra haga que $\Delta S \leq 0$. Al pedir explícitamente esa condición llego a

$$T_A = T_B \quad p_A = p_B \quad \mu_A = \mu_B$$

lo cual supone ausencia de reacciones químicas.

1.3.3 Estabilidad térmica

Hacemos una variación δU de energía en una pequeña sección del sistema. Consideraré la variación en δS en torno al equilibrio. Como la temperatura del equilibrio es $T_A = T_B$ el δS a primer orden es nulo. La estabilidad exige que

$$c_V > 0$$

lo que implica que si agrego calor sube la temperatura y al haber gradiente de temperatura se vuelve al equilibrio. Si fuera $c_V < 0$ el gradiente es para el otro lado y se formaría un sumidero de calor, es decir un colapso térmico. Recordemos que el calor fluye de las temperaturas altas a las bajas.

Los sistemas en equilibrio se las arreglan para volver al equilibrio ante un cambio (principio de LeChatellier).

Para la estabilidad mecánica se tiene

$$\kappa_T > 0$$

puesto que al aumentar el volumen disminuye la presión y entonces se vuelve al equilibrio. En este caso el otro signo, $\kappa_T < 0$ haría formarse un sumidero de materia.

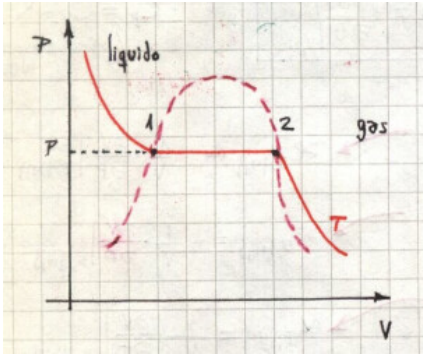
Para la estabilidad química

$$\frac{\partial \mu}{\partial N} > 0.$$

Un dado estado de equilibrio será tal que maximice o minimice ciertas funciones y además presente signos determinados en ciertos parámetros. Estos signos generan ciertas curvaturas en las gráficas de las funciones de los potenciales termodinámicos. Vemos que, según la forma de los gráficos de los potenciales, tendremos procesos posibles o imposibles.

1.3.4 Transiciones de fase

La masa se mantiene constante. Vemos que como p, T se mantienen constantes entonces

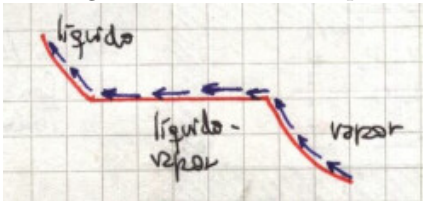


la energía de Gibbs nos dará información porque es la conveniente. La ecuación de Clayperon,

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{\Delta g=0} = \frac{\Delta h}{T \Delta v}$$

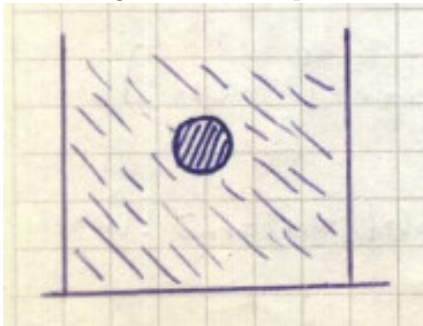
que da la variación de la presión de vapor en el equilibrio.

En la región de coexistencia, y considerando el proceso de condensación se forman gotas en el seno del vapor



Ahora tendré una gota de líquido en le seno del líquido. La superficie límite entre las fases no es un tabique, es una esfera. Hay trabajo de volumen y de área. El desbalance de fuerzas se debe a la forma de la interfase; surge la tensión superficial

En sistemas pequeños no puedo considerar las interfases como tabiques sino que tengo que tener en cuenta la tensión superficial.



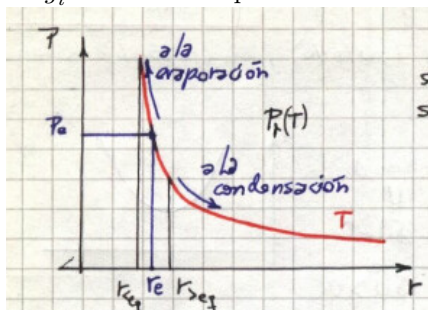
$$U = \frac{4\pi r^3}{3} u_{\infty} + 4\pi \sigma r^2$$

donde u_{∞} es la energía específica del sistema infinito, el segundo término es un término asociado a meter la pared esférica (da el efecto de superficie y es un término que no estaría si no hubiera curvatura). Es decir que los dos términos son: energía de una gota de líquido sin límites y energía de meter una pared que lo contiene.

Como todo ocurre en el equilibrio se tiene $\delta G = 0$, pues G es constante en el equilibrio:

$$g_2 - g_1 = \frac{2\sigma}{\rho r},$$

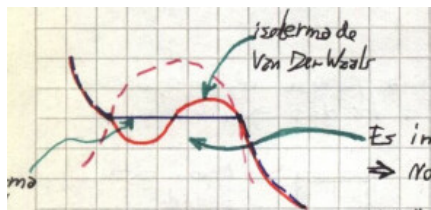
donde g_i es el Gibbs específico.



Si se forma una gota con $r > r_{eq}$ entonces el sistema se condensa, en cambio si se forma una gota con $r < r_{eq}$ entonces el sistema se evapora. Las primeras gotas se forman por fluctuaciones de la masa.

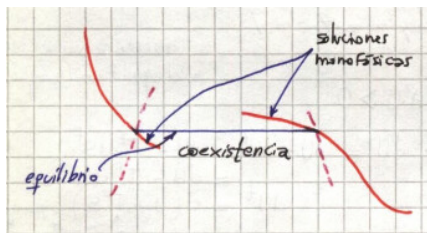
1.4 Gas de Van der Waals

En las isothermas de Van der Waals hay una crítica con T_c, p_c



La curva que sube y baja, una isoterma de Van der Waals, es imposible porque se violan los signos de las funciones respuesta; no es estable mecánicamente.

Al sacar la parte imposible nos queda el siguiente esquema:



La construcción usada es la llamada “construcción de Maxwell”. Las soluciones monofásicas son muy inestables. No son mínimos. El sistema puede tomar ese camino (no viola condiciones de estabilidad) pero ante cualquier perturbación se regresa al equilibrio.

Van der Waals incorpora la interacción molecular.

Esta subsección tiene cinco gráficos

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

donde $a, b(T)$ caracterizan al gas en cuestión.

La función $p = p(V)$ tiene tres extremos para $T < T_c$,

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0$$

En $T = T_c$ es

$$\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_{T_c} = 0 \quad \left.\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right|_{T_c} = 0$$

punto de inflexión

$$v_c = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

y eso lleva a la ley de estados correspondientes

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{v}^2}\right)(3\bar{v} - 1) = 8\bar{T}$$

De Van der Waals al virial

$$p = \frac{nRT}{(V - nb)} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{nRT}{V(1 - b/v)} - \frac{a}{v^2}$$

$$p = \frac{RT}{v} \left[1 + \frac{b}{v} - \frac{a}{vRT}\right] = p = \frac{RT}{v} \left[1 + \frac{1}{v} \left(b - \frac{a}{RT}\right)\right]$$

y el último paréntesis es el primer coeficiente del virial.

Un potencial intermolecular está compuesto de una zona repulsiva (carozo duro) y una atractiva (cola)

$$V_{eff} = V - b \quad (\text{menor volumen por el carozo})$$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \left(\frac{a}{V}\right)^2 \quad (\text{menor presión por la atractividad})$$

y entonces, por mol de sustancia,

$$\left(p + \frac{a^2}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

donde b corrige el volumen que es ahora menor porque las partículas ocupan espacio. a corrige la presión dado que la atracción tiende a formar pares bajando la presión sobre las paredes.

Recordemos que

$$-\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} = \kappa_T > 0$$

Las funciones respuesta tienen signo errado dentro de la zona del rulo

$$\frac{\partial p}{\partial V} > 0 \rightarrow \frac{\partial v}{\partial p} > 0 \Rightarrow \kappa_T < 0 \quad (\text{MAL})$$

$$dT = -SdT + VdP + \mu dN$$

dada la isoterma y que N es constante

$$dG = Vdp \rightarrow dg = vdp \quad (\text{molar})$$

G es cóncava en p entonces

$$v = \left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_{T,N}, \quad \left. \frac{\partial v}{\partial p} = \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right|_{T,N} < 0$$

y luego

$$\Delta g = \int_{p_c}^{p_G} v dp = 0$$

entonces

$$\int_C^D + \int_D^E + \int_E^F + \int_F^G = 0$$

y si se invierten puntos para tener un recorrido según las flechas se llega

a

$$\int_C^D - \int_E^D = \int_F^E - \int_F^G$$

Áreas iguales determinan entonces los puntos C y G de forma que se corrige Van Der Waals para dar curvaturas correctas. En la región de coexistencia hemos trocado

$$\frac{\partial p}{\partial V} > 0 \quad \text{por} \quad \frac{\partial p}{\partial V} = 0$$

lo cual da $\kappa_T \rightarrow \infty$ en lugar del $\kappa_T < 0$ (que es incorrecto).

Capítulo 2

Conjuntos estadísticos

La cantidad

$$\rho(\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}, t) d^{3N} q d^{3N} p$$

es el número de microestados en el elemento $d^{3N} q d^{3N} p$ al tiempo t centrado en q, p . Si los microestados son equiprobables $\rho \equiv cte.$. El conjunto $\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}$ son $6N$ coordenadas.

$$\Omega = \int p d^{3N} q d^{3N} p$$

XXX Dibujos XXXX

el volumen en Γ es proporcional al número de microestados compatibles con E, N , el volumen Γ del macroestado es $\Omega\{n_i\}$

$n_i = f_i d^3 q d^3 p$ es el número de partículas en una celda i (con su \vec{p} en $\vec{p} + d\vec{p}$ y con su \vec{q} en $\vec{q} + d\vec{q}$)

Un microestados determina una distribución f que da un conjunto $\{n_i\}$. Pero una f determina muchos microestados porque la función de distribución no distingue entre partículas (importan los números de ocupación); entonces una f determina un volumen en Γ .

Suponemos que todos los microestados en Γ son igualmente probables. La f que determina el mayor volumen en Γ es la más probable. Suponemos que en el equilibrio el sistema toma la f más probable. Si f_i es el valor de f en cada celda i

$$f_i = \frac{n_i}{d^3 p d^3 q} \quad \text{promediada en el ensamble} \quad \bar{f}_i = \frac{\langle n_i \rangle}{d^3 p d^3 q} \quad \text{en el equilibrio}$$

La integral Ω es imposible porque es difícil determinar el volumen de integración.

Cada microestado tiene su f .

f_i es la distribución para un miembro en el ensamble.

Esta \bar{f}_i es la de equilibrio, pero la cuenta no es fácil. Asumiremos que la f de equilibrio es la más probable (la de mayor volumen en \mathbb{F}); entonces maximizaremos dicho volumen para hallarla.

Un microestado determina una f ; diferentes microestados pueden determinar otras f pero muchos coincidirán en una misma f .

La f en el equilibrio es la que tiene mayor cantidad de microestados (la más probable) pero

$$\bar{f}_i = \frac{\langle n_i \rangle}{d^3 p d^3 q}$$

es el promedio en el ensamble y no será exactamente igual a la f_i del mayor volumen, salvo que el volumen de f sea mucho mayor al ocupado por f' , f'' , etc.

Dado el volumen $\Omega\{n_i\}$ extremaremos el mismo sujeto a las condiciones

$$E = \sum_i^K n_i e_i \quad N = \sum_i^K n_i$$

y llegamos a la f de equilibrio que es f_{MB} .

El volumen Ω se escribe en función de los números de ocupación

Necesito $\Omega = \Omega\{n_i\}$ para obtener el $\{\tilde{n}_i\}$.

$$\Omega(\{n_i\}) = \frac{N!}{\prod_i^K n_i!} \prod_i^K g_i^{n_i} \quad (i = 1, 2, \dots, K \text{ identifica celdas en } \mu)$$

$$\Omega(\{n_i\}) = N! \prod_i^K \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

donde g_i son los subniveles en que podríamos dividir la celda K ; es por matemática conveniencia y para abarcar más casos (luego será $g_i = 1 \forall i$).

El conjunto $\{\tilde{n}_i\}$ que extrema $\Omega(\{n_i\})$ es el más probable y consideraremos

$$\{\tilde{n}_i\} = \langle n_i \rangle$$

Estaremos pensando que cuando $N \rightarrow \infty$ la mayor parte de los microestados van a una distribución f_{MB}

2.1 Microcanónico

2.1.1 Solución de equilibrio

La solución de equilibrio satisfacía

$$f(p_1)f(p_2) = f(p'_1)f(p'_2)$$

$$\log f(p_1) + \log f(p_2) = \log f(p'_1) + \log f(p'_2)$$

que luce como una ley de conservación y admite como solución

$$\log f(p) = Am + \mathbf{B} \cdot \mathbf{p} + C|\mathbf{p}|^2 \quad (A, \mathbf{B}, C \text{ ctes. dimensionales})$$

que lista los *invariantes colisionales*. Completando cuadrados

$$f \propto C_1 e^{-C_2(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)^2}$$

La expresión completa se ajusta con

$$n = \int f(\mathbf{p}, t) d^3p$$

donde el \mathbf{p} de una partícula es

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \frac{\int f(\mathbf{p}) \mathbf{p} d^3p d^3q}{\int f(\mathbf{p}) d^3p d^3q} = \frac{1}{n} \int f(\mathbf{p}) \mathbf{p} d^3p$$

El cociente es P/N .

y la energía por partícula

$$\langle e \rangle = \frac{\int f(\mathbf{p}) \mathbf{p}^2 / (2m) d^3p d^3q}{\int f(\mathbf{p}) d^3p d^3q} = \frac{1}{n} \int f(\mathbf{p}) \frac{\mathbf{p}^2}{2m} d^3p$$

Finalmente se llega a

$$f(\mathbf{p}) = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)^2}{2mkT}}$$

que es la función de distribución de momentos de Maxwell-Boltzmann.

Solución de equilibrio de la ecuación de transporte

$$(\text{presión ideal}) \quad p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{2}{3} n\epsilon = \frac{2}{3} n \frac{3}{2} kT = nkT$$

2.1.2 Método de la distribución más probable

Con este método también llegamos a f_{MB} pero extremándolo el volumen $\Omega(\{n_i\})$ que ocupa en el espacio \mathbb{T} sujeto a los vínculos $E = \sum_i n_i e_i$ y $N = \sum_i n_i$.

Luego podemos estimar qué tan probable es la distribución de MB (la más probable) considerando (ASUMIMOS)

los # de ocupación de MB $\tilde{n}_i \cong \langle n_i \rangle$ el promedio en el ensamble

pero esto sólo valdrá si las desviaciones son pequeñas; es decir si f_{MB} es muy muy probable.

Calculamos la desviación cuadrática (varianza) se tiene

$$\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 = g_i \frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial g_i}$$

donde se usó que

$$\langle n_i \rangle = \frac{\sum_{\{n_j\}} n_i \Omega\{n_j\}}{\sum_{\{n_j\}} \Omega\{n_j\}}$$

Suponiendo que $\langle n_i \rangle \approx \tilde{n}_i$ entonces $\langle n_i \rangle \propto f_{MB}$ con lo cual se tiene también

$$\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 \cong \tilde{n}_i$$

$$\text{como } g_i \frac{\partial \tilde{n}_i}{\partial g_i} = \tilde{n}_i$$

y las fluctuaciones relativas

$$\sqrt{\langle \left(\frac{m_i}{N}\right)^2 \rangle - \left(\frac{m_i}{N}\right)^2} \cong \sqrt{\frac{\tilde{n}_i/N}{N}} \rightarrow_{N \rightarrow \infty} 0$$

En el límite termodinámico MB es totalmente dominante.

2.1.3 Hipótesis ergódica

La trayectoria individual de casi cualquier punto en el Ω pasa, con el tiempo, a través de todos los puntos permitidos del espacio Γ . Si esperamos lo suficiente, todos los microestados posibles son visitados.

2.1.4 Observaciones sobre el microcanónico

$$\Gamma(E) = \int_{E < \mathcal{H} < E + \Delta E} \rho d^{3n}p d^{3n}q \quad \Sigma(E) = \int_{\mathcal{H} < E} \rho d^{3n}p d^{3n}q$$

entonces

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta E) - \Sigma(E) \cong \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \Delta E \quad \text{si } \Delta E \ll E$$

ΔE es el *paso* entre medidas de energía

$$\Gamma(E) = \Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E_2) \quad (1 \text{ y } 2 \text{ son subsistemas})$$

$$E = E_1 + E_2 \Rightarrow \Gamma(E) = \sum_i^{E/\Delta E} \Gamma_1(E_i) \Gamma_2(E - E_i)$$

siendo $E/\Delta E$ el número de términos tales que se cumple $E = E_1 + E_2$.

Si se da $N_1 \rightarrow \infty$ y $N_2 \rightarrow \infty$ será

$$\log \Gamma_1 \propto N_1 \quad \log \Gamma_2 \propto N_2 \quad E \propto N_1 + N_2$$

luego $\log(E/\Delta E)$ es despreciable pues ΔE es constante y entonces

$$S(E, V) = S(\tilde{E}_1, V_1) + S(\tilde{E}_2, V_2) + \mathcal{O}(\log[N])$$

con lo cual la mayoría de los microestados tienen los valores \tilde{E}_1 y \tilde{E}_2 de energía.

Asimismo

$$\delta(\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)) = 0 \quad \delta(\bar{E}_1 + \bar{E}_2) = 0$$

$$\delta\Gamma_1\Gamma_2 + \Gamma_1\delta\Gamma_2 = 0 \quad \delta(\bar{E}_1) = -\delta(\bar{E}_2)$$

$$\frac{\delta\Gamma_1}{\bar{E}_1}\Gamma_2 = \Gamma_1\frac{\delta\Gamma_2}{\bar{E}_2} \Rightarrow \frac{1}{\Gamma_1}\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\bar{E}_1} = \frac{1}{\Gamma_2}\frac{\partial\Gamma_2}{\partial\bar{E}_2}$$

$$\frac{\partial}{\partial\bar{E}_1}(k\log\Gamma_1(\bar{E}_1)) = \frac{\partial}{\partial\bar{E}_2}(k\log\Gamma_2(\bar{E}_2))$$

$$\left.\frac{\partial}{\partial E_1}S(E_1)\right|_{\bar{E}_1} = \left.\frac{\partial}{\partial E_2}S(E_2)\right|_{\bar{E}_2} \equiv \frac{1}{T} \quad \text{en equilibrio } T_1 = T_2$$

La T es el parámetro que gobierna el equilibrio entre partes del sistema.

La idea es que dado un sistema de $E = E_1 + E_2$, sistema compuesto de dos subsistemas, hay muchos valores 1,2 tales que $E = E_1 + E_2$ pero hay una combinación que maximiza $\Gamma(E)$ y es

$$\Gamma_{Max}(E) = \Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)$$

Luego, con $N_1, N_2 \rightarrow \infty$ se da que la mayoría de los sistemas tendrán $E_1 = \bar{E}_1$ y $E_2 = \bar{E}_2$. Esa configuración, por supuesto, maximiza la entropía $S = k\log(\Gamma)$.

El hecho de que $\Delta S > 0$ para un sistema aislado lo vemos considerando que tal sistema sólo puede variar V (creciendo, como en la expansión libre de un gas), luego $V_F > V_I$ y entonces

$$\Sigma(E) = \int_{\mathcal{H} < E} \rho d^{3N}p d^{3N}q \quad \xrightarrow{\text{Si aumento el volumen}} \quad \Sigma(E)' = \int_{\mathcal{H} < E} \rho d^{3N}p d^{3N}q$$

$$\Sigma(E)' > \Sigma(E) \quad \Rightarrow \quad \Delta S > 0$$

$\log(E/\Delta E) \propto \log(N)$ pues
 $E \propto N$ y ΔE cte.

El sistema es E, N, V y yo lo pienso compuesto de dos partes E_1, N_1, V_1 y E_2, N_2, V_2 .

Será un número mayor porque el dominio de integración en q es mayor.

Equipartición implica

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

y entonces

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle = \langle p_i \dot{q}_i \rangle = kT$$

y

$$\left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = \langle q_i \dot{p}_i \rangle = kT$$

$$\left\langle \sum_i^{3N} q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = \sum_i^{3N} \left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = \sum_i^{3N} kT = 3NkT$$

entonces llegamos al virial,

$$\sum_i^{3N} \langle q_i \dot{p}_i \rangle = 3NkT.$$

Considerando un hamiltoniano armónico,

$$\langle \mathcal{H} \rangle = E \quad \text{con} \quad \mathcal{H} = \sum_i^{3N} a_i p_i^2 + b_i q_i^2$$

$$p_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} = 2a_k p_k^2 \quad q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} = 2b_k q_k^2$$

de modo que

$$\mathcal{H} = \sum_i^{3N} \frac{1}{2} p_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} + \frac{1}{2} q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k}$$

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_i^{3N} \frac{1}{2} \left\langle p_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \right\rangle$$

y si f es el número de constantes a_k, b_k no nulos

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{2} f kT$$

Si fuesen todas no nulas entonces

$$\langle \mathcal{H} \rangle = 3NkT.$$

2.1.5 Gas ideal (microcanónico)

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m}$$

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H} < E} d^3p_1 \dots d^3p_N d^3q_1 \dots d^3q_N = \left(\frac{V}{h^{3N}} \right)^N \int_{\mathcal{H} < E} d^3p_1 \dots d^3p_N$$

donde la integral en $\{q_i\}$ es inmediata porque no están los mismos en los límites y donde el límite de integración $\mathcal{H} < E$ implica la condición

$$p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_N^2 < (\sqrt{2mE})^2$$

Es una especie de radio
 $2mE$.

$$\Sigma(E) = C_{3N} \left[\frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right]^N$$

Luego,

$$S = k \log \left\{ C \left(\frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right)^N \right\}$$

$$S = k \log C + Nk \log \left[\frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right]$$

$$k \log C \approx -3/2 Nk \log 3N/2$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T} = Nk \frac{3}{2} \frac{1}{E}$$

y entonces

$$E = \frac{3}{2} NkT \quad \text{gas ideal}$$

Vemos que la
termodinámica es
bastante insensible a las
aproximaciones.

2.1.6 Paradoja de Gibbs

$$S \propto Nk \log(V) + Nk \log(E^{3/2})$$

Supongamos dos gases idénticos con la misma ρ y T

Quitar la pared es una
operación mental si los
gases son idénticos (o al
menos eso podemos
pensar)

$$\Delta S = Nk \log V + Nk \log(E^{3/2}) - N_1 k \log V_1 - N_2 k \log(E_1^{3/2}) - N_1 k \log V_2 - N_2 k \log(E_2^{3/2})$$

$$\Delta S = N_1 k \log \left(\frac{V}{V_1} \right) + N_2 k \log \left(\frac{V}{V_2} \right) + N_1 k \log \left(\frac{E}{E_1} \right)^{3/2} + N_2 k \log \left(\frac{E}{E_2} \right)^{3/2}$$

$$\Delta S > 0 \quad \text{pues:} \quad \frac{V}{V_1} = 1 + \frac{V_2}{V_1} > 1, \frac{V}{V_2} > 1, \frac{E}{E_1} > 1, \frac{E}{E_2} > 1$$

Podemos hacer algo menos cuentoso tomando

$$S \propto Nk \log \left(V \left[\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right]^{3/2} \right)$$

donde la N viene de $k \log C_{3N}$ con $N \rightarrow \infty$. Vemos que E/N mantiene el cambio en S respecto de E igual, puesto que

$$\frac{E}{N} = \frac{E_1 + E_2}{N_1 + N_2} = \frac{E_1}{N_1} = \frac{E_2}{N_2} = \epsilon$$

pero V no balance. Luego la inclusión de $1/N!$ hará que

$$S = k \log \left(\frac{1}{N!} \Sigma(E, N, V) \right) = k \log(\Sigma) - k \log N!$$

de forma que resultará

$$S \propto Nk \log \left(\frac{V}{N} \left[\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right]^{3/2} \right)$$

y esta S sí está libre de paradoja de Gibbs.

2.2 Canónico

Consideramos un microcanónico con

$$E = E_1 + E_2, \quad N = N_1 + N_2, \quad V = V_1 + V_2$$

donde N_i, V_i están fijos y E_i varían de acuerdo a

$$E = E_1 + E_2$$

Consideramos un microcanónico

$$\Gamma(E) = \Sigma_{E_1} \Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E - E_1) \leq C \Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(E - \bar{E}_1) \approx C \Gamma_2(\bar{E}_1)$$

$$S(E - \bar{E}_1) \approx k \log \Gamma_2(E - \bar{E}_1)$$

$$S(E) + \left. \frac{\partial S(E)}{\partial E} \right|_E (-\bar{E}_1) \approx k \log \Gamma_2(E - \bar{E}_1)$$

Si los gases son distintos está correcto $\Delta S > 0$ pero si son idénticos no porque un estado como F podría provenir de infinitas compartimentacionales las cuales darían todas diferentes ΔS y entonces la entropía S no sería función de estado.

Imagen del microcanónico...

$$e^{\frac{S(E)}{k}} e^{-\frac{E_1}{kT}} \approx \Gamma_2(E - \bar{E}_1)$$

Claramente como '1' siempre está metido dentro de '2' entre mayor sea el Γ_2 mayor también el tamaño de '1' en \mathbb{F} , luego:

#de config en \mathbb{F} del sistema '1+2' = #de config de '1' en '2' \times #de config de '2' en \mathbb{F}

$$\# \text{ config '1' } = \frac{\# \text{ config '1+2' }}{\# \text{ config '2' }} \approx e^{-\frac{E_1}{kT}} = C \int e^{-\mathcal{H}/kT} d^3p d^3q$$

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\mathcal{H}/kT} d^3p d^3q$$

$1/N!$ es el factor de buen conteo.

La función de partición es el volumen ocupado en \mathbb{F} . El vínculo con la termodinámica viene de

$$Q_N(V, T) = e^{-\beta A}$$

$$A = -kT \log[Q_N(V, T)]$$

donde $A = A(T, V, N)$ es la energía libre de Helmholtz. Podemos ver que se deduce esto de

$$\langle \mathcal{H} \rangle = E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log[Q_N(V, T)] = A + TS = A - T \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{N, V}$$

pero

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}, \quad \text{pues } \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) = -\frac{A}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial A}{\partial T}$$

de modo que

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) = A - T \frac{\partial A}{\partial T}$$

$$S = -\partial A / \partial T|_{N, V}$$

y entonces

$$E = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log Q_N = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right)$$

de lo que se desprende

$$\log Q_N = -\frac{A}{kT}$$

Podemos usar $E = A + TS$ y llegar a $Q_n = \exp(-\beta A)$ o bien $Q_N = \exp(-\beta A)$ y llegar a $E = A + TS$.

2.2.1 Equivalencia canónico y microcanónico

Vemos cómo son las fluctuaciones de energía en el canónico. Desde

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{\int e^{-\beta \mathcal{H}} \mathcal{H} d^3 p d^3 q}{\int e^{-\beta \mathcal{H}} d^3 p d^3 q}$$

$$\int e^{-\beta \mathcal{H}} U d^3 p d^3 q = \int e^{-\beta \mathcal{H}} \mathcal{H} d^3 p d^3 q$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\int e^{-\beta \mathcal{H}} (U - \mathcal{H}) d^3 p d^3 q \right] = \frac{\partial}{\partial \beta} [0] = 0$$

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = kT^2 C_V$$

Las fluctuaciones van como el C_V , luego

$$\langle \mathcal{H}^2 / N^2 \rangle - \langle \mathcal{H} / N \rangle^2 = kT^2 c_V / N \quad \text{donde } c_V = C_V / N \quad \langle \mathcal{H} \rangle \propto N \text{ y } C_V \propto N$$

de modo que las fluctuaciones relativas van a 0 con $N \rightarrow \infty$.

Otro modo de verlo es considerando

$$\frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta \mathcal{H}} d^3 p d^3 q = \int_0^\infty dE \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} e^{-\beta E} = \int_0^\infty dE e^{-\beta E + \log(\partial \Sigma(E) / \partial E)}$$

donde

$$\frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} dE = \frac{d^3 p d^3 q}{h^{3N} N!}$$

y como $S/k = \beta TS$

$$Q_N = \int_0^\infty dE e^{-\beta E + \beta TS}$$

Si suponemos que es S máxima en $E = \bar{E}$ entonces $S_{MAX} = S(\bar{E})$ y será

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = 0$$

con lo cual

$$E + TS \cong \bar{E} + TS(\bar{E}) + \frac{1}{2} (E - \bar{E})^2 T \left. \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right|_{\bar{E}}$$

$$E + TS \cong \bar{E} + TS(\bar{E}) - (E - \bar{E})^2 \frac{1}{2kTC_V}$$

de modo que

$$Q_N = \int_0^\infty dE e^{-\beta [\bar{E} + TS(\bar{E})] - \beta \frac{(E - \bar{E})^2}{2kTC_V}}$$

$$Q_N = e^{-\beta[\bar{E}+TS(\bar{E})]} \int_0^\infty dE e^{-\beta \frac{(E-\bar{E})^2}{2kTC_V}}$$

y vemos que la integral se va a una delta con $N \rightarrow \infty$ (pues $C_V \propto N$) en cuyo caso

$$Q_N = e^{-\beta[\bar{E}+TS(\bar{E})]}$$

y la mayor parte de los estados tienen energía \bar{E} , que es la de un sistema aislado a temperatura T .

La densidad de estados va entonces de acuerdo al producto de dos efectos contrarios:

$$g(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} e^{-\beta E}$$

2.2.2 Ejemplos sencillos

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_i^2 q_i^2 \quad \text{oscilador clásico 1D}$$

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \text{oscilador Schrödinger 1D}$$

$$\mathcal{H} = \sum_i^N n_i \hbar \omega \quad \text{oscilador Planck 1D}$$

$$U = NkT \rightarrow C_V = Nk \quad \text{Clásico}$$

$$U \approx \frac{N\hbar\omega}{2} \quad U \approx 0 (T \ll 1) \quad \rightarrow C_V = 0 \quad \text{Schrödinger-Planck}$$

$$U \approx NkT \quad (T \gg 1) \quad \rightarrow C_V = Nk \quad \text{Schrödinger-Planck}$$

Los casos Schrödinger y Planck aproximan al C_V clásico con T altas.

2.2.3 Una derivación más del canónico

El tamaño del sistema '1' en Γ (su volumen $\Gamma_1(E_1)$) será proporcional al tamaño del sistema '2' en Γ (su volumen $\Gamma_2(E - E_1)$) de manera que

$$\Gamma_1(E_1) \propto \Gamma_2(E - E_1)$$

$$k \log \Gamma_1(E_1) \approx S(E) + \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_E (-E_1) = S(E) - \frac{E_1}{T} \quad (\text{del sistema '2'})$$

$$\Gamma_1(E_1) \approx e^{S(E)/k} e^{-E_1/kT}$$

$$\# \text{ conf '1' } = \# \text{ conf '2' } \times \text{ densidad del '1' en el '2' }$$

y finalmente

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} p d^{3N} q e^{-\mathcal{H}(\{p_i, q_i\})/kT}$$

2.3 El gran canónico

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N_1} p_1 d^{3N_2} p_2 \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} \int d^{3N_1} q_1 d^{3N_2} q_2 e^{-\beta[\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2]}$$

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N_1} h^{3N_2}} \sum_{N_1=0}^N \frac{1}{N_1! N_2!} \int d^{3N_1} p_1 d^{3N_1} p_1 e^{-\beta \mathcal{H}_1} \int d^{3N_2} q_2 d^{3N_2} q_2 e^{-\beta \mathcal{H}_2}$$

$$Q_N(V, T) = \sum_{N_1=0}^N \int \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} d^{3N_1} p_1 d^{3N_1} p_1 e^{-\beta \mathcal{H}_1} \int \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} d^{3N_2} q_2 d^{3N_2} q_2 e^{-\beta \mathcal{H}_2}$$

$$1 = \sum_{N_1=0}^N \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} \int d^{3N_1} q_1 d^{3N_1} p_1 e^{-\beta \mathcal{H}_1} \frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)}$$

$$1 = \sum_{N_1=0}^N \int d^{3N_1} q_1 d^{3N_1} p_1 \frac{e^{-\beta \mathcal{H}_1}}{h^{3N_1} N_1!} \frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)}$$

siendo el último factor un $\rho(\{p_1, q_1\}, N_1)$

$$\frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)} = e^{-\beta A(V-V_1, N-N_1, T)} e^{-\beta A(V, N, T)} = e^{-\beta[\frac{\delta A}{\delta V} \delta V + \frac{\delta A}{\delta N} \delta N]}$$

donde las diferencias δ se toman discretas:

$$\frac{\delta A}{\delta V} \delta V + \frac{\delta A}{\delta N} \delta N = (-p)(-V_1) + \mu(-N)_1 = pV_1 - \mu N_1$$

$$A = U - TS \quad dA = dU - TdS - SdT = -pdV + \mu dN - SdT$$

$$\frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)} = e^{-\beta pV_1 + \beta \mu N_1},$$

De forma que la densidad del sistema '1' es

$$\frac{1}{h^{3N_1} N_1!} e^{-\beta \mathcal{H}_1} e^{-\beta pV_1} e^{\beta \mu N_1},$$

y definiendo $z \equiv e^{\beta\mu}$

$$\rho(\{p, q\}, N) = \frac{z^N}{h^{3N} N!} e^{-\beta\mathcal{H}} e^{-\beta PV}$$

Nótese que μ, P, V, T son los valores fijos del sistema mayor y hemos sacado subíndices.

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N} q d^{3N} p \frac{z^N}{h^{3N} N!} e^{-\beta\mathcal{H}} e^{-\beta PV} \\ e^{\beta PV} &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{h^{3N} N!} \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) \\ \beta PV &= \log \left(\sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) \right) \end{aligned} \quad (3.1)$$

y tenemos

$$\Xi(z, V, T) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T)$$

que es la gran función de partición. La termodinámica puede extraerse desde

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \log[\Xi(z, V, T)] \quad \langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log[\Xi(z, V, T)]$$

La ecuación de estado se obtiene reemplazando z en la expresión de (3.1) y en $\langle N \rangle$

2.3.1 Fluctuaciones de densidad

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 &= z \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial}{\partial z} \log \Xi \right) = kTV \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} \\ \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 &= kTV \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{v} = kTV \frac{1}{v^2} \kappa_T = kT \frac{N^2}{V} \kappa_T = NkT \frac{\kappa_T}{v} \end{aligned}$$

Viene de

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{v} = - \frac{1}{v^2} \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P} = \frac{1}{v^2} \kappa_T$$

Si $A = Na$ entonces $a = u - Ts$ y entonces

$$\frac{\partial a}{\partial v} = -p$$

$$U = TS - pV + \mu N \quad \Rightarrow \quad u = Ts - pv$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial v} = -P - v \frac{\partial^2 a}{\partial v^2} + p = v \frac{\partial p}{\partial \mu} \quad \frac{\partial p}{\partial \mu} = \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial \mu}{\partial v}} = \frac{1}{v}$$

pues

$$u - Ts = a = -pV + \mu \quad \mu = a + pv$$

Las fluctuaciones relativas tiende a cero cuando $N \rightarrow \infty$ provistos de que $\kappa_T < \infty$. Esto no vale en la transición de fase de primer orden pues

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{\text{punto crítico}} = 0 \quad \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \rightarrow \infty$$

Se calculan como

$$\sqrt{\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{N^2}} = \sqrt{kT \frac{\partial \kappa_T}{\partial v} \frac{1}{N}} \rightarrow 0 \text{ si } N \rightarrow \infty$$

2.3.2 Fluctuaciones de energía

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z,V}$$

y como

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z,V} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{N,V} + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{T,V} \frac{\partial N}{\partial T} \Big|_{z,V}$$

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = kT^2 C_V + \left[\left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{T,V} \right]^2 \langle (\Delta N)^2 \rangle$$

siendo $kT^2 C_V$ fluctuación del canónico y $(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$

2.3.3 Gas ideal

$$Q_N = \frac{(Vf(T))^N}{N!} \Rightarrow \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(zVf(t))^N}{N!} = e^{zVf(T)}$$

$$\beta pV = \log(\Xi) = zVf(T) \quad \langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \log(\Xi) = zVf(T)$$

y luego

$$\beta pV = \langle N \rangle \rightarrow pV = \langle N \rangle kT$$

y recuperamos la ecuación de estado del gas ideal.

2.3.4 Equivalencia canónico-gran canónico

Para ver que con $N \rightarrow \infty$ son equivalentes consideramos

$$\kappa_T = \frac{1}{v} \left(-\frac{\partial v}{\partial p} \right) < \infty \quad \frac{\partial p}{\partial v} < 0$$

Pero en la coexistencia de una transición de fase de 1er orden se da

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \rightarrow \kappa_T \rightarrow \infty \text{ (sistema homogéneo)}$$

La idea es ver que

- Dado z existe N tal que $\Xi = \sum_N z^N Q_N(V, T)$
- Dado N existe z tal que $\Xi = \sum_N z^N Q_N(V, T)$

Esto se comprueba. Además, si:

$$W(N) = z^N Q_N(V, T) \propto \text{Prob. de que el sistema tenga } N \text{ partículas}$$

XXX dibujos XXXX

En la transición de fase, donde $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$ todos los N son igual de probables porque fluctúa la densidad. La p se mantiene constante pero se varían los N_i de cada fase 'i'.

2.3.5 Otra derivación del gran canónico

Podemos derivar el gran canónico desde

Es la probabilidad de hallar al sistema '1' en un estado con E_1, N_1 .

$$\text{Prob} \propto \Gamma_2(E - E_1, N - N_1)$$

$$\log \Gamma_2(E - E_1, N - N_1) \cong \log \Gamma_2(E, N) + \frac{1}{k} \frac{\partial S(E, N)}{\partial E} \Big|_E (-E_1) + \frac{1}{k} \frac{\partial S(E, N)}{\partial N} \Big|_N (-N_1)$$

$$\cong \log \Gamma_2(E, N) - \frac{E_1}{kT} + \frac{N_1 \mu}{kT}$$

$$\text{Prob} \propto e^{-\beta E} e^{\beta \mu N} = e^{-\beta E} z^N$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = 1/T \text{ y } \frac{\partial S}{\partial N} = -\mu/T.$$

donde T y μ son las asociadas al baño.

Pensamos en η copias del sistema; $n_{E_1 N_1} = \#$ de sistemas con energía E_1 y N_1 partículas, luego

$$\sum_{\{E_1, N_1\}} n_{E_1 N_1} = \eta \quad \sum_{\{E_1, N_1\}} n_{E_1 N_1} E_1 = n \bar{E}_1 \cong \text{Energía Total}$$

$$\sum_{\{E_1, N_1\}} n_{E_1 N_1} N_1 = \eta \bar{N}_1 \cong \# \text{ Total de partículas (no físico)}$$

donde \bar{N}_1 es el número de medio.

$$\Omega\{n_{E_1 N_1}\} = \frac{\eta!}{\prod (n_{E_1 N_1})!} \quad \text{combinatorio}$$

La combinación de mayor volumen será

$$\begin{aligned} \log \Omega - \alpha \sum n_{E_1} - \beta_L \sum n_{N_1} &= 0 \\ - \sum [n \log n - n - \alpha n E_1 - \beta_L n N_1] &= 0 \\ - \sum n [\log n - 1 - \alpha E_1 - \beta_L N_1] &= 0 \rightarrow \log(\tilde{n}) = 1 + \alpha E_1 + \beta_L N_1 \\ \tilde{n} &\propto e^{\alpha E_1 + \beta_L N_1} \end{aligned}$$

que es el conjunto $n_{E_1 N_1}$ de mayor volumen en Ω .

Esperaremos que con $\eta \rightarrow \infty$ sea $< n_{E_1 N_1} > \cong \tilde{n}_{E_1 N_1}$. Para determinar α, β usaremos

$$\begin{aligned} \tilde{N} \cong < N > &= \frac{\partial}{\partial \beta_L} \left(\log \sum_{\{E_1, N_1\}} e^{\alpha E_1 + \beta_L N_1} \right) \\ \tilde{E} \cong < \mathcal{H} > &= \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\log \sum_{\{E_1, N_1\}} e^{\alpha E_1 + \beta_L N_1} \right) \end{aligned}$$

2.4 Entropía de Gibbs

Sea X extensiva mecánica,

$$S = k \log \Gamma(E, X) \quad dU = T dS + Y dX, \quad \frac{dS}{k} = \beta dU + \xi dX$$

Donde $\beta Y = \xi$

Refiriendo al estado ν

$$\begin{aligned} P_\nu &= \frac{e^{-\beta E_\nu - \xi X_\nu}}{\sum_\nu e^{-\beta E_\nu - \xi X_\nu}} = \frac{e^{-\beta E_\nu - \xi X_\nu}}{\Theta} \\ < E > &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \log \Theta \quad < X > = - \frac{\partial}{\partial \xi} \log \Theta \end{aligned}$$

Caso $X = N \quad z \frac{\partial}{\partial z} \cong \frac{\partial}{\partial \beta \mu}$

$$d(\log \Theta) = - < E > d\beta - < X > d\xi$$

Sea

$$\mathcal{L} \equiv -k \sum_{\nu} P_{\nu} \log P_{\nu} = -k \sum_{\nu} P_{\nu} \log [e^{-\beta E_{\nu} - \xi X_{\nu}} \Theta^{-1}]$$

$$\mathcal{L} = \sum_{\nu} P_{\nu} k \log \Theta + k P_{\nu} \beta E_{\nu} + k P_{\nu} \xi X_{\nu}$$

$$\mathcal{L} = k \log \Theta + k \beta \langle E \rangle + k \xi \langle X \rangle$$

$$d\mathcal{L} = k \beta d\langle E \rangle + k \xi d\langle X \rangle$$

Es una transformada de Legendre que toma $\log \Theta$ y la lleva a una función de $\langle E \rangle, \langle X \rangle$

$$d\mathcal{L} = k \beta dE + k \beta Y dX = dS = \frac{1}{T} dE + \frac{Y}{T} dX$$

entonces \mathcal{L} es la entropía S .

$$\mathcal{L} = -k \sum_{\nu} P_{\nu} \log P_{\nu}$$

y ν son equiprobables

$$\mathcal{L} = -k \sum_{\nu} \frac{1}{\Gamma} \log \left(\frac{1}{\Gamma} \right) = \sum_{\nu} \frac{k}{\Gamma} \log(\Gamma)$$

y entonces

$$\mathcal{L} = k \log(\Gamma) \equiv S.$$

2.4.1 Observación promedios

$$\langle G \rangle = \frac{\sum_N z^N G Q_N(V, T)}{\Xi} = \frac{\sum_N z^N \sum_{\nu} G(E_{\nu}, N, T) Q_N(V, T)}{\Xi}$$

donde el último factor en la sumatoria es $\langle G \rangle_{\text{CAN}} Q_N(V, T)$.

La parte crítica está en el pasaje de

$$\sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}$$

a algún índice útil que permite realizar la sumatoria. En el caso de cuasi-partículas, como osciladores, tenemos

$$\hat{H} = \sum_i^N \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i$$

donde n_i es el número de fotones del oscilador i -ésimo. Los fonones cumplen el rol de partículas ¹ Un oscilador ddado puede tener en principio cualquier valor de energía (cualquier valor de n_i) y esto independientemente de los otros $N - 1$ osciladores. El número total de fonones del sistema

$$\sum_i^N n_i$$

no es una constante del mismo con lo cual no hay vínculo. Entonces

$$\sum_{\nu} \rightarrow \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{\nu}=0}^{\infty}$$

2.5 SUELTO: reubicar

$$Z_N = \int d^{3N} q \prod_{i < j}^N (1 + f_{ij}) \quad \text{integral configuracional}$$

En realidad esta integral serán $N(N-1)/2$ integrales (N-grafos). Podemos factorizar los $N(N-1)/2$ grafos en l-racimos teniendo en cuenta que se cumple

$$N = \sum_{l=1}^N l n_l,$$

de forma que cada N-grafo dtermina un conjunto $\{m_l\} = (m_1, m_2, \dots, m_N)$ de ' m_1 ' 1-racimos, ' m_2 ' 2-racimos y ' m_N ' N-racimos. Por supuesto, un mismo conjunto $\{m_l\}$ determina muchos (en principio) N-grafos en función de la permutación de etiquetas.

$$\frac{N(N-1)}{2} \text{ N-grafos} \rightarrow M \text{ conjuntos } \{m_l\}$$

y la

$$Z_N = \sum_1^{N(N-1)/2} \text{ N-grafos} \equiv \sum_{\{m_l\}}' S(\{m_l\})$$

donde

$$S(\{m_l\}) = \prod_{l=1}^N \left(\sum \text{l-racimos de l partículas} \right)^{m_l} \frac{N!}{1!^{m_1} 2!^{m_2} \dots, N!^{m_N} m_1! m_2! \dots m_N!}$$

¹Porque podemos considerar que la \sum se hace en niveles energéticos en lugar de entre osciladores y tenemos un $\#$ indeterminado de "partículas" (fonones) distribuidas en 'N' niveles energéticos.

siendo la productoria entre todos los l -racimos posibles de l partículas y donde el combinatorio tiene en cuenta que habría que permutar entre las etiquetas de las N partículas (pues la sumatoria contempla l -racimos de l partículas).

$$S(\{m_l\}) = \frac{N!}{1!^{m_1} 2!^{m_2} \dots N!^{m_N} m_1! m_2! \dots m_N!} \prod_{l=1}^N (l! \lambda^{3(l-1)} V b_l)^{m_l}$$

$$S(\{m_l\}) = N! \lambda^{3N} \prod_{l=1}^N \left(\frac{V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \frac{1}{m_l!}$$

$$Z_N = \sum'_{\{m_l\}} S(\{m_l\})$$

$$Q_N = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Z_N = \sum'_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^N \left(\frac{V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \frac{1}{m_l!}$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum'_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^N \left(\frac{V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \frac{1}{m_l!}$$

$$\Xi = \sum_{m_1=0}^{\infty} \dots \sum_{m_N=0}^{\infty} z^N \prod_{l=1}^N \left(\frac{V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \frac{1}{m_l!}$$

donde hemos utilizado los resultados

$$z^N = z^{\sum_1^N l m_l} = \prod_1^N (z^l)^{m_l} \quad \prod_{l=1}^N \frac{(l!)^{m_l}}{1!^{m_1} \dots N!^{m_l}} = 1$$

$$\prod_{l=1}^N \lambda^{3l m_l} = \lambda^{3 \sum_1^N l m_l} = \lambda^{3N}$$

$$\Xi = \sum_{m_1=0}^{\infty} \dots \sum_{m_N=0}^{\infty} z^N \prod_{l=1}^N \left(\frac{V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \frac{1}{m_l!} = \prod_{l=1}^N \sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{z^l V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} = \prod_{l=1}^N e^{\frac{z^l V b_l}{\lambda^3}}$$

$$\beta p V = \log \Xi = \sum_l \frac{z^l V b_l}{\lambda^3} = \frac{V}{\lambda^3} \sum_l z^l b_l$$

$$\begin{cases} \beta p = \frac{1}{\lambda^3} \sum_l z^l b_l \\ \frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_l z^l b_l \end{cases}$$

que es la cluster-expansion.

2.5.1 Integral configuracional y $Q_N(V, T)$

Para un hamiltoniano usual

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i < j} V_{ij}(q_i) = K(\{p_i\}) + V(\{q_i\})$$

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} p \int d^{3N} q e^{-\beta \mathcal{H}(\{p_i, q_i\})} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} p e^{-\beta K(\{p_i\})} \int d^{3N} q e^{-\beta V(\{q_i\})}$$

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d^{3N} q e^{-\beta V(\{q_i\})} = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} Z_N(V, T)$$

donde Z_N es la integral configuracional

$$\beta p = \frac{1}{\lambda^3} \sum_l z^l b_l \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_l l z^l b_l$$

$$\beta p v = \frac{\sum_l z^l b_l}{\sum_l l z^l b_l}$$

y el virial es

$$\sum_{l=1} a_l(T) \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1} = \frac{\sum_l z^l b_l}{\sum_l l z^l b_l}$$

$$\sum_{l=1} a_l(T) \left(\sum_l l z^l b_l \right)^{l-1} \sum_l l z^l b_l = \sum_l z^l b_l$$

$$\sum_{k=1} a_k [z b_1 + 2 z^2 b_2]^{k-1} (z b_1 + 2 z^2 b_2) \cong z b_1 + z^2 b_2$$

$$a_1 (z b_1 + 2 z^2 b_2) + a_2 (z b_1 + 2 z^2 b_2) (z b_1 + 2 z^2 b_2) \cong z b_1 + z^2 b_2$$

$$z a_1 b_1 + 2 z^2 a_1 b_2 + a_2 z^2 b_1^2 + 4 a_2 z^3 b_1 b_2 + 4 a_2 z^4 b_2^2 \cong z b_1 + z^2 b_2$$

e igualando coeficientes de z tendremos

$$a_1 b_1 = b_1 \quad \rightarrow \quad a_1 = 1$$

$$2 a_1 b_2 + a_2 b_1^2 = b_2 \quad \rightarrow \quad a_2 = -\frac{b_2}{b_1^2} = -b_2$$

Capítulo 3

Gases clásicos ideales

3.1 Fluidos clásicos –reacomodar–

Empezamos con las funciones de distribución (en el ensamble canónico). Sabemos que

$$\left(\frac{e^{-\beta V}}{Z_N} \right) d^3 q_1 d^3 q_2 \dots d^3 q_N = \# \text{ de microestados tales que '1' está en } \vec{q}_1, \text{ etc.}$$

donde los momentos están integrados y se cumple

$$V = \sum_{i < j}^N v_{ij}.$$

Pero ahora

$$\left[\int d^3 q_{l+1} d^3 q_{l+1} \dots d^3 q_N \frac{e^{-\beta V}}{Z_N} \right] d^3 q_1 d^3 q_2 \dots d^3 q_l =$$

$\#$ de partículas tales que '1' está en \vec{q}_1 , la 'l' en q_l y las otras en cualquier parte

Como las partículas son indistinguibles agregamos

$$\frac{N!}{(N-l)!} \left[\int d^3 q_{l+1} d^3 q_{l+1} \dots d^3 q_N \frac{e^{-\beta V}}{Z_N} \right] d^3 q_1 d^3 q_2 \dots d^3 q_l = \# \text{ de partículas ...}$$

y así definimos

$$\rho^{[1]}(q_1, \dots, q_l, V, T) \equiv \frac{N!}{(N-l)!} \frac{1}{Z_N} \int d^{3N} q_{l+1} \dots d^{3N} q_N e^{-\beta V}$$

que es la función de distribución de l cuerpos.

$$\rho^{[1]}(q_1, V, T) = \frac{N}{Z_N} \int d^{3N} q_2 \dots d^{3N} q_N e^{-\beta V}$$

y entonces

$$\int dq_1 \rho^{[1]}(q_1, V, T) = N \quad \text{normalización}$$

Definimos

$$\rho^{[l]} = \left(\frac{N}{V}\right)^l g^{[l]} \quad g^{[l]} = \frac{\rho^{[l]}}{\rho^l} \quad N = \frac{N}{V} \int dq_1 g^{[1]}(q_1)$$

$\rho^{[1]} = \text{cte. entonces}$
 $N = \int dq_1 \rho^{[1]} \text{ y } N/V = \rho^{[1]},$
lo cual es muy razonable.

$g^{[l]}$ es una especie de
densidad relativa.

3.1.1 Análisis de $g^{[2]}(\vec{q}_1, \vec{q}_2)$

Se puede medir mediante scattering de rayos X. Con un potencial esférico

$$V(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = V(|\vec{q}_1 - \vec{q}_2|) = V(q)$$

donde q es coordenada relativa y entonces

$$\rho^{[2]} = \left(\frac{N}{V}\right)^2 g^{[2]}(q_1, q_2) = \left(\frac{N}{V}\right)^2 g(q)$$

$$\int dq_1 dq_2 \rho^2 g^{[2]} = N(N-1) \quad 4\pi \int dq q^2 \rho g(q) = N(N-1)$$

$$4\pi \int dq q^2 \rho g(q) \cong N \quad \text{esféricas}$$

Ahora $g(q)\rho^2$ da la probabilidad de que dada una partícula en 'O' tenga otra a distancia q . Es una probabilidad conjunta. Los casos límite serán

$\rho^{[2]} = \rho^{[2]}(q_1, q_2, V, T)$ **pero**
en un gas ideal es
 $\rho^{[1]}(q_1, V, T)\rho^{[1]}(q_2, V, T)$ **lo**
que significa que no hay
correlación.

- $q \rightarrow 0 \quad g \rightarrow 0$ Por la repulsión del carozo
- $q \rightarrow \infty \quad g \rightarrow 1$ Por el desvanecimiento del potencial (a gran distancia el sistema se ve homogéneo)

DIBUJO

Para un líquido da algo como esto. El valor de σ sería como la separación a primeros vecinos.

Para un sólido sería algo como esto, donde los picos están asociados a la separación entre primeros, segundos y terceros vecinos.

3.1.2 La termodinámica y $g(q)$

$$\mathcal{H} = K(p) + V(q)$$

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{\int d^{3N}p \int d^{3N}q e^{-\beta K - \beta V} (K + V)}{\int d^{3N}p \int d^{3N}q e^{-\beta K - \beta V}} =$$

$$\frac{\int d^{3N}p \int d^{3N}q e^{-\beta K - \beta V} K + \int d^{3N}p \int d^{3N}q e^{-\beta K - \beta V} V}{\int d^{3N}p e^{-\beta K} \int d^{3N}q e^{-\beta V}}$$

$$E = \langle K \rangle + \frac{\int d^{3N}q e^{-\beta V} V}{Z_N}$$

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N = -\frac{1}{Z_N} \int d^{3N}q e^{-\beta V} (-V) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

$$E = \langle K \rangle + kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\log Z_N)$$

$$\langle V \rangle = \frac{\int d^{3N}q e^{-\beta V} V}{Z_N} = \frac{\int d^{3N}q e^{-\beta \sum_{i<j}^N V_{ij}} \sum_{i<j}^N V_{ij}}{Z_N} = \sum_{i<j}^N \frac{\int d^{3N}q e^{-\beta V} V_{ij}}{Z_N}$$

La sumatoria en V_{ij} me la puedo sacar de encima.

$$\langle V \rangle = \frac{(N-1)N}{2} \frac{\int d^{3N}q e^{-\beta V} V_{ij}}{Z_N}$$

Metemos la expresión para $\rho^{[2]}$

$$\rho^{[2]} = \frac{N!}{(N-2)!} \frac{1}{Z_N} \int dq_3^3 \dots d^3 q_N e^{-\beta V}$$

$$\langle V \rangle = \frac{(N-1)N}{2} \int d^3 q_1 d^3 q_2 \left(\frac{1}{Z_N} \int dq_3^3 \dots d^3 q_N e^{-\beta V} \right) V_{ij}$$

$$\langle V \rangle = \frac{(N-1)N}{2} \int d^3 q_1 d^3 q_2 \frac{(N-2)!}{N!} \rho^2 g^{[2]}(q_1, q_2) V_{12}$$

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} \int d^3 q_1 d^3 q_2 \rho^2 g^{[2]}(q_1, q_2) V_{12} = \frac{1}{2} \int 4\pi dr r^2 \rho N g(r) V(r)$$

$$\langle V \rangle = \frac{N^2}{2V} \int 4\pi r^2 g(r) V(r) dr$$

$$E = \frac{3}{2} N kT + \frac{N\rho}{2} \int_0^\infty 4\pi r^2 g(r) V(r) dr$$

siendo la integral del rhs la energía de interacción de una partícula con las demás sumada sobre todas las partículas.

La determinación de la presión se hace merced a

$$p = - \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_{N,T}, \quad A = -kT \log[Q_N(V, T)] \quad p = kT \frac{1}{Q_N} \frac{\partial}{\partial V} [Q_N(V, T)]$$

pero la dependencia del volumen se halla en la parte espacial de modo que

$$p = kT \frac{1}{Z_N} \frac{\partial}{\partial V} [Z_N(V, T)]$$

$$Z_N = \int d^{3N}q e^{\beta V} = \int_0^{V^{1/3}} dq_1 \int_0^{V^{1/3}} dq_2 \dots \int_0^{V^{1/3}} dq_{3N} e^{-\beta \sum_{i < j}^N V_{ij}(q_{ij})}$$

y cambiando variables con $r = q/V^{1/3}$ que lleva a $dq = V^{1/3} dr$

$$Z_N = V^N \int_0^1 d^{3N}r e^{-\beta \sum_{i < j}^N V_{ij}(V^{1/3} r_{ij})}$$

$A = T - TS$ **y entonces**
 $dA = dU - TdS - SdT =$
 $-pdV + \mu dN - SdT$ **y**
entonces $p = -\partial A / \partial V$

Capítulo 4

Gases imperfectos

4.1 Cuánticos –reubicar

Ensamble de \mathcal{N} sistemas ($k = 1, 2, \dots, \mathcal{N}$). Cada uno tiene su estado descrito por

$$\Psi^k(\mathbf{x}, t), \quad \hat{H}\Psi^k = i\hbar \frac{\partial \Psi^k}{\partial t} \quad \forall k$$

Si son estados puros entonces

$$\Psi^k = \sum_n a_n(t) \phi_n(\mathbf{x}) \quad \{\phi_n\} \text{ set ortonormal}$$

Un estado puro es superposición coherente de una base

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} a_m^k = \sum_n H_{mn} a_n^k$$

El sistema k -ésimo puede describirse a partir de Ψ^k o bien a partir de los coeficientes $\{a_n\}$.

Definimos un operador de densidad,

$$\rho_{mn} \equiv \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k a_m^k (a_n^k)^*$$

el cual proviene de

$$\hat{\rho}_{mn} = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k |\Psi^k\rangle \langle \Psi^k|$$

Todos son la *misma*
combinación lineal de la
base.

Promedio en el ensamble
de la interferencia
cuántica entre ϕ_m y ϕ_n . p_k
es la probabilidad del
estado k .

Puede verse que se cumple

$$i\hbar\dot{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}],$$

un teorema de Liouville cuántico.

Sea el valor medio de \hat{G}

$$\langle G \rangle_{ENS} = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \langle G \rangle_k = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \langle \Psi^k | \hat{G} | \Psi^k \rangle_k = \sum_k p_k \int \sum_i a_i^{k*} \phi_i^* \hat{G} \sum_j a_j^k \phi_j dx$$

$$\langle G \rangle_{ENS} = \sum_k p_k \sum_i \sum_j a_i^{k*} a_j^k \int \phi_i^* G \phi_j dx = \sum_i \sum_j \left(\sum_k p_k a_i^{k*} a_j^k \right) G_{ij}$$

$$\langle G \rangle_{ENS} = \sum_i \sum_j \rho_{ij} G_{ij} = \text{Traza} (\hat{\rho} \hat{G}) = \sum_i [\rho G]_{ii}$$

Ahora, si el conjunto $\{\phi_n\}$ fuesen autoestados de \hat{G} entonces

$$\int dx \phi_i^* G \phi_j = \int dx \phi_i^* \phi_j g_j = \delta_{ij} g_j = g_i$$

$$\langle G \rangle_{ENS} = \sum_k p_k \sum_i a_i^{k*} a_i^k g_i = \sum_k p_k \sum_i |a_i^k|^2 g_i$$

La matriz densidad $\hat{\rho}$ se define de modo que sus elementos ρ_{ij} resultan

$$\langle \phi_i | \hat{\rho} | \phi_j \rangle = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \langle \phi_i | \Psi^k \rangle \langle \Psi^k | \phi_j \rangle = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \int dx \phi_i^* \sum_l a_l^k \phi_l \int dx' \phi_j \sum_m a_m^{k*} \phi_m^*$$

$$\langle \phi_i | \hat{\rho} | \phi_j \rangle = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \sum_l \sum_m a_l^k a_m^{k*} \int dx \phi_i^* \phi_l \int dx' \phi_j \phi_m^* = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \sum_l \sum_m a_l^k a_m^{k*} \delta_{il} \delta_{jm}$$

$$\rho_{ij} = \sum_k p_k a_i^k a_j^{k*}$$

El primer postulado de la QSM es asegurarse de que $\rho_{ij} \propto \delta_{ij}$, es decir que EN PROMEDIO no hay correlación entre funciones $\{\phi_i\}$ para diferentes miembros k del ensamble. El elemento ρ_{ij} es el promedio en el ensamble de la interferencia entre ϕ_i y ϕ_j .

En la práctica los ensambles serán mezcla, una superposición de estados puros pero incoherente, de modo que

Es muy difícil preparar un ensamble puro.

$$\hat{\rho} = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k |\Psi^k\rangle \langle \Psi^k| \quad p_k \geq 0 \quad \sum_k p_k = 1$$

donde p_k serán las *abundancias relativas* de los estados puros Ψ^k .

Para un ensamble puro sería

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle \langle \Psi|$$

donde no hay supraíndice k puesto que todos son el mismo estado.

Un estado puro puede escribirse

$$\Psi^k = \sum_n a_n \phi_n, \quad \text{o bien} \quad |\Psi^k\rangle = \sum_n a_n |\phi_n\rangle$$

y sabemos que el valor de expectación será

$$\langle A \rangle_k = \langle \Psi^k | \hat{A} | \Psi^k \rangle = \int dx \Psi^{k*} A \Psi^k$$

Un estado mezcla será en cambio

$$|\xi\rangle \cong \sum_n p_n |\phi_n\rangle \quad (1.1)$$

donde $\sum_n p_n = 1$ y $p_n \in \mathbb{R} > 0$. Pero $|\xi\rangle$ no es un estado de sistema como Ψ^k pues

$$|\xi\rangle \neq \sum_n c_n |\phi_n\rangle \quad (1.2)$$

no hay cambio de base que lleve (1.1) al miembro derecho de (1.2). Entonces

$$\langle A \rangle_\xi \neq \langle \xi | \hat{A} | \xi \rangle$$

Pero como en la práctica lo que se tiene son estados mezcla, la matriz de densidad $\hat{\rho}$ permite trabajar con ellos tranquilamente.

Sea que evaluamos el valor medio de $\hat{G} = \hat{\mathcal{H}}$ que será la energía $\langle E \rangle$ en autoestados de $\hat{\mathcal{H}}$.

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle_{ENS} = \langle E \rangle = \sum_k p_k \sum_i \sum_j a_i^{k*} a_j^k \int \phi_i^* \phi_j E_j = \sum_k p_k \sum_j a_j^{k*} a_j^k E_j$$

$$\langle E \rangle = \sum_k p_k \sum_j a_j^{k*} a_j^k E_j = \sum_j \left(\sum_k p_k a_j^{k*} a_j^k \right) E_j = \sum_j \rho_{jj} E_j$$

Se tiene que $\hat{\rho}$ es diagonal para un operador \hat{G} tal que utilizamos la base de autoestados.

Querremos que esto valga para cualquier base entonces necesitaremos que las fases sean números aleatorios:

$$\rho_{ij} = \sum_k p_k a_i^{k*} a_j^k = \sum_k p_k |a_i^k| |a_j^k| e^{i(\theta_i^k - \theta_j^k)}$$

y así además son equiprobables (microcanónico) los estados base accesibles,

$$p_k = \frac{1}{\mathcal{N}} \quad \text{y} \quad |a_i^k| = |a_i| \quad \forall k$$

y asimismo pedimos que para cada miembro del ensamble la amplitud sea la misma, se tiene

$$\rho_{ij} = |a_i| |a_j| \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_k e^{i(\theta_i^k - \theta_j^k)} = |a_i| |a_j| \delta_{ij}$$

donde se han usado fases al azar, de modo que

$$\rho_{ij} = |a_i|^2 \delta_{ij} = \rho_i \delta_{ij}$$

y entonces

$$\begin{cases} \rho_i = \frac{1}{\Gamma} \\ \rho_i = 0 \end{cases}$$

Entonces ρ_i será la probabilidad del estado de base ϕ_i . Se sigue que el operador densidad del microcanónico puede escribirse

$$\hat{\rho} = \sum_i |a_i|^2 |\phi_i\rangle \langle \phi_i|$$

de manera que es una superposición incoherente de estados de la base $\{\phi_i\}$

$$\hat{\rho} = \sum_i \rho_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i|$$

y al final del día

$$\rho_{kl} = \langle \phi_k | \hat{\rho} | \phi_l \rangle = \sum_i \rho_i \langle \phi_k | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \phi_l \rangle = \sum_i \rho_i \delta_{ki} \delta_{il} = \rho_k \delta_{kl}$$

$$\Omega = 1 \text{ ensamble puro}$$

$$S = k \log \Omega = 0$$

$$\rho_{mn} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_k a_m^{k*} a_n^k = a_m^* a_n$$

**Esto no está consistente:
colapsas la delta o no,
papi?**

si es la misma $\Psi \forall k$ el sistema se halla en una combinación lineal de ϕ_n , o bien

$$\rho_{mn} = |a_m|^2 \delta_{mn}$$

el sistema se halla en un único autoestado ϕ_n

$$\Omega > 1 \text{ ensamble mezcla}$$

4.1.1 Resumen formalismo

$$\rho_{ij} = \rho_i \delta_{ij}$$

$$\rho_i = \frac{1}{\Omega} \quad \text{Microcanónico}$$

$$\rho_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q_N(V, T)} \quad \text{Canónico}$$

$$\rho_i = \frac{e^{-\beta E_i + \beta \mu N_i}}{\Xi(z, V, T)} \quad \text{Gran canónico}$$

$$\hat{\rho} = \sum_i |\phi_i\rangle \rho_i \langle \phi_i| \quad \text{Traza } (\hat{\rho}) = 1 \text{ bien normalizado}$$

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Omega} \sum_i^{\text{ACC}} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = \frac{1}{\Omega} \hat{\mathbb{1}}^{\text{ACC}} \quad \text{Tr } (\hat{\rho}) = 1$$

donde $\hat{\mathbb{1}}^{\text{ACC}}$ es una indentidad con 0 para los sitios de la diagonal donde no hay estado accesible. Luego $\text{Traza } (\hat{\mathbb{1}}^{\text{ACC}}) = \Omega$. Para los otros dos casos,

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q_N(V, T)} \sum_i^{\text{ACC}} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q_N(V, T)} \hat{\mathbb{1}}^{\text{ACC}} \quad \text{Tr } (\hat{\rho}) = \frac{1}{Q_N} \text{Tr } (e^{-\beta E_i} \hat{\mathbb{1}}^{\text{ACC}})$$

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta E_i + \beta \mu N_i}}{\Xi(z, V, T)} \sum_i^{\text{ACC}} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = \frac{e^{-\beta E_i + \beta \mu N_i}}{\Xi(z, V, T)} \hat{\mathbb{1}}^{\text{ACC}} \quad \text{Tr } (\hat{\rho}) = \frac{1}{\Xi} \text{Tr } (e^{-\beta E_i + \beta \mu N_i} \hat{\mathbb{1}}^{\text{ACC}})$$

El conteo de estados se hace cuánticamente de modo que no hay paradoja de Gibbs. Los estados accesibles en el microcanónico (Ω) son tales que sus probabilidad es

$$|a_i|^2 = \frac{1}{\Omega} \quad \forall i \text{ accesible}$$

Serán aquellos de la base $\{\phi_i\}$ en cuestión tales que la energía resulte vale entre E y $E + \Delta E$.

Los dos postulados

- i) Equiprobabilidad
- ii) Fases al azar

aseguran que no hay correlación entre las funciones $\{\phi_i\}$ (en promedio).

4.2 Gases reales

Función canónica de un gas real. Surge una integral configuracional

$$Z_N = \int d^3q_1 \dots d^3q_N e^{-\beta \sum_{i < j} V_{ij}}$$

En el gran canónico tenemos $\Xi(Z_N)$. Potencial de Lenard-Jones

$$\frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6}$$

Definimos $f_{ij} = e^{-\beta V_{ij}} - 1$ y expresamos todo en términos de f_{ij} . Estudiamos con los N-grafos.

El gas real lo estudiamos clásicamente, entonces

$$Q_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H(p,q)}$$

si bien aparece h (constante de Planck) no hablamos de funciones de onda; como sí sucede en una expansión cuántica

$$Z_N = \int d^{3N}q \prod_{i < j} (1 + f_{ij})$$

la cual tendrá $(N-1)N/2$ productos y $2^{N(N-1)/2}$ términos sumando de modo que serán esa cantidad de integrales

Cada grafo puede verse en una matriz de adyacencias M_{ij}

N=2 →	1 producto y 2^1 términos
N=3 →	3 productos y $2^3 = 8$ términos
N=4 →	6 productos y $2^6 = 64$ términos
N=10 →	45 productos y $2^{45} \cong 3.5 \cdot 10^{13}$ términos

Cada uno de los N-grafos (integrales) puede factorizarse en l-racimos (l-grafo conexo). Un dado N-grafo, por ejemplo

Cada integral puede verse como un grafo.

DIBUJO=

$$\int d^3r_1 d^3r_2 f_{12} \int d^3r_3 \int d^3r_4 d^3r_6 f_{46} \int d^3r_5 \times \\ \int d^3r_7 d^3r_8 d^3r_9 d^3r_{10} f_{78} f_{79} f_{710} f_{89} f_{910}$$

tiene dos 1-racimo, dos 2-racimos y un 4-racimo.

Términos f_{ij} son los links en el lenguaje de grafos.

Un dado l-racimo tendrá al menos l-1 términos f_{ij} para asegurar la conexión. El máximo será $l(l-1)/2$. Se cumple

$$N = \sum_{l=1}^N l \cdot m_l \quad \text{suma en racimos} \quad (2.1)$$

siendo l el número de partículas del racimo y m_l el número de l-racimos y sujeta a

$$N = 1 \cdot 2 + 2 \cdot 2 + 4 \cdot 1 = 10 \quad \{m_l\} = (2, 2, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0)$$

DIBUJO

Claramente separando en racimos cuento las partículas con (2.1).

Cada N-grafo se divide en varios l-racimos. Un l-racimo tendrá de 1 a N partículas.

DIBUJO

Pero el set $\{m_l\}$ tiene degeneración pues es equivalente a este otro arreglo de racimos.

Se definen las integrales de racimo como

$$b_l = \frac{1}{l! \lambda^{3l-3V}} [\text{suma de todos los l-racimos posibles}]$$

donde sumar los l-racimos es en todas las configuraciones de l-bolas conexas DIBUJITO.

$$b_1 = \frac{1}{1! \lambda^0 V} \int d^3r_1 \leftarrow \sum \boxed{1}$$

Cambiar los boxed por circled!!!

$$b_2 = \frac{1}{2! \lambda^3 V} \int d^3r_1 d^3r_2 f_{12} \leftarrow \sum \boxed{1} - \boxed{2}$$

$$b_3 = \frac{1}{3! \lambda^6 V} \int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 (f_{12} f_{23} + f_{12} f_{13} + f_{13} f_{23} + f_{12} f_{13} f_{23}) \\ \leftarrow \sum_{\text{perm. etiqu.}} [\boxed{1} - \boxed{2} + \boxed{3} - \boxed{4} - \boxed{5}]$$

Sea $S(\{m_l\})$ la suma de todos los l-racimos compatibles con el conjunto $\{m_l\}$

$$S(\{m_l\}) = \sum_{\text{perm. conectores.}} [\square\square]^2 \cdot [\square\square - -]^2 [\square\square - - - -]^1$$

donde los conectores se permutan dentro de cada racimo.

$$Z_N = \int d^3q_1 d^3q_2 \dots d^3q_N (1 + f_{12} + f_{13} + \dots + f_{12}f_{13} + \dots)$$

Tenemos $2^{N(N-1)/2}$ integrales

$$Z_N = \int d^3q_1 1 + \int d^3q_2 f_{12} + \dots + \int d^3q_N f_{12}f_{13}$$

Cada integral es un N-grafo (N bolas unidas por un número m de links (m es igual al número de f_{ij})).

Cada N-grafo se factoriza en l-racimos y se puede escribir

$$N = \sum_{l=1}^N l \cdot m_l \quad \text{suma en racimos}$$

siendo l el número de partículas en el racimo l y m_l el número de l-racimos. El conjunto $\{m_l\}$ es la distribución de l-racimos de un grafo

1. es $\{m_l\} = (N, 0, 0, \dots, 0)$ tiene N 1-racimos

2. $\{m_l\} = (N-2, 1, 0, \dots, 0)$ tiene $N-2$ 1-racimos y 1 2-racimo

3. $\{m_l\} = (N-3, 0, 1, \dots, 0)$ tiene $N-3$ 1-racimos y 1 3-racimo

$$N = N \cdot 1$$

$$N = (N-2) \cdot 1 + 1 \cdot 2$$

$$N = 1 \cdot (N-3) + 3 \cdot 1$$

Sea $S(\{m_l\})$ la suma de todos los l-racimos compatibles con un conjunto $\{m_l\}$ dado,

$$S(\{m_l\}) = \sum_{\text{perm. conectores.}} [\square\square]^{m_1} \cdot [\square\square - -]^{m_2} [\square\square - - - -]^{m_3} \times \dots$$

Por ejemplo, para $m_3 = 2$ (dos 3-racimos)

\equiv

\equiv

Faltan los diagramáticos de estas cosas.

y entonces

\oplus

lo que da un total de 16 términos.

Esto da el número de formas de construir un 6-grafo compuesto de dos 3-racimos

DIBUJO

Cada set $\{m_l\}$ define un conjunto de $R = \sum m_l$ racimos correspondiente a un conjunto de N-grafos. Así:

$$\{m_l\} = (N-2, 1, 0, \dots, 0)$$

representa

DIBUJO

una gran cantidad de N-grafos dada por permutar etiquetas. Pero si quiero economizar cuentas similares consideraré un factor

$$\frac{1}{1!^{m_1} 2!^{m_2} 3!^{m_3} \dots N!^{m_N}}$$

por permutaciones de índices en cada racimo

$$\frac{1}{m_1! m_2! \dots m_N!}$$

por permutaciones de índices entre racimos iguales.

Para el ejemplo es

$$\frac{1}{1!^{N-1} 2!^1} \frac{1}{(N-2)! 1!}$$

Entonces

$$S(\{m_l\}) = \frac{1}{1!^{m_1} 2!^{m_2} 3!^{m_3} \dots N!^{m_N}} \frac{1}{m_1! m_2! \dots m_N!} [\square]^{m_1} \times [\square -]^{m_2} \times \dots$$

$$S((N-2, 1, 0, \dots, 0)) = \frac{N(N-1)}{2!} [\square]^{m_1} \times [\square -]^{m_2} \times [\square - - -]^{m_3} \times \dots$$

Recordando

$$b_l = \frac{1}{l! \lambda^{3(l-1)} V} \cdot (\text{Suma de todos los l-racimos})$$

será

$$S(\{m_l\}) = \frac{N!}{1!^{m_1} 2!^{m_2} 3!^{m_3} \dots N!^{m_N}} \prod_l^N \frac{(l! \lambda^{3(l-1)} V b_l)^{m_l}}{m_1! m_2! \dots m_N!}$$

$$S(\{m_l\}) = N! \prod_l^N \frac{(\lambda^{3(l-1)} V b_l)^{m_l}}{m_1! m_2! \dots m_N!}$$

Luego

$$\begin{aligned}
 Z_N &= \sum'_{\{m_l\}} S(\{m_l\}) = N! \lambda^{3N} \sum'_{\{m_l\}} \prod_l^N \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \\
 Q_N &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Z_N = \sum'_{\{m_l\}} \prod_l^N \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \\
 \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N = \sum_{m_1=0}^{\infty} \sum_{m_2=0}^{\infty} \dots \sum_{m_N=0}^{\infty} z^N \prod_l^N \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \\
 \Xi &= \sum_{m_1=0}^{\infty} \sum_{m_2=0}^{\infty} \dots \sum_{m_N=0}^{\infty} \prod_l^N \frac{1}{m_l!} \left(\frac{z^l V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \\
 \Xi &= \prod_{l=1}^N \sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{z^l V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} = \prod_{l=1}^N e^{\frac{z^l V b_l}{\lambda^3}} \\
 \log \Xi &= \sum_{l=1}^N \log \left(e^{\frac{z^l V b_l}{\lambda^3}} \right) = \sum_{l=1}^N \frac{z^l V b_l}{\lambda^3}
 \end{aligned}$$

de modo que

$$\begin{aligned}
 \beta p &= \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^N z^l b_l. \\
 b_1 &= \frac{1}{1! \lambda^{3(1-1)} V} \int d^3 r = \frac{V}{\lambda^0 V} = 1 \\
 b_2 &= \frac{1}{2 \lambda^3 V} \int d^3 r d^3 r' f_{rr'} = \frac{1}{2 \lambda^3 V} \int d^3 r \int d^3 u f_u
 \end{aligned}$$

$r - r' = u$ y entonces
 $-dr' = du$.

Sea un sistema de esferas rígidas (potencial esférico)

$$f_u = e^{-\beta V_u} - 1 = \begin{cases} -1 & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

DIBUJO

$$\begin{aligned}
 b_2 &= \frac{1}{2 \lambda^3 V} \int_0^{\infty} du 4\pi u^2 f_u = \frac{-1}{2 \lambda^3 V} \frac{4\pi \sigma^3}{3} \\
 Z_3 &= \int d^3 q_1 \int d^3 q_2 \int d^3 q_3 (1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{23})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Z_3 = & \int d^3q_1 d^3q_2 d^3q_3 + \int d^3q_1 d^3q_2 d^3q_3 f_{12} + \int d^3q_1 d^3q_2 d^3q_3 f_{13} + \\
 & \int d^3q_1 d^3q_2 d^3q_3 f_{23} + \int d^3q_1 d^3q_2 d^3q_3 f_{12}f_{13} + \int d^3q_1 d^3q_2 d^3q_3 f_{12}f_{23} + \\
 & \int d^3q_1 d^3q_2 d^3q_3 f_{13}f_{23} + \int d^3q_1 d^3q_2 d^3q_3 f_{12}f_{13}f_{23} \\
 Z_3 = & + + + + +
 \end{aligned}$$

(muchos dibujitos)

Se observa cierta degeneración. Podemos dar los números de ocupación de cada N-grafo

$$\begin{aligned}
 \{m_l\} = (3, 0, 0) & \quad \text{1er N-grafo} \\
 \{m_l\} = (1, 1, 0) & \quad \text{2-4 N-grafo} \\
 \{m_l\} = (0, 0, 1) & \quad \text{5-8 N-grafo}
 \end{aligned}$$

Son sólo tres conjuntos $\{m_l\}$ que describen todos los ocho 3-grafos. Sumamos los diferentes permutaciones de etiquetas distinguibles de cada conjunto $\{m_l\}$

$$\begin{aligned}
 S((3, 0, 0)) &= \square^3 = [\lambda^0 V b_1]^3 \\
 S((1, 1, 0)) &= \square^1 \square^1 = 3! [\lambda^0 V b_1]^1 [\lambda^3 V b_2]^1 \\
 S((0, 0, 3)) &= \square^3 = 3! [\lambda^6 V b_3]^1 \\
 \sum_{\{m_l\}} &= 3! \left[\frac{(V b_1)^3}{3!} + \lambda^3 V^2 b_1 b_2 + \lambda^6 V b_3 \right]
 \end{aligned}$$

4.2.1 hoja suelta –reubicar–

$$\begin{aligned}
 \hat{\rho} &= \frac{e^{\beta \hat{H}}}{Q_N(V, T)} \quad \rightarrow \quad \text{Tr}(\hat{\rho}) = \frac{1}{Q_N(V, T)} \text{Tr}(e^{\beta \hat{H}}) \\
 1 &= \frac{1}{Q_N(V, T)} \text{Tr}(e^{\beta \hat{H}}) \\
 Q_N(V, T) &= \text{Tr}(e^{\beta \hat{H}})
 \end{aligned}$$

Pero la traza debe evaluarse en alguna base dada,

$$\text{Tr}(e^{\beta \hat{H}}) = \int \langle \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N \rangle d^{3N}q$$

$$\begin{aligned}
&= \int \langle \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N | e^{-\beta \hat{H}} \sum_E |\Psi_E\rangle \langle \Psi_E | \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N \rangle d^{3N} q \\
&= \int \sum_E e^{-\beta E} \langle \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N | \Psi_E \rangle \langle \Psi_E | \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N \rangle d^{3N} q \\
\text{Tr} (e^{\beta \hat{H}}) &= \int \sum_E e^{-\beta E} \Psi_E(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \Psi_E^*(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) d^{3N} q
\end{aligned}$$

donde $|\Psi_E\rangle$ son autoestados de energía del \hat{H} . Usaremos la función de onda simetrizada y normalizada

$$\Psi_E(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) =$$

$$\begin{aligned}
\Psi_E \Psi_E^* &= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbb{P}, \mathbb{P}'} \delta \mathbb{P} u_1(\mathbb{P}_1) u_2(\mathbb{P}_2) \dots \delta \mathbb{P}' u(\mathbb{P}'_1)(1) u(\mathbb{P}'_2)(2) \dots \\
&\quad \sum_{\mathbb{P}} \delta(\mathbb{P}) u_1(\mathbb{P}_1) u_1^*(1) u_2(\mathbb{P}_2) u_2^*(2) \dots
\end{aligned}$$

Una función de onda de N partículas correctamente normalizada y simetrizada

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathbb{P}} \delta \mathbb{P} \mathbb{P} \{u_1(\mathbf{q}_1) u_2(\mathbf{q}_2) \dots\} \quad (2.2)$$

\mathbb{P} es el operador de permutaciones

donde

$$\Psi_B(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = \prod_{i=1}^{n_1} u_1(\mathbf{q}_i) \prod_{i=n_1+1}^{n_1+n_2} u_2(\mathbf{q}_i)$$

es una función para partículas distinguibles (de Boltzmann).

Estas Ψ son autofunciones del \hat{H} .

Cada

$$u_{p_i}(\mathbf{q}_i) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{q}_i / \hbar}$$

es función de onda de la partícula i -ésima en el nivel energético e_i dado por

$$e_i = \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m}$$

Dado que sumamos en todas las permutaciones de (2.2) es lo mismo permutar coordenadas que vectores

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathbb{P}} \delta \mathbb{P} (u_{\mathbb{P}_1}(1) u_{\mathbb{P}_2}(2) \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathbb{P}} \delta \mathbb{P} (u_1(\mathbb{P}_1) u_2(\mathbb{P}_2) \dots)$$

$$\begin{aligned}
\Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \Psi^*(\mathbf{q}'_1, \dots, \mathbf{q}'_N) &= \frac{1}{N!} \times \\
&\sum_{\mathbb{P}} \delta \mathbb{P} (u_1(\mathbb{P}_1) u_2(\mathbb{P}_2) \dots) \sum_{\mathbb{P}'} \delta \mathbb{P}' (u_{\mathbb{P}_1}^*(1') u_{\mathbb{P}_2}^*(2') \dots) \\
&= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbb{P}, \mathbb{P}'} \delta \mathbb{P} \delta \mathbb{P}' [u_1(\mathbb{P}_1) u_{\mathbb{P}_1}^*(1') u_2(\mathbb{P}_2) u_{\mathbb{P}_2}^*(2') \dots]
\end{aligned}$$

Dado que las permutaciones sólo difieren en el orden de los términos consideramos sólo una permutación repetida $N!$ veces, con lo cual

$$\begin{aligned}
\Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \Psi^*(\mathbf{q}'_1, \dots, \mathbf{q}'_N) &= \sum_{\mathbb{P}} \delta \mathbb{P} [u_1(\mathbb{P}_1) u_{\mathbb{P}_1}^*(1') u_2(\mathbb{P}_2) u_{\mathbb{P}_2}^*(2') \dots] \\
\Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \Psi^*(\mathbf{q}'_1, \dots, \mathbf{q}'_N) &= \sum_{\mathbb{P}} \delta \mathbb{P} \left[\frac{e^{i\mathbf{p}_1 \cdot (\mathbb{P}\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}'_1)/\hbar}}{V} \times \frac{e^{i\mathbf{p}_2 \cdot (\mathbb{P}\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}'_2)/\hbar}}{V} \times \dots \right]
\end{aligned}$$

Ahora sea el sistema de las N partículas con energía E , es decir

$$E = \sum_i^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} = \frac{1}{2m} (|\mathbf{p}_1|^2 + |\mathbf{p}_2|^2 + \dots + |\mathbf{p}_N|^2)$$

$$\delta \mathbb{P} = \begin{cases} 1 & \text{bosones} \\ \pm 1 & \text{fermiones} \\ (\text{perm par o impar}) \end{cases}$$

el estado energético será función de un vector \mathbf{P}

$$\mathbf{P} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$$

quiero evaluar

$$\langle \{\mathbf{q}\} | e^{\beta \hat{H}} | \{\mathbf{q}\} \rangle = \sum_P e^{-\beta E(P)} \Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \Psi^*(\mathbf{q}'_1, \dots, \mathbf{q}'_N)$$

pero esta sumatoria en P es equivalente a

Suma en todos los P posibles.

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{p}_1} \sum_{\mathbf{p}_2} \dots \sum_{\mathbf{p}_N} e^{-\beta/2m (|\mathbf{p}_1|^2 + |\mathbf{p}_2|^2 + \dots + |\mathbf{p}_N|^2)} \\
&= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{p}_1} \sum_{\mathbf{p}_2} \dots \sum_{\mathbf{p}_N} e^{-\beta/2m (|\mathbf{p}_1|^2 + |\mathbf{p}_2|^2 + \dots + |\mathbf{p}_N|^2)} \times \\
&\quad \sum_{\mathbb{P}} \delta \mathbb{P} \frac{e^{i\mathbf{p}_1 \cdot (\mathbb{P}\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}'_1)/\hbar}}{V} \times \frac{e^{i\mathbf{p}_2 \cdot (\mathbb{P}\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}'_2)/\hbar}}{V} \times \dots
\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbb{P}} \delta \mathbb{P} \left(\sum_{\mathbf{p}_1} \frac{e^{-\beta/2m|\mathbf{p}_1|^2 + i\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}_1/\hbar}}{V} \times \sum_{\mathbf{p}_2} \frac{e^{-\beta/2m|\mathbf{p}_2|^2 + i\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{r}_2/\hbar}}{V} \times \dots \right)$$

donde

$$\mathbf{r}_i = (\mathbb{P}\mathbf{q}_i - \mathbf{q}'_i)$$

La cuenta entre paréntesis es integrable pasando al continuo con

$$\frac{V}{h^3} \delta \mathbf{p}_i = 1 \quad \rightarrow \quad \frac{d\mathbf{p}_i}{h^3} = \frac{1}{V}$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbb{P}} \delta \mathbb{P} \left(\frac{1}{h^3} \int d\mathbf{p}_1 e^{-\beta/2m|\mathbf{p}_1|^2 + i\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}_1/\hbar} \times \frac{1}{h^3} \int d\mathbf{p}_2 e^{-\beta/2m|\mathbf{p}_2|^2 + i\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{r}_2/\hbar} \times \dots \right)$$

Descomponemos cada integral en tres

$$I \equiv \left[\frac{1}{h} \int dp_x e^{-\beta/2mp_x^2 + ip_x r_x/\hbar} \right] \left[\frac{1}{h} \int dp_y \dots \right] \left[\frac{1}{h} \int dp_z \dots \right]$$

Usamos que

$$\int dp e^{-ap^2} e^{-ibp} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}} e^{-b^2/(4a)}$$

$$I_x = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} e^{-\frac{2r_x^2 m}{4\beta h^2}} = \frac{1}{h} \sqrt{2\pi m k T} e^{-\frac{2mkT r_x^2}{h^2}} = \frac{1}{\lambda} e^{-r_x^2 \pi / \lambda^2}$$

$$I = I_x I_y I_z = \frac{1}{\lambda^3} e^{-\frac{\pi}{\lambda^2} [(\mathbb{P}q_x - q'_x)^2 + (\mathbb{P}q_y - q'_y)^2 + (\mathbb{P}q_z - q'_z)^2]} = \frac{1}{\lambda^3} e^{-\frac{\pi}{\lambda^2} |\mathbf{r}|^2}$$

Luego,

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbb{P}} \delta \mathbb{P} \frac{1}{\lambda^{3N}} e^{-\frac{\pi}{\lambda^2} |\mathbf{r}_1|^2} \times e^{-\frac{\pi}{\lambda^2} |\mathbf{r}_2|^2} \times \dots$$

Definimos

$$f(\mathbf{r}_i) = e^{-\frac{\pi |\mathbf{r}_i|^2}{\lambda^2}} \quad f(\mathbb{P}\mathbf{q}_i - \mathbf{q}'_i) = e^{-\frac{\pi}{\lambda^2} (\mathbb{P}\mathbf{q}_i - \mathbf{q}'_i)^2}$$

Resultando

$$= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \sum_{\mathbb{P}} \delta \mathbb{P} [f(\mathbb{P}\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}'_1) \dots f(\mathbb{P}\mathbf{q}_N - \mathbf{q}'_N)]$$

$$\langle \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{q}'_1, \dots, \mathbf{q}'_N \rangle = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \sum_{\mathbb{P}} \delta \mathbb{P} [f(\mathbb{P}\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}'_1) \times \dots \times f(\mathbb{P}\mathbf{q}_N - \mathbf{q}'_N)]$$

$$\begin{aligned}\text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) &= \int d^{3N}q \langle \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N | e^{-\beta\hat{H}} | \mathbf{q}'_1, \dots, \mathbf{q}'_N \rangle = \\ &= \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int d^{3N}q \sum_{\mathbb{P}} \delta\mathbb{P}[f(\mathbb{P}\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}'_1) \times \dots \times f(\mathbb{P}\mathbf{q}_N - \mathbf{q}'_N)] \\ \text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) &= \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int d^{3N}q \sum_{\mathbb{P}} \delta\mathbb{P} \prod_i f(\mathbb{P}\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_i)\end{aligned}$$

Analizamos la $\sum_{\mathbb{P}}$. Como se suma en todas las permutaciones, tendremos

$$\begin{aligned}\sum_{\mathbb{P}} f(\mathbb{P}q_1 - q_1) f(\mathbb{P}q_2 - q_2) \dots = \\ 1 f(0) \pm \sum_{i < j} f_{ij} f_{ji} + \sum_{i < j < k} f_{ij} f_{jk} f_{ki} \pm \dots \\ \begin{array}{ccc} 0 \text{ permut} & 1 \text{ permut} & 2 \text{ permut} \end{array}\end{aligned}$$

Veamos la permutación de q_1 y q_2

$$\begin{aligned}\mathbb{P}(\prod_i f(\mathbb{P}\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_i)) &= \underbrace{f(\mathbb{P}q_1 - q_1) f(\mathbb{P}q_2 - q_2)}_{f_{ij} f_{ji}} \underbrace{\prod_{i=3}^N f(q_i - q_i)}_{\prod f(0)=1} \\ &= q_1 \ q_2 \ q_3 \ \dots \ q_N \\ &= q_1 \ q_2 \ q_3 \ \dots \ q_N\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathbb{P}(\prod_i f(\mathbb{P}\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_i)) &= \underbrace{f(q_2 - q_1)}_{f_{ij}} \underbrace{f(q_3 - q_2)}_{f_{ki}} \underbrace{f(q_1 - q_3)}_{f_{jk}} \prod_{i=4}^N f(0) \\ &= q_1 \ q_2 \ q_3 \ \dots \ q_N \\ &= q_1 \ q_2 \ q_3 \ \dots \ q_N\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathbb{P}(\prod_i f(\mathbb{P}\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_i)) &= f(q_2 - q_1) f(q_1 - q_2) f(q_4 - q_3) f(q_3 - q_4) \prod_{i=5}^N f(0) \\ &= q_1 \ q_2 \ q_3 \ q_4 \ \dots \ q_N \\ &= q_1 \ q_2 \ q_3 \ q_4 \ \dots \ q_N\end{aligned}$$

$$\text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int d^3q \left(1 \pm \sum_{i < j} f_{ij} f_{ji} \right)$$

El + es por bosones y el - por fermiones.

$$f_{ij} = e^{-\frac{\pi}{\lambda^2}|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|^2} = e^{-\frac{\pi}{\hbar}2\pi kT|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|^2}$$

Veamos los límites clásico y el surgimiento de fenómenos cuánticos

$$\text{CLÁSICO} \quad v = \frac{V}{N} \ggg 1 \quad \Rightarrow \quad |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j| \gg 1 \quad T \ggg 1$$

y por lo tanto

$$e^{-\frac{\pi}{\hbar}2\pi kT|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|^2} \rightarrow 0$$

$$\text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int d^3q (1) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N$$

$$\mathcal{O}((v)) \approx 1 \quad \Rightarrow \quad \mathcal{O}(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) \approx 1 \quad \mathcal{O}(T) \approx 1$$

y en este caso es

$$e^{-\frac{\pi}{\hbar}2\pi kT|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|^2} \rightarrow 1$$

$$\text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) \cong \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int d^3q \left(1 \pm \sum_{i<j} f_{ij}f_{ji}\right)$$

$$\cong \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int d^3q \left[\prod_{i<j} (1 \pm f_{ij}f_{ji})\right]$$

Este pasaje vale si $f_{ij}f_{ji}$ es pequeño.

$$\prod_{i<j} (1 \pm f_{ij}f_{ji}) = e^{\log \prod_{i<j} (1 \pm f_{ij}f_{ji})} = e^{\sum_{i<j} \log(1 \pm f_{ij}f_{ji})} =$$

$$e^{-\beta \sum_{i<j} kT \log(1 \pm f_{ij}f_{ji})} = e^{-\beta \sum_{i<j} V_{ij}^{\pm}}$$

donde

$$V_{ij}^{\pm} = -kT \log \left(1 \pm e^{-\frac{\pi}{\lambda^2}|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|^2} e^{-\frac{\pi}{\lambda^2}|\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i|^2}\right) = -kT \log \left(1 \pm e^{-2\frac{\pi}{\lambda^2}|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|^2}\right)$$

Con $|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j| \rightarrow 0$ es

$$V_{ij}^{\pm} = -kT \log(1 \pm 1) = \begin{cases} -kT \log(2) & \text{bosones} \\ -kT \log(o^+) & \text{fermiones} \end{cases}$$

DIBUJO

El potencial efectivo βV_{ij} luce como la Figura

Límite clásico \rightarrow no permutación

Cuando hay overlap de las funciones de onda de las partículas hay que realizar las permutaciones correspondientes.

La simetría (por la indistinguibilidad que hace necesaria la permutación) lleva a términos efectivos de interacción repulsivos (FD) o a atractivos (BE).

4.2.2 Otra cosa suelta –reubicar–

El parámetro de comportamiento siempre es

$$\frac{\lambda^3}{v} = \frac{h^3/(2\pi mkT)^{3/2}}{V/N}$$

donde la longitud de onda térmica $\lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ es una medida que da idea de la dispersión de la partícula de masa m y temperatura T considerada como onda. El volumen específico $v = V/N$ es el volumen promedio ocupado por una partícula. Luego, λ^3 es una especie de volumen de la partícula considerada como onda. Si

$$\lambda^3 > v \quad \text{Fenómenos de interferencia cuántica}$$

$$\lambda^3 < v \quad \text{No hay fenómenos de interferencia cuántica}$$

GRAFIQUETES

λ es una característica del sistema de partículas (m, T)

$\frac{\lambda^3}{v} \gg 1$ Altamente cuántico alta N/V baja T	$\frac{\lambda^3}{v} \ll 1$ Altamente clásico baja N/V alta T
---	--

Para Bose el análisis parte de

$$e^{-\beta(e-\mu)} < 1 \quad \rightarrow \quad \mu < e \rightarrow \mu < 0$$

para toda e del sistema, lo cual hará que

$$0 < z < 1$$

y

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z}$$

gas ideal $e_0 = 0$, todas con
 $p = 0$

Como z es a lo sumo 1, entonces $g_{3/2}(z)$ está acotada y $g_{3/2}(1) = 2.612$

$$\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(z) + \frac{\lambda^3}{V} \left(\frac{z}{1-z} \right)$$

Cuando $z = 1$, $g_{3/2}$ ya no puede crecer más; si sube N el remanente $(N - N_e)$ va al estado $e_0 = 0$

$$\frac{\lambda^3}{v} (N_e + N_0) = \underbrace{g_{3/2}(z)}_{\lambda^3/VN_e} + \frac{\lambda^3}{V} N_0$$

Definimos T_c, v_c a partir de $\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(1)$

Si $T < T_c$ o $v < v_c$ se tiene

$$\frac{\lambda^3}{v} > g_{3/2}(1) \Rightarrow \frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(1) + \frac{\lambda^3}{V} N_0$$

Entonces tendremos

$$z = 1 \Rightarrow \mu(T_c) = 0 \Rightarrow T = T_c \Rightarrow \frac{\lambda^3}{v} = 2.612$$

$$T < T_c \Rightarrow \mu(T) = 0 \Rightarrow z = 1 \Rightarrow \frac{\lambda^3}{v} > 2.612$$

$$T > T_c \Rightarrow \mu(T) < 0 \Rightarrow z < 1 \Rightarrow \frac{\lambda^3}{v} < 2.612$$

$$T \gg T_c \Rightarrow \mu(T) \ll 0 \Rightarrow z \ll 1 \Rightarrow \frac{\lambda^3}{v} \ll 1$$

El $\mu(T)$ luego del condensado ($T < T_c$) se hace cero con lo cual $z = 1$ para todo el intervalo.

Una vez que se tiene el condensado

GRAFICO

4.2.3 Cuánticos 6

comentario estadísticas

modelado de un metal

red de átomos \rightarrow gas de fonones $\rightarrow c_v$ fonones

Modelos de Debye \rightarrow distribución de ω Einstein $\rightarrow \omega = \omega_E$

Modelado de un metal (gas de electrones) $\rightarrow c_v$ electrónico

Emisión termoiónica

Tema pequeñas oscilaciones (leer mi resumen) ver tema de ondas de sonido en sólidos.

4.3 Sistemas de partículas indistinguibles y no interactuantes

- no interacción
- indistinguibilidad (partículas idénticas)

$$\hat{H} = \sum_i^N H_i(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$$

$$\hat{H}\Psi_E = E\Psi_E \quad \text{donde}$$

$$\Psi_E = \prod_{i=1}^N u_{e_i}(q_i) \quad \text{y } u_{e_i}(q_i)$$

siendo esta última la solución de una única partícula en el nivel e_i y donde e_i es el nivel energético de la partícula 'i'.

El sistema cuántico se describe mediante números de ocupación

$$E = \sum_{j=1}^L e_j n_j \quad N = \sum_{j=1}^L n_j$$

siendo n_j el número de partículas en el nivel de energía e_j

$$\Psi_E = \prod_{i=1}^{n_1} u_{e_1}(q_i) \cdot \prod_{i=n_1+1}^{n_1+n_2} u_{e_2}(q_i) \cdot \dots$$

Permutando coordenadas $(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) \rightarrow (P\mathbf{q}_1, P\mathbf{q}_2, \dots, P\mathbf{q}_N)$ llevo a

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\dots} = N! \prod_{i=1}^N \frac{1}{n_i!}$$

diferentes estados. Cada vez que permuto dos partículas en diferentes niveles energéticos cuento un estado extra.

Podemos construir una función de onda cuántica correcta (que no se altere por permutaciones) si respetamos

$$|P\Psi|^2 = |\Psi|^2 \quad \text{dos casos}$$

$$P\Psi = \Psi \quad P\Psi = \begin{cases} +\Psi & \text{número par de permutaciones} \\ -\Psi & \text{número impar de permutaciones} \end{cases}$$

simétrica

$$\Psi = \sum_P P\Psi$$

antisimétrica

$$\Psi = \sum_P \delta_P P\Psi, \delta_P = \pm 1$$

Faltaría el coeficiente de normalización

La antisimetría puede escribirse como determinante de Slater. Además, una función antisimétrica Ψ será nula al sumar en 'P' si existe más de una partícula en un mismo nivel energético. Esto equivale a tener dos filas iguales en el determinante de Slater. Vemos que el hecho de forzar la simetría de intercambio ha llevado al PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN.

BOSE-EINSTEIN (spin entero)	$n_i = 0, 1, 2, \dots, N$	Cualquier ocupación es válida
FERMI-DIRAC (spin semientero)	$n_i = 0, 1$	Sólo puede haber a lo sumo una partícula por nivel

La exclusión es $\sum_i^L n_i^2 = N$

Entonces, dado un conjunto $\{n_i\}$ de números de ocupación tendré

- 1 estado bosónico : $\Psi_S = \sum_P P\Psi_{\text{Boltz}}$
- 1 estado fermiónico : $\Psi_A = \sum_P \delta_P P\Psi_{\text{Boltz}}$ (si $N \leq \sum_i n_i^2$)
- $\frac{N!}{\prod_i n_i!}$ estados de Boltzmann $\Psi_{\text{Boltz}} = \prod_{i=1}^N u_i(\vec{q}_i)$

4.3.1 Gas ideal cuántico

Consideramos N partículas no interactuantes indistinguibles ocupando un volumen V y con energía E Un estado es un conjunto $\{n_i^\nu\}$ donde 'i' es nivel energético

$$E_\nu = \sum_i e_i n_i^\nu \qquad N_\nu = \sum_i n_i^\nu \qquad (3.1)$$

En el microcanónico $E_\nu = E$ y $N_\nu = N$ para todo estado ν . Pensamos en cierta estructura fina de niveles

donde g_i es el número de subniveles energéticos en la celda 'i' y n_i es el correspondiente número de partículas en la celda 'i'.

DIBUJO
Luego

$$\Gamma = \sum_{\{n_i\}}' W(\{n_i\}) = \sum_{\{n_i\}}' \prod_i^L \omega_i$$

tendremos

- bosones $\omega_i = \frac{(g_i-1+n_i)!}{(g_i-1)!n_i!}$
- fermiones $\omega_i = \frac{(g_i-n_i+n_i)!}{(g_i-n_i)!n_i!} = \frac{g_i!}{(g_i-n_i)!n_i!}$
- boltzmanniones $\omega_i = g_i^{n_i}$ y hay que multiplicar por el factor $N!/\prod n_i!$

donde ω_i es el número de maneras de tener n_i en g_i subniveles.

Para el caso de Boltzmann debemos multiplicar por el factor de buen conteo,

Permutaciones de partículas y paredes (bosones). Permutaciones de partículas y huecos
 $g_i \geq n_i$.

$$\Gamma = \frac{1}{N!} \sum'_{\{n_i\}} \prod_i^L \frac{N!}{\prod (n_i)!} (g_i)^{n_i} = \sum_{\{n_i\}} \prod_i^L \frac{(g_i)^{n_i}}{(n_i)!}$$

La entropía S es

$$S = k \log \sum'_{\{n_i\}} W(\{n_i\}) \approx k \log W(\bar{n}_i)$$

donde se supone que el conjunto $\{\bar{n}_i\}$ domina la \sum' . Buscaremos ese conjunto extremando S sujeto a las condiciones (3.1).

$$\delta(k \log W(\{n_i\})) + \alpha \delta N + \beta \delta E = 0$$

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{e^{-\beta\mu} e^{\beta e_i} - 1} \text{ Bose}$$

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{e^{-\beta\mu} e^{\beta e_i} + 1} \text{ Fermi}$$

$$\bar{n}_i = g_i e^{\beta\mu} e^{\beta e_i} \text{ Boltzmann}$$

Los coeficientes son para las dimensiones. Luego se ve que $\alpha = -\mu/kT$ $\beta = 1/kT$ $z \equiv e^{\beta\mu}$

Esto da el número de partículas por celda energética ' e_i ' pero interesará por nivel ' g_i '. Entonces dividiremos sobre ' g_i ' y cambiamos el índice

$$n_j = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta e_j} + a} \quad a = \begin{cases} 1 \text{ Bose} \\ -1 \text{ Fermi} \\ 0 \text{ Boltzmann} \end{cases}$$

La identificación de los coeficientes puede hacerse desde

$$U = TS - pV + \mu N \quad TS = U + pV - \mu N$$

$$\frac{S}{k} = \frac{E}{kT} + \frac{pV}{kT} - \frac{\mu}{kT} N \quad (S = S(E, V, N))$$

$$\frac{S}{k} = \frac{1}{kT} \sum_i n_i e_i + \frac{pV}{kT} - \frac{\mu}{kT} \sum_i n_i \quad (3.2)$$

La idea es escribir S/k en (3.2) de modo que queden explícitas las \sum que definen N y E . Para Bose es

$$\frac{S}{k} = \sum_i n_i \log \left(1 + \frac{g_i}{n_i} \right) + g_i \log \left(1 + \frac{n_i}{g_i} \right)$$

$$n_i \log(n_i + g_i) - n_i \log(n_i) = n_i \log(n_i e^A e^{Be_i}) - n_i \log(n_i)$$

$$\sum_i n_i (A + Be_i) + g_i$$

$$\frac{S}{k} = A \sum_i n_i + B \sum_i e_i n_i + \sum_i g_i \log \left(1 + \frac{n_i}{g_i} \right)$$

$$A = -\frac{\mu}{kT} \quad B = \frac{1}{kT}$$

4.3.2 Microcanónico cuántico (gas ideal) de Boltzmann

Se puede hacer la cuenta explícitamente.

$$\frac{S}{k} = \log \left(\prod_i \right) = \sum_i n_i \log(g_i) - \log n_i!$$

$$\frac{S}{k} \approx \sum_i n_i \log \left(\frac{g_i}{n_i} \right) + n_i = \sum_i n_i (\log(g_i/n_i) + 1)$$

$$N = \sum_i g_i z e^{-\beta e_i} = \sum_j z e^{-\beta e_j} = \frac{1}{h^3} \int d^3 p z e^{-\beta p^2/2m} \int d^3 q = \frac{zV}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} = \frac{zV}{\lambda^3}$$

donde hemos preparado el paso al continuo

En Boltzmann es

$$N = \frac{zV}{\lambda^3} \quad \rightarrow \quad z = \frac{\lambda^3}{v} \ll 1$$

$$E = \frac{3}{2} N kT \quad \frac{S}{k} = \beta E - N \log(z) + N$$

4.4 Cuánticos II

- Gas ideal en el gran canónico, entonces el cálculo de Q_N previamente
- Gas ideal (Boltzmann) en el canónico \rightarrow multinomial

$$Q_N = \frac{1}{N!} \sum'_{n_1} \sum'_{n_2} \dots \sum'_{n_i} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} e^{-\beta \sum_i n_i e_i}$$

$$Q_N = \frac{1}{N!} \sum'_{n_1} \sum'_{n_2} \dots \sum'_{n_i} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \prod_i^L e^{-\beta n_i e_i}$$

$$Q_N = \frac{1}{N!} (e^{-\beta e_1} + e^{-\beta e_2} + \dots)^N = \frac{1}{N!} \left(\sum_i e^{-\beta e_i} \right)^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N$$

$$\log(Q_N) = N \log(V/\lambda^3) - N \log N + 1$$

$$\frac{1}{N} \approx \log \left(\frac{v}{\lambda^3} \right)$$

$$\boxed{\log Q_N = N \left[\log \left(\frac{v}{\lambda^3} \right) + 1 \right]}$$

- Gas ideal (Fermi y Bose) en el canónico \rightarrow *hard* \rightarrow paso al gran canónico.

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T)$$

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \sum'_{n_1} \sum'_{n_2} \dots \sum'_{n_i} e^{-\beta \sum_i n_i e_i}$$

y con un *magic pass*

$$\Xi = \sum_{n_1}^{\infty} \sum_{n_2}^{\infty} \dots \sum_{n_i}^{\infty} e^{\beta \mu \sum_i n_i} e^{-\beta \sum_i n_i e_i} = \sum_{n_1}^{\infty} \sum_{n_2}^{\infty} \dots \sum_{n_i}^{\infty} \prod_i e^{\beta(\mu - e_i)n_i}$$

$$\Xi = \prod_i^L \left(\sum_{n_i=0}^{\infty} e^{\beta(\mu - e_i)n_i} \right)$$

Para Boltzmann el gran canónico será

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{\lambda^3} \right)^N$$

$$\Xi(z, V, T) = \begin{cases} \prod_i \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - e_i)}} & \text{Bose} \\ \prod_i (1 + e^{\beta(\mu - e_i)}) & \text{Fermi} \\ e^{zV/\lambda^3} & \text{Boltzmann} \end{cases}$$

$$\log \Xi(z, V, T) = \frac{pV}{kT} = \begin{cases} \sum_i -\log(1 - e^{\beta(\mu - e_i)}) & \text{Bose} \\ \sum_i \log(1 + e^{\beta(\mu - e_i)}) & \text{Fermi} \\ \frac{zV}{\lambda^3} = z \sum_i^L e^{-\beta e_i} & \text{Boltzmann} \end{cases}$$

El número de partículas sale desde

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} (\log \Xi(z, V, T))$$

$$\langle N \rangle = \begin{cases} z \sum_i -\frac{1}{1 - z e^{-\beta e_i}} (-e^{-\beta e_i}) = \sum_i \frac{1}{z^{-1} e^{\beta e_i} - 1} & \text{Bose} \\ z \sum_i \frac{1}{1 + z e^{-\beta e_i}} (e^{-\beta e_i}) = \sum_i \frac{1}{z^{-1} e^{\beta e_i} + 1} & \text{Fermi} \\ \frac{zV}{\lambda^3} & \text{Boltzmann} \end{cases}$$

$$\langle n_j \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta e_j} (\log \Xi(z, V, T))$$

$$\langle n_j \rangle = \begin{cases} -\frac{1}{1 - z e^{-\beta e_i}} (-z e^{-\beta e_i}) (-1) = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta e_i} - 1} & \text{Bose} \\ \frac{-1}{1 + z e^{-\beta e_i}} (z e^{-\beta e_i}) (-1) = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta e_i} + 1} & \text{Fermi} \\ z e^{-\beta e_j} & \text{Boltzmann} \end{cases}$$

4.4.1 Funciones termodinámicas

Todo comienza desde la función de partición

Fermi		Bose
$\Xi = \prod_i (1 + e^{-\beta(e_i - \mu)})$		$\Xi = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(e_i - \mu)}}$
$\beta pV = \sum_i \log(1 + e^{-\beta(e_i - \mu)})$		$\beta pV = \sum_i -\log(1 - e^{-\beta(e_i - \mu)})$

En gas ideal es, en cartesianas,

$$e = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m$$

o en esféricas

$$e = \frac{p^2}{2m}$$

Un gas ideal cuántico generalizará al gas ideal clásico y para valores determinados de los parámetros (T, V grandes) debería devolver el resultado clásico.

$$\langle N \rangle = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} + 1} \quad \left| \quad \langle N \rangle = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} - 1} \right.$$

El paso al continuo y la integración por partes luego del reemplazo

$$\beta e = \frac{\beta p^2}{2m} = \frac{p^2}{2mkT} \cong x$$

llevará a

$$\begin{aligned} \beta p &= \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z) & \left| & \quad \beta p = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \\ \frac{\langle N \rangle}{V} &= \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z) & \left| & \quad \frac{\langle N \rangle}{V} - \frac{N_0}{V} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \end{aligned}$$

Así queda todo en función de

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x + 1} dx \quad \text{y} \quad g_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x - 1} dx$$

$$\frac{\lambda^3}{v} = f_{3/2}(z) \quad \left| \quad \frac{\lambda^3}{v} (N - n_0) = g_{3/2}(z) \right.$$

Pero tenemos expresiones en términos de z

$$f_\nu(z) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1} z^j}{j^\nu} \quad \left| \quad g_\nu(z) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^j}{j^\nu} \right.$$

$n_0 = \frac{1}{z^{-1}-1} = \frac{z}{1-z}$ se va a ∞
con $z \rightarrow 1$ que es $\mu \rightarrow 0$.

$N - n_0$ es la población en los estados excitados.

Podemos escribir

$$\frac{\lambda^3}{v} = z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} - \dots \quad \left| \quad \frac{\lambda^3}{v}(N - n_0) = z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} - \dots \right.$$

con lo cual con $z \ll 1$ nos podemos quedar con los primeros términos. Asimismo $n_0 \ll N$.

$$\begin{aligned} \beta p &= \frac{z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots}{v(z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots)} & \beta p &= \frac{z + \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots}{v(z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots)} \\ \frac{pV}{NkT} &\cong 1 + \frac{\lambda^3}{v2^{5/2}} & \frac{pV}{NkT} &\cong 1 - \frac{\lambda^3}{v2^{5/2}} \end{aligned}$$

Así vemos la corrección positiva (negativa) de origen cuántico. La presión en el caso de Fermi es mayor (por exclusión) que la ideal; en cambio en Bose es mayor (condensación). El gas de Boltzmann tendrá como solución

$$\frac{\lambda^3}{v} = z$$

clásicamente

$$\underbrace{\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}}}_{\text{chico}} \underbrace{\frac{N}{V}}_{\text{chico}} = z = e^{\mu/kT}$$

y además como

$$e^{\frac{\mu}{kT}} \ll 1 \quad \frac{\mu}{kT} \ll 0$$

y entonces

$$|\mu| \gg 1, \mu < 0$$

pero $\mu \equiv \partial U / \partial N$ con lo cual decimos que clásicamente al aumentar un δN tenemos un decrecimiento de la energía δU muy grande (con $\delta V = \delta S = 0$).

Anoté investigar este asunto.

Hemos pedido que $e^{\beta(\mu - e_i)} < 1$ para Bose de modo que

$$\beta(\mu - e_i) < 0 \quad \mu < e_i \forall i$$

es el requerimiento para Bose y si e_i es el ground entonces $\mu < 0$. Si se da que $\mu \rightarrow 0^-$ con $e_i = 0$ entonces $\langle n_0 \rangle \rightarrow \infty$.

Para Fermi no hay requerimientos pero

$$0 \leq \langle n_0 \rangle \leq 1$$

4.4.2 Ecuaciones de estado para los gases ideales

Hay que pasar al continuo

$$\frac{pV}{kT} = \log [\Xi(z, V, T)] \quad \langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \{ \log [\Xi(z, V, T)] \}$$

$$x = \beta e = p^2 / 2mkT$$

En el caso de Fermi,

$$\begin{aligned} \frac{pV}{kT} &= \frac{V}{\lambda^3} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{z^{-1} e^x + 1} = \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \\ \frac{\langle N \rangle}{V} &= \frac{1}{\lambda^3} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{z^{-1} e^x + 1} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \\ f_\nu(z) &= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1} e^x + 1} = \sum_{j=1}^\infty (-1)^{j+1} \frac{z^j}{j^\nu} \end{aligned}$$

y en el caso de Bose

No pasamos al continuo el estado fundamental porque puede diverger

$$\begin{aligned} \frac{pV}{kT} &= \frac{V}{\lambda^3} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{z^{-1} e^x - 1} - \log(1 - z) = \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \log(1 - z) \\ \frac{\langle N \rangle}{V} &= \frac{1}{\lambda^3} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{z^{-1} e^x - 1} + \frac{1}{V} \left(\frac{1}{z^{-1} - 1} \right) = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{\langle n_0 \rangle}{V} \\ g_\nu(z) &= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1} e^x - 1} = \sum_{j=1}^\infty \frac{z^j}{j^\nu} \end{aligned}$$

La energía siempre resulta valer

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} pV$$

valor que es universal y no depende por lo tanto de la ecuación de estado.

El límite clásico es cuando

$$z^{-1} e^{\beta e_i} \gg 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{e^{\beta e_i}}{z} \gg 1$$

y como $e_i > 0$ se da $e^{e_i/kT} > 1$

$$z \ll 1 \quad e^{\beta\mu} \ll 1 \quad \beta\mu \ll 0 \quad \frac{\mu}{kT} \ll 0$$

$$\mu < 0 \quad \text{y } |\mu| \rightarrow \infty$$

pues $kT \propto 10^{-19}$ Joules (a 10000 °K). El límite clásico se da con T altas, $\mu \rightarrow -\infty$ y por ello $z \lll 1$.

DIBUJOS

Sea un sistema ideal de bosones $\mu < 0$ $0 \leq e$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} e^{\beta e} - 1}$$

se tiene que para $e = 0$ y $\beta\mu = -1$ es $\langle n \rangle = 0.582$ y para $e = 0$ y $\beta\mu = -0.5$ es $\langle n \rangle = 1.541$

Vemos entonces que el condensado de Bose debe producirse con $\mu \rightarrow 0^-$.

Capítulo 5

Gas de Fermi

DIBUJOS

$$\langle n_e \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta e} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\mu - e)} + 1}$$

Si $\mu < 0$ como $e > 0$ siempre, ni aún en el estado de más baja energía se llega a ocupar el nivel (restan muchos niveles vacíos).

Sea que $T \rightarrow \infty$ entonces $\beta \rightarrow 0$ y se sigue que

$$e^{\beta(e-\mu)} \rightarrow \infty e > \mu$$

$$e^{\beta(e-\mu)} \rightarrow 0 e < \mu$$

$$e^{\beta(e-\mu)} \rightarrow 1 e = \mu$$

Luego, con $T = 0$ es Fermi un escalón. El valor de μ que determina el último estado ocupado se llama e_F

DIBUJO

$$f_{3/2}(z) = \frac{\lambda^3}{v} = \int_0^{\xi=\beta\mu} \frac{x^{1/2}}{\Gamma(3/2)3/2} dx = \frac{4}{3} \frac{1}{\pi^{1/2}} (\beta\mu)^{3/2} = \frac{4}{3} \frac{1}{\pi^{1/2}} (\beta e_F)^{3/2}$$

5.1 Análisis del gas ideal de Fermi

La primera aproximación consiste en

- Caso no degenerado : $\frac{\lambda^3}{v} \ll 1$ que lleva a T alta y v alto por ende N/V chico.

$$z \ll 1 \quad f_\nu(z) \approx z \quad \frac{\lambda^3}{v} \approx z$$

Si vale la condición entonces

$$\frac{\lambda^3}{v} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+1} z^l}{l^{3/2}} \ll 1 \quad z \ll 1$$

$$\beta p V \approx 1 + \frac{\lambda^3}{v 2^{5/2}} \quad U = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} \left(1 + \frac{\lambda^3}{v 2^{5/2}} \right)$$

- $\frac{\lambda^3}{v} < 1$ entonces $z < 1$ y hay que expandir el virial,

$$\beta p V = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} a_l \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1}$$

que igualando coeficientes se hace (i ?)

λ^3/v a orden 1 hay efectos cuánticos

$$f_{5/2}(z) = f_{3/2}(z) \cdot \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} a_l \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1}$$

- $\frac{\lambda^3}{v} \approx 1$ Cálculo numérico
- Caso altamente degenerado : $\frac{\lambda^3}{v} \gg 1$ se tiene $z \gg 1$ Se puede expandir $f_{\nu}(z)$ en función de $(\log)^{-1}$ mediante lema de Sommerfeld

$z \gg 1$ entonces $\log z \gg 1$
 $(\log z)^{-1} \ll 1$ $\log z = \beta \mu$

$$f_{5/2}(z) = \frac{8}{15\pi^{1/2}} (\log z)^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} (\log z)^{-2} + \dots \right]$$

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{3\pi^{1/2}} (\log z)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\log z)^{-2} + \dots \right]$$

y entonces

$$\frac{\lambda^3}{v} = \frac{4}{3\pi^{1/2}} (\log z)^{3/2} \quad \text{a orden 0}$$

$$\frac{h^3}{(2\pi m k T)^{3/2}} \frac{N}{V} \frac{3\pi^{1/2}}{4} (kT)^{3/2} = \mu^{3/2}$$

$$\frac{h^3}{\pi} \frac{N}{V} \frac{3}{(2m)^{3/2} 4} = \mu^{3/2} = e_F^{3/2}$$

$$\frac{\lambda^3}{v} \frac{3\pi^{1/2}}{4} (kT)^{3/2} = \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\log z)^{-2} + \dots \right]$$

$$\frac{h^3}{\pi} \frac{N}{V} \frac{3}{(2m)^{3/2} 4} = e_F^{3/2} \approx \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\log z)^{-2} \right]$$

$$e_F \approx \mu \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^{-2} \right]^{2/3} \approx \mu \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]$$

Anoté investigar este pasaje.

$$e_F \approx \mu \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{e_F} \right)^2 \right]$$

y consideramos

$$\frac{1}{\mu^2} \approx \frac{1}{e_F^2}$$

pués μ es muy grande.

$$\beta p v = \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \approx \frac{2\beta\mu}{5} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right] \left[1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]$$

Hasta orden dos en T resulta

$$p v \approx \frac{2\mu}{5} \left[1 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right] = \frac{2e_F}{5} \left[1 - \frac{\pi}{12} \left(\frac{kT}{e_F} \right)^2 \right] \left[1 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{e_F} \right)^2 \right]$$

$$p v \approx \frac{2e_F}{5} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{e_F} \right)^2 \right]$$

$$U = \frac{3}{2} p v \approx \frac{3}{5} N e_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{e_F} \right)^2 \right]$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \approx \frac{N \pi^2 k^2 T}{2 e_F} \quad C_V \propto T$$

$$C_V \approx \frac{\pi^2}{2} N k \left(\frac{T}{T_F} \right)$$

DIBUJO T_F siempre estará en general en la zona clásica donde no vale la aproximación degenerada.

Calor específico Fermi (i ?)

- Caso totalmente degenerado : $\frac{\lambda^3}{v} \rightarrow \infty \quad (T \rightarrow 0) \quad z \rightarrow \infty$

La distribución de estados es escalón,

$$\langle N \rangle = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} p^2 \left(\frac{1}{z^{-1} e^{\beta p^2/2m} + 1} \right) dp$$

$$z = e^{\beta\mu} \mathbf{y}$$

$$z(T \rightarrow 0) = e^{\beta e_F} \rightarrow \infty$$

$$\langle N \rangle = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} p^2 dp$$

Notemos que

$$pV = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} p^2 kT \log(1 + e^{-1/kT(p^2/2m - \mu_0)}) dp$$

tiene un comportamiento no trivial con $T \rightarrow 0$. Si $kT \rightarrow 0$ entonces si $e > \mu_0$ el $\log \rightarrow 0$ y si $e < \mu_0$ el $\log \rightarrow \infty$. Parecería que con $T \rightarrow 0$ es

$$pV = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} p^2 \left(\frac{p^2}{2m} - \mu_0 \right) dp$$

y haciendo el cambio de variables de acuerdo a $p^2/2m = e$, que lleva a $pdp = mde$, se tiene

$$pV = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{e_F} \sqrt{2em}^{3/2} (e - \mu_0) de$$

$$pV = \frac{4\pi V}{h^3} 2^{1/2} m^{3/2} \left(\frac{e_F^{5/2}}{5/2} - \mu_0 \frac{e_F^{5/2}}{3/2} \right) = \frac{4\pi V}{h^3} 2^{1/2} m^{3/2} e_F^{5/2} \frac{4}{15}$$

$$U = \frac{3}{2} pV = \frac{4\pi V}{h^3} 2^{1/2} m^{3/2} e_F^{5/2} \frac{2}{5}$$

$$p = \frac{2}{5} e_F \frac{\langle N \rangle}{V} \quad U = \frac{3}{5} e_F \langle N \rangle$$

A $T = 0$ tenemos presión y energía no nulas; las partículas no se acomodan todas en un único nivel energético (exclusión de Pauli).

Para $T \approx 0$ (T bajas) el escalón en estados apenas se desdibuja

DIBUJO.

5.2 Cuánticos III –reubicar–

5.2.1 Los números de ocupación

DIBUJO

Se ve que para Bose $\mu < 0$ siempre pero $\langle n \rangle \rightarrow \infty$ si $\mu \rightarrow 0^+$. El gráfico es para T alta. Con T bajas todo tiende a suceder más pegado al eje $\beta(e - \mu) = 0$

Teniendo el límite sale la cuenta

5.2.2 Comportamiento de $f_{3/2}(z)$

$$f_{3/2}(z) = \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \frac{z^j}{j^{3/2}} \approx z - \frac{z^2}{2^{3/2}} \quad z \text{ chico}$$

$$f_{3/2}(z) = \frac{1}{\Gamma(3/2)} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{z^{-1} e^x + 1} dx \approx \frac{1}{\Gamma(3/2)} \int_0^{\log z = \beta\mu} x^{1/2} dx$$

Notemos que con $\beta\mu$ grande el integrando es 1 o 0 (DIBUJO); en realidad es un escalón en el límite en que $\xi \equiv \beta\mu \rightarrow \infty$

Definimos $\log z \equiv \xi$ para no especular con temperaturas.

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log z)^{3/2} \quad z \text{ muy alto}$$

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left[(\log z)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (\log z)^{-1/2} + \dots \right]$$

El valor λ^3/v determina relación entre T, V, N que son los parámetros macroscópicos que uno fija.

5.2.3 Casos

- Comportamiento clásico: $\frac{\lambda^3}{v} \ll 1$ Altas T y bajas $n \equiv \frac{N}{V}$

$$\frac{\lambda^3}{v} = f_{3/2}(z) \approx z - \frac{z^2}{2^{3/2}}$$

y por inversión de la serie

$$z = \frac{\lambda^3}{v} + \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^2 2^{-3/2}$$

y entonces si $\frac{\lambda^3}{v} \ll 1$ se tiene que $z \ll 1$

Sabemos que en Boltzmann es $\frac{\lambda^3}{v} = z$

$$\frac{pv}{kT} = \frac{v}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \quad \frac{\lambda^3}{v} = f_{3/2}(z)$$

$$\frac{pv}{kT} = \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \approx \frac{z - z^2/2^{5/2}}{z - z^2/2^{3/2}} \approx 1 + \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)$$

siendo el último término una corrección cuántica.

- Comportamiento cuántico : $\frac{\lambda^3}{v} \gg 1$ Bajas T y altas $n \equiv \frac{N}{V}$
A $T = 0$ determinamos la e_F como (con el límite de $T \rightarrow 0$)

$$\frac{\lambda^3}{v} = \frac{1}{\Gamma(3/2)} \int_0^{\log z = \beta\mu} x^{1/2} dx = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log z)^{3/2}$$

$$\left(\frac{3\lambda^3 \sqrt{\pi}}{4v} \right)^{2/3} = \left(\frac{3h^3 \sqrt{\pi}}{4(2\pi m k T)^{3/2} v} \right)^{2/3} = \log z = \beta e_F$$

$$\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi v} \right)^{2/3} = e_F = \frac{\hbar}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{v} \right)^{2/3}$$

A $T = 0$ la ocupación por nivel es un escalón ($e_F = \mu(T = 0)$)

$$\langle n_e \rangle = \begin{cases} 1 & e < e_F \\ 0 & e > e_F \end{cases}$$

5.2.4 Funciones termodinámicas con T baja y n alta

Usamos Sommerfeld

$$\frac{\lambda^3}{v} = f_{3/2}(z) \quad \mu = e_F$$

orden 1

$$\frac{\lambda^3}{v} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log z)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\log z)^{-2} \right]$$

$$\frac{\lambda^3}{v} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\log z)^{-2} \right]^{-1} \approx (\log z)^{3/2}$$

$$e_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right) \approx \mu(T) \text{ cumple } \mu(T = 0) = e_F$$

Puede verse que con $\frac{\lambda^3}{v} \gg 1$ (T baja y n alta) es

$$C_V \approx \frac{N\pi^2 k^2 T}{2e_F}$$

DIBUJO

Aún a $T = 0$ hay presión no nula pero $S \rightarrow 0$ con $T \rightarrow 0$ respetando la tercera ley. Existe una relación de recurrencia

$$z \frac{\partial}{\partial z} f_\nu(z) = z \frac{\partial}{\partial z} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} \frac{z^l}{l^\nu} = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} \frac{l z^{l-1} z}{l^\nu} = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} \frac{z^l}{l^{\nu-1}} = f_{\nu-1}(z)$$

$$f_\nu(z) = \int \frac{1}{z} f_{\nu-1}(z) dz$$

$$f_{3/2}(z) \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log z)^{5/2}$$

entonces

$$f_{5/2}(z) = \int dz \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{(\log z)^{3/2}}{z} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int dz \frac{2}{5} \frac{\partial}{\partial z} (\log z)^{5/2} = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\log z)^{5/2}$$

Usamos

$$d(\log z)^n = n(\log z)^{n-1}/z$$

5.2.5 Sobre la aproximación de gas de Fermi para el núcleo

En lo que sigue una deducción más detallada del cálculo. Considero una caja de lados L

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n} \quad \hbar \mathbf{k} = \mathbf{p} = \frac{h}{L} \mathbf{n}$$

Tomo en el origen de coordenadas $n_i = \pm 1, \pm 2, \dots$ y así voy de $-L/2$ a $L/2 <$.

$$E = \frac{(\hbar |\mathbf{k}|)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{m} \frac{2\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

Quiero saber qué densidad de estados energéticos tengo. Para ello, en esféricas

$$E = \frac{\hbar^2}{m} \frac{2\pi^2}{L^2} r^2$$

donde r vive en la esfera (no es necesario tomar el octante y dividir sobre 8)

$$g(E)dE = N(r)dr = 4\pi r^2 dr$$

siendo $g(E)dE$ el número de puntos entre E y $E + dE$,

$$dE = \frac{(\hbar\pi)^2}{L^2 m} 4r dr$$

$$g(E)dE = \frac{L^3 m^{3/2} E^{1/2}}{\hbar^3 \pi^2 \sqrt{2}} dE$$

$$N = g \int_0^{e_F} g(E)dE = \sqrt{2} \frac{V m^{3/2}}{\hbar^3 \pi^2} \int_0^{e_F} e^{1/2} dE$$

$$N = \frac{V m^{3/2}}{\hbar^3 \pi^2} \frac{2^{3/2}}{3} e_F^{3/2}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{m^{3/2}}{\hbar^3 \pi^2} \frac{2^{3/2}}{3} e_F^{3/2}$$

y entonces deducimos de aquí que

$$e_F = \frac{\hbar}{2m} \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{2/3}$$

que coincide con la expresión para e_F con degeneración $g = 2$

¿Y estas cuentas sueltas?

$$\begin{aligned} n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 &= r^2 & V &= \frac{4}{3}\pi r^3 & dV &= 4\pi r^2 dr \\ E &= \frac{(\hbar\pi)^2}{2ma^2} r^2 & dE &= \frac{(\hbar\pi)^2}{ma^2} r dr \\ N(r)dr &= \frac{\pi}{2} r^2 dr \end{aligned}$$

será lo mismo que el incremento en niveles energéticos

$$N(e)de = \frac{m^2 a^3}{\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{E}{2} \right)^{1/2} dE$$

Pensamos un conjunto de nucleones como un gas de Fermi. Claramente

Recordemos que a $T = 0$ era $pV = 2/5 N e_F$ y $U = 3/5 N e_F$

$$N = 2 \int_0^{e_F} N(e) de$$

porque tenemos la ocupación en función de la energía

$$e_F \propto \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad \text{según la definición de } e_F$$

Al aplicar este modelo (del gas de Fermi) al núcleo hacemos algunas consideraciones

$$R = a_0 A^{1/3} \quad V \propto A$$

siendo A el número de nucleones.

Para un núcleo se tienen $N=A-Z$ neutrones, siendo Z protones y A nucleones.

$$E = \frac{3}{5} N_T e_F \quad (\text{a } T = 0)$$

y tenemos un e_F de protones y de neutrones, que son

$$e_{Fp} \propto \left(\frac{Z}{A} \right)^{2/3} \quad e_{Fn} \propto \left(\frac{A-Z}{A} \right)^{2/3}$$

$$E = \frac{3}{5} \left[Z \left(\frac{Z}{V} \right)^{2/3} + (A - Z) \left(\frac{A - Z}{V} \right)^{2/3} \right] = \frac{3}{5} \left(\frac{Z^{5/3} + (A - Z)^{5/3}}{A^{2/3}} \right)$$

donde hemos supuesto ambos pozos iguales. Si los pozos no fueran iguales cambia la e_F .

Se minimiza E con $Z = N = A/2$ (simetría)

$$f_4 \propto E - E_0 = \frac{3}{5A^{2/3}} [Z^{5/3} + (A - Z)^{5/3} - 2(A/2)^{5/3}]$$

que se puede reescribir en función de $D = (N - Z)/2 = (A - 2Z)/2 = A/2 - Z$ (que será chico) y de esta manera

$$Z = \frac{A}{2} - D \quad A - Z = \frac{A}{2} + D$$

$$f_4 \propto \frac{3}{5} \left(\frac{[A/2 - D]^{5/3} + [A/2 + D]^{5/3} - 2[A/2]^{5/3}}{A^{2/3}} \right)$$

y que con un Taylor en $D \approx 0$ resulta

$$f_4 \propto \frac{(A/2 - Z)^2}{A} \propto D^2 \text{ término de simetría}$$

5.2.6 Cuánticos 3 – más material para reubicar–

Un esquema de temas: comportamiento de los números de ocupación gas de Fermi : comportamiento de $f_\nu(z)$ con $\nu = 3/2$ gas de Fermi con condiciones extremas

$$\lambda^3/v \ggg 1 \quad \lambda^3/v \lll 1$$

e_F con degeneración g funciones termodinámicas con $\lambda^3/v \ggg 1$ $S \rightarrow 0$ con $T \rightarrow 0$ Aproximación de gas de Fermi para núcleo densidad de estados $g(e)$

La expresión para $\mu(T)$ con $T \geq 0$ sale de

$$\begin{aligned} \frac{\lambda^3}{v} &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log z)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\log z)^{-2} \right] \\ (\log z)^{3/2} &= \frac{3\sqrt{\pi}h^3}{(2\pi m)^{3/2}(kT)^{3/2}4v} \frac{1}{\left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\log z)^{-2} \right]} \\ \mu &= \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4v} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi m} \left(1 + \frac{\pi^2}{8 \log^2 z} \right)^{-2/3} \end{aligned}$$

$$\mu = e_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{e_F} \right)^2 \right]$$

y con T baja podemos escribir todo en función de la e_F .

$$E = \frac{3}{5} N e_F \quad \text{con } T = 0$$

Lo importante de tener $f_{3/2}(z)$ en función de λ^3/v , desde

$$\lambda^3/v = f_{3/2}(z)$$

DIBUJO

es que vemos que z chico lleva a λ^3/v grande y consecuentemente z grande lleva a λ^3/v grande.

Luego,

clásico $z \ll 1$

$$\frac{\lambda^3}{v} \ll 1 \text{ independientemente}$$

cuántico $z \gg 1$

$$\frac{\lambda^3}{v} \gg 1 \text{ independientemente}$$

Con $T = 0$ es $\mu(T = 0) = e_F$ DIBUJO escalón

Cuántico (límite máximo) entonces

$$z \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{\lambda^3}{v} = \frac{4(\log z)^{3/2}}{3\sqrt{\pi}}$$

$$\frac{\lambda^3}{v} = \frac{4}{2\sqrt{\pi}} (\beta e_F)^{3/2} \text{ con } z = e^{\beta e_F}$$

Entonces e_F es el nivel tal que debajo de él hay N estados. En el espacio de momentos las partículas ocupan una esfera de radio p_F .

5.2.7 Estadísticas –otra cosa para reubicar–

Esta sección es un sketchi

$$\langle n \rangle_i = \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} + a} \quad \begin{cases} a = 0 & \text{MB} \\ a = -1 & \text{BE} \\ a = 1 & \text{FD} \end{cases}$$

Hay un yeite en la deducción que refiere a que abajo es lo mismo usar orden 1 que orden dos y reemplazo $(\beta\mu)^{-2}$ por $(\beta e_F)^{-2}$

DIBUJO

Graficamos $1/e^x + a$ En la zona clásica coinciden las tres y es

$$e^{\beta(e_i - \mu)} \gg 1 \forall e_i \text{ de interés}$$

$$z^{-1} e^{\beta e_i} \gg 1 \quad \beta(e_i - \mu) \gg 0$$

$$e^{\beta e_i} \gg z \quad e_i \gg \mu$$

de (2) se deduce que como e_i pueden ser ≈ 0 entonces $0 \gg \mu$ y por lo tanto $e^{\beta\mu} \equiv z \ll 1$ de (1)

$$1 \gg e^{\beta\mu} \quad 0 \gg \beta\mu$$

Clásicamente $e^{\beta\mu}$ domina sobre z

$$\mu < 0 \text{ y } |\mu| \gg 1$$

Bose $\mu < \text{todo } e$

Fermi μ sin restricción

Para $z \gg 1$ conviene definir $\xi = \log z$ y entonces

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{e^{x-\xi} + 1} dx$$

Siendo ξ grande se tendrá que

$$F = \frac{1}{e^{x-\xi} + 1} = \begin{cases} 1 & x < \xi \\ 1/2 & x = \xi \\ 0 & x > \xi \end{cases}$$

En este supuesto $\xi \gg 1$ podemos integrar

$$f_\nu(z) \approx \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty x^{\nu-1} dx$$

donde suponemos $T \gtrsim 0$ con lo cual $\beta\mu \rightarrow \infty, \xi \rightarrow \infty$ y $z^{-1} \rightarrow 0, e^{-\xi} \rightarrow 0$

$$f_\nu(z) \approx \frac{\xi^\nu}{\Gamma(\nu)\nu}$$

Con $\nu = 3/2$ resulta

$$f_{3/2}(z) \approx \frac{(\log z)^{3/2}}{\Gamma(3/2)3/2}$$

$$\frac{\lambda^3}{v} = \frac{4}{3} \frac{1}{\pi^{1/2}} (\beta\mu)^{3/2} \rightarrow \left(f_{3/2}(z) \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{\beta} = e_F$$

$$\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4v\pi} \right)^{2/3} = \mu = e_F(\mu \text{ a } T = 0)$$

La $e_F(\mu \text{ a } T = 0)$ es la energía hasta la cual se hallan ocupados los niveles energéticos. Con $T \gtrsim 0$ la ocupación es un escalón

DIBUJO

La e_F es el valor de $\mu(T = 0)$

La energía U es

$$U = \frac{3}{2} pV = \frac{3V}{2\beta\lambda^3} f_{3/2}(z) = \frac{3N}{2\beta} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}$$

Tenemos una aproximación de Sommerfeld para z grande

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log z)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\log z)^{-2} + \dots \right]$$

$$f_{5/2}(z) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\log z)^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} (\log z)^{-2} + \dots \right]$$

$$U = \frac{3N}{5\beta} (\log z) \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} (\log z)^{-2} + \dots \right] \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\log z)^{-2} + \dots \right]^{-1}$$

$$U = \frac{3\mu}{5} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} (\log z)^{-2} + \dots \right] = \frac{3\mu}{5} + \frac{15\pi^2\mu}{60} \left(\frac{1}{\beta\mu} \right)^2 + \dots$$

$$C_v \equiv \frac{\partial}{\partial T} U/N \cong \frac{\pi^2}{2} \frac{k^2 T}{\mu}$$

entonces con $T \gtrsim 0$ es $C_v \propto T$ y con $T = 0$ es

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{5} e_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\underbrace{e_F/k}_{\equiv T_F}} \right)^2 + \dots \right)$$

Para $z \approx 1$ se debe expandir en el virial

$$\frac{pV}{NkT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left(\frac{\lambda^3}{gv} \right)^{l-1} (-1)^{l-1}$$

Sabemos que

$$\frac{p}{kT} = \frac{f_{5/2}(z)}{\lambda^3}$$

y entonces con las expresiones de f_ν ,

$$\frac{pV}{NkT} = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} z^j / j^{5/2}}{\sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} z^k / k^{3/2}}$$

Debemos usar toda la serie

$$\left[\sum_{l=1}^{\infty} a_l \left(\frac{\lambda^3}{gv} \right)^{l-1} (-1)^{l-1} \right] \left[\sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} z^k / k^{3/2} \right] = \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} z^j / j^{5/2}$$

Resultan

$$\begin{cases} a_1 = 1 \\ a_2 = -0.17678 \\ a_3 = -0.00330 \end{cases}$$

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \underbrace{0.17678 \left(\frac{\lambda^3}{gv} \right)}_{\propto T^{-3/2}} - 0.00330 \left(\frac{\lambda^3}{gv} \right)^2$$

Usando

$$U = 3/2 pV$$

$$\frac{U}{N} \cong 3/2 kT \left(1 + 0.17678 \left(\frac{\lambda^3}{gv} \right) \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{U}{N} = C_v = 3/2 kT \left(1 + 0.17678 \left(\frac{\lambda^3}{gv} \right) \right) + \frac{3}{2} kT 0.17678 \frac{h^3}{gv(2\pi mk)^{3/2} 2/3 T^{5/2}}$$

y se puede despejar

$$c_v = \frac{3}{2} k \left[1 - 0.08839 \left(\frac{\lambda^3}{gv} \right) \right]$$

5.3 Estudio de un metal – título tentativo –

5.3.1 Estudio de un metal

Modelamos un metal como una red de átomos que pueden oscilar y un gas de electrones

$$(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad N \text{ átomos}$$

$$(\mathbf{x}_1^0, \dots, \mathbf{x}_N^0) \quad \text{Equilibrio fundamental}$$

PICTURE

Los desplazamientos del equilibrio serán

$$\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_i^0 = \vec{\xi}_i$$

Planteo de un potencial de pequeñas oscilaciones

$$K = \sum_i \frac{m}{2} |\vec{\xi}_i|^2 \quad \text{cinética}$$

$$V = V(\{\mathbf{x}_i^0\}) + \underbrace{\sum_i \frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}_i} \bigg|_{\mathbf{x}_i}}_{=0} (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_i^0) + \sum_{i,j} \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{x}_i \partial \mathbf{x}_j} (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_i^0)(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_j^0)$$

Es cero porque está evaluado en el mínimo.

$$V = V_0 + \sum_{i,j} \frac{1}{2} k_{ij} \vec{\xi}_i \cdot \vec{\xi}_j \quad \text{potencial}$$

siendo las constantes de fuerza k_{ij} las que controlan la interacción

$$H = V_0 + \frac{m}{2} |\vec{\xi}_i|^2 + \sum_{i,j} \frac{1}{2} k_{ij} \vec{\xi}_i \cdot \vec{\xi}_j$$

Este hamiltoniano se puede pasar a modos normales diagonalizando la matriz de fuerzas

$$H = V_0 + \frac{m}{2} \sum_i^{3N} (\dot{q}_i^2 + \omega_i^2 q_i^2)$$

y ω_i son las frecuencias de los $3N$ modos normales del sistema de N grados de libertad en 3D. En modos normales el hamiltoniano del sistema es el de $3N$ osciladores armónicos independientes (no acoplados. Puede resolverse mediante los operadores de bajada y de subida (cuántica) resultando en

$$E = \sum_i^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i$$

donde n_i es el número de fonones (ocupación) del modo normal i -ésimo.

Estos fonones, cuasipartículas, son bosones porque pueden ser

$$n_i = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

y su número total no está fijo ($\mu = 0$ pues la energía no depende del número de fonones)

$$n_i = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}$$

pues $\hbar\omega_i$ es la energía del estado i -ésimo

$$n_i = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}$$

$$E = V_0 + \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \hbar\omega_i + \sum_i^{3N} n_i \hbar\omega_i$$

La función de partición canónica será

$$Q = \sum_E e^{-\beta E} = \sum_E e^{-\beta(\frac{1}{2} \sum \hbar\omega_i + \sum n_i \hbar\omega_i)}$$

$$Q = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-\beta \sum (\hbar\omega_i/2 + n_i \hbar\omega_i)}$$

$$Q = \sum_{n_1} e^{-\beta(\hbar\omega_1/2 + n_1 \hbar\omega_1)} \sum_{n_2} e^{-\beta(\hbar\omega_2/2 + n_2 \hbar\omega_2)} \dots$$

$$Q = \prod_i^{3N} \left(\sum_{n_i=0} e^{-\beta(\hbar\omega_i/2 + n_i \hbar\omega_i)} \right) = \prod_i^{3N} \left(\sum_{n_i=0} e^{-\beta n_i \hbar\omega_i} \right) e^{-\beta \hbar\omega_i/2}$$

$$Q = \prod_i^{3N} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar\omega_i}} \right) e^{-\beta \hbar\omega_i/2} = \prod_i^{3N} \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar\omega_i} - e^{-\beta \hbar\omega_i}} \right)$$

$$\log Q = \sum_i^{3N} \log \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar\omega_i} - e^{-\beta \hbar\omega_i}} \right) = \sum_i^{3N} -\log (e^{\beta \hbar\omega_i} - e^{-\beta \hbar\omega_i})$$

$$\log Q = \sum_i^{3N} -\log \left(2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT} \right) \right)$$

Si quisiéramos pasar al continuo resultaría (con $N \rightarrow \infty$)

$$\log Q = - \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \log \left[2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar\omega_i}{2} \right) \right]$$

donde $g(\omega)$ es la densidad de estados y

$$d\omega g(\omega) = \# \text{ de modos normales con frecuencia entre } \omega \text{ y } \omega + d\omega$$

Tenemos dos métodos de cálculo de energía

$$\begin{array}{l|l}
E = \sum_i^{3N} (n_i + 1/2) \hbar \omega_i & -\frac{\partial \log Q}{\partial \beta} = \sum_i^{3N} \frac{1}{e^{\square} - e^{-\square}} (e^{\square} + e^{-\square}) \frac{\hbar \omega_i}{2} \\
\sum_i^{3N} \hbar \omega_i \left(\frac{1/2 e^{\beta \hbar \omega_i} + 1/2}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} \right) & -\frac{\partial \log Q}{\partial \beta} = \sum_i^{3N} \left(\frac{e^{\square} + e^{-\square}}{e^{\square} - e^{-\square}} \right) \frac{\hbar \omega_i}{2} \\
\sum_i^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{2} \left(\frac{e^{\beta \hbar \omega_i} + 1}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} \right) & = \sum_i^{3N} \left(\frac{e^{2\square} + 1}{e^{2\square} - 1} \right) \frac{\hbar \omega_i}{2}
\end{array}$$

Por supuesto ambas coinciden. Observemos que

$$\# \text{ de fonones} = \sum_i^{3N} n_i$$

es una cantidad que no es fija (se crean y se destruyen). Por ello podemos evaluar fácilmente el Q .

Desde E se puede evaluar el C_v

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E}{\partial T} &= \sum_i^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{2} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\cosh \square}{\sinh \square} \right) \\
C_v &= \sum_i^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{2} \left[\frac{\sinh \square}{\sinh \square} \frac{\partial \square}{\partial T} - \frac{\cosh^2 \square}{\sinh^2 \square} \frac{\partial \square}{\partial T} \right] \\
C_v &= \sum_i^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{2} \frac{\hbar \omega_i}{2k} \left(\frac{-1}{T^2} \right) \left(\frac{-1}{\sinh^2 \square} \right)
\end{aligned}$$

Tenemos el modelo de Einstein, que usa $\omega_i = \omega_E \forall i$ y entonces

$$\begin{aligned}
C_v &= 3Nk \left(\frac{\hbar \omega_E}{kT} \right)^2 \frac{1}{[e^{\hbar \omega_E/kT} - e^{-\hbar \omega_E/kT}]^2} \\
C_v &= 3Nk \left[\left(\frac{1}{t} \right)^2 \left(\frac{1}{e^{1/(2t)} - e^{-1/(2t)}} \right)^2 \right]
\end{aligned}$$

Con $T \gg 1$ es $[...] \rightarrow 1$ y $C_V = 3Nk$ (clásico). Con $T < 1$ se comporta exponencialmente.

Dibujo

$C_v \rightarrow 3Nk$ con $T \gg 1$, $C_v \rightarrow 0$ con $T \rightarrow 0$ Tiende a cero muy rápidamente

5.3.2 Modelo de Debye

Las frecuencias se distribuyen continuamente de modo que hay

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N$$

modos normales; es decir que se integra hasta una frecuencia de corte ω_D . $g(\omega)$ la extraemos de considerar frecuencias permitidas de una onda plana de sonido en un sólido de lados L .

$$\mathbf{p} = \frac{h}{L} \mathbf{n} = \frac{h}{2\pi} \mathbf{k} \quad \rightarrow \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n} \quad \delta|\mathbf{k}| = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

$$c_s = \frac{\omega}{|\mathbf{k}|} \quad \rightarrow \quad 4\pi k^2 \frac{V}{(2\pi)^3} dk = 1 \text{ esféricas}$$

$$d|\mathbf{k}| = \frac{d\omega}{c_s}$$

y será

$$\frac{V}{2\pi^2} k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega$$

$$g(\omega) d\omega = g(k) dk \quad \rightarrow \quad g(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 c^3}$$

$$\int_0^{\omega_D} \frac{V\omega^2}{2\pi^2 c^3} d\omega = \frac{V\omega_D^3}{6\pi^2 c^3} = 3N$$

$$\omega_D = c \left(\frac{18\pi^2}{v} \right)^{1/3}$$

En realidad hay que considerar los tres modos: uno longitudinal y dos transversales,

$$\int_0^{\omega_D} \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) d\omega = \frac{V\omega_D^3}{6\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) = 3N$$

$$\omega_D = \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right)^{-1/3} \left(\frac{18\pi^2}{v} \right)^{1/3}$$

$$\frac{V}{2\pi^2 c^3} = \frac{9N}{\omega_D^3} \quad \rightarrow \quad g(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2$$

Había unas cuentitas de los diferenciales discretos que se pueden referir nomás.

$$C_v = \sum_i^{3N} k_B \left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right)}}{(1 - e^{-\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right)})^2}$$

La suma en los $3N$ modos normales (estados de fonones) puede pasarse a integral

$$C_v = \int_0^{\omega_D} g(\omega) k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)}}{(1 - e^{-\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)})^2} d\omega$$

Usando la aproximación de Debye es

DIBUJO

$$g(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2$$

$$C_v = \int_0^{\omega_D} \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)}}{(1 - e^{-\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)})^2} d\omega$$

reemplazamos

$$x = \frac{\hbar \omega}{k_B T} \quad dx = \frac{\hbar}{k_B T} d\omega$$

$$k_B \int_0^{\hbar \omega_D / (k_B T)} \frac{9N}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 x^4 \frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx$$

$$C_v = 3N k_B \left(\int_0^{\beta \hbar \omega_D \equiv x_D} \frac{3x^4 e^{-x}}{x_D^3 (1 - e^{-x})^2} dx \right)$$

$$D(x_D) \equiv \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx = \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

El caso límite $T \rightarrow \infty$ (clásico) resulta en $D(x_D) = 1$ pues el integrando es como x^2 y entonces

$$C_v = 3N k_b$$

DIBUJITO bosquejo

Trabajando sobre $D(x_D)$ se tiene

$$\frac{3}{x_D^3} = \left[\int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right]$$

e integrando por partes ($u = x^4$ y $dv = e^x/(e^x - 1)^2 dx$) se arriba a

$$\frac{3x_D}{1 - e^{x_D}} + \frac{12}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

Con $x \ll 1$ es

$$e^x - 1 = x \left(1 + \frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} \right)$$

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x} \left(1 + \frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} \right)^{-1} \approx \frac{1}{x} \left(1 - \left[\frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} \right] + \left[\frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} \right]^2 \right)$$

y quedándonos a orden 2

$$\frac{1}{e^x - 1} \approx \frac{1}{x} \left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} \right) = \frac{1}{x} - \frac{1}{2} + \frac{x}{12}$$

$$3x_D \left(-\frac{1}{x_D} + \frac{1}{2} - \frac{x_D}{12} \right) + \frac{12}{x_D^3} \int_0^{x_D} \left(x^2 - \frac{x^3}{2} + \frac{x^4}{12} \right) dx = 1 - \frac{x_D^2}{20}$$

llegamos a

$$C_v = 3Nk_b \left[1 - \frac{x_D^2}{20} \right] = 3Nk_b \left[1 - \frac{(\hbar\omega_D)^2}{20(kT)^2} \right]$$

Con $x_D \ll 1$ ($T \gg 1$) tiende al valor clásico (Pettit & Dulong)

Con $x_D \gg 1$

$$D(x_D) = \frac{3x_D}{1 - e^{x_D}} + \frac{12}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

y como podemos integrar entre 0 e ∞ con lo cual

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

DIBUJO

$$D(x_D) = \frac{4}{5} \frac{\pi^4}{x_D^3} = \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{kT}{\hbar\omega_D} \right)^3$$

DIBUJO Ley de Dulong y Pettit

$$C_v = 3Nk_B \left(\frac{4\pi^4}{5} \right) \left(\frac{k}{\hbar\omega_D} \right) T^3$$

Con $x_D \gg 1$ ($T \ll 1$) tiende a 0 como resulta experimentalmente.

5.3.3 Gas de electrones en metales

Consideramos bajas temperaturas y altas densidades

$$\frac{\lambda^3}{v} \gg 1 \quad \text{CASO DEGENERADO}$$

$$\frac{\lambda^3}{v} = f_{3/2}(z) \quad \text{con } z \gg 1 (T = 0)$$

Usamos aproximación de Sommerfeld (1928)

$$\frac{\lambda^3}{v} = \frac{4}{3\pi^{1/2}} [\log(x)]^{3/2} \quad \text{a orden cero}$$

$$\frac{h^3}{v(2\pi mkT)^{3/2}} = \frac{4}{3\pi^{1/2}} \left(\frac{e_F}{kT} \right)^{3/2}$$

$$e_F = \frac{h^2 3^{2/3}}{2m(4\pi v)^{2/3}}$$

$$e_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{32^3 \pi^2}{4v} \right)^{2/3} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{v} \right)^{2/3}$$

$$z = e^{\beta\mu(T=0)} = e^{\beta e_F}$$

Veamos que la e_F disminuye con el aumento de v y m . Para la distribución de Fermi teníamos

DIBUJO

$$\frac{1}{e^{\frac{e-\mu(T)}{kT}} + 1}$$

Sea un δe

$$n_e = \frac{1}{e^{(e_F + \delta e - e_F + (\pi^2/12)(T'/T_F)^2 e_F)/(kT')} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{\delta e}{kT'} + (\pi^2/12)(T'/T_F)} + 1}$$

Usamos que

$$\mu = e_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right)$$

y como $\pi^2/12 \sim 1$ se tiene $e^{\delta e/(kT') + kT'/(kT_F)}$

Si $kT' \ll kT_F$ entonces se tiene

$$\frac{1}{e^{\delta e/(kT')} + 1}$$

lo cual dice que con $\delta e = 2kT'$ es $n_e \sim 0.11$ y es $2kT'$ justamente el apartamiento del caso degenerado.

Si, como sucede con T_{AMB} en un gas de electrones por ejemplo,

$$T_{\text{AMB}} \ll T_F$$

se tiene

$$T_F = e_F/k_B$$

DIBUJO

La T_F es una propiedad de las partículas del gas que mide la sensibilidad ante cambios en la temperatura.

Para saber si me hallo muy lejos del comportamiento tipo escalón ($T = 0$) evalúo T_F . Si resulta $T < T_F$ entonces la variación $2kT$ es aproximadamente el e tal que $n_e = 0.11$.

Asimismo para el C_v se tenía

$$C_v = \frac{\pi^2}{2} Nk \left(\frac{T}{T_F} \right) \quad \text{Gas de Fermi}$$

Modelando un sólido como

gas de Fermi (electrones) + gas de fonones (átomos centrales)

se tienen

$$C_v = \alpha T + \beta T^3$$

y vemos que a T_{AMB} (alta) domina el término de fonones y a muy baja T ($T \lesssim 1$) el de electrones.

* idea

Dibujito

Evaluyendo la desigualdad $T < T_F$ podemos ver si la distribución tiene pinta de escalón o de rampa.

5.3.4 Emisión termoiónica

Modelaremos un gas de electrones confinado en un potencial W creado por una red de iones positivos.

DIBUJO

Veamos emisión en \hat{z} . Necesitaremos

$$K > W \quad \frac{p_z^2}{2m} > W \quad p_z > (2mW)^{1/2}$$

y sea $n\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}$ flujo de electrones a través del área A en la unidad de tiempo, R el número de electrones en la unidad de tiempo y de área nv_z , i.e.

$$R = n \frac{p_z}{m} = \frac{Np_z}{Vm}$$

$$R = \sum_{e_i} \frac{n_i p_z}{Vm} \quad \frac{V \delta |p|}{h^3} = 1$$

$$R = \int_{(2mW)^{1/2}}^{\infty} dp_z \int_0^{\infty} dp_x \int_0^{\infty} dp_y \frac{1}{e^{[p^2/(2m)-\mu]/(kT)} + 1} \left(\frac{p_z}{m}\right) \frac{1}{h^3}$$

Pasamos $dp_x dp_y = p' 2\pi dp'$ (polares)

$$\frac{2\pi}{h^3} \int_{(2mW)^{1/2}}^{\infty} dp_z \left(\frac{p_z}{m}\right) \int_0^{\infty} \frac{p'}{e^{[p_z^2/(2m)+p'^2/(2m)-\mu]/(kT)} + 1} dp'$$

y con un cambio de variables $\xi = p'^2/(2mkT)$

$$\frac{2\pi}{h^3} \int_{(2mW)^{1/2}}^{\infty} dp_z 2p_z \int_0^{\infty} \frac{kT}{e^{p_z^2/(2mkT)} e^{\xi} e^{-\mu/(kT)} + 1} d\xi$$

$$\frac{4\pi kT}{h^3} \int_{(2mW)^{1/2}}^{\infty} dp_z p_z \log(1 + e^{[-p_z^2/(2m)+\mu]/(kT)})$$

a T altas resulta

$$R = \frac{4\pi kT}{h^3} \int_{(2mW)^{1/2}}^{\infty} dp_z p_z e^{[-p_z^2/(2m)+\mu]/(kT)}$$

y con otro cambio de variables $p_z^2/(2mkT) = e$

$$R = kT \int_{W/(kT)}^{\infty} 2m de e^{-e} e^{\mu/(kT)}$$

$$R = \frac{4\pi kT}{h^3} 2mkT e^{\mu/(kT)} e^{-W/(kT)} = \frac{8\pi m(kT)^2}{h^3} e^{(\mu-W)/kT}$$

a T bajas también es

$$\log(1 + e^{(\mu-p_z^2/sm)/kT}) \approx e^{[\mu-p_z^2/2m]/(kT)}$$

con lo cual la integral da lo mismo

$$R = \frac{8\pi m(kT)^2}{h^3} e^{(\mu-W)/kT} e^{-W/(kT)}$$

pero aquí

$$\frac{\lambda^3}{v} \approx z = e^{\mu/(kT)} \quad \rightarrow \quad \frac{h^3}{v(2\pi mkT)^{3/2}} = z$$

$$R = \frac{4(kT)^{1/2}}{v(2\pi m)^{1/2}} e^{-W/(kT)}$$

Capítulo 6

Gas de Bose

Para Bose debe cumplirse $\mu < \text{todo } e$ y como $e \geq 0$ eso dice que

$$\mu < 0$$

Pero si en un sistema tiene e_0 como mínimo y $e_0 > 0$ entonces, ¿puede ser $\mu > 0$? Aparentemente sí (al menos recordando que la restricción sale de la serie).

Ya lo entendí esto: pero no para partícula libre.

Además $\langle n_e \rangle \geq 0$, el número de partículas debe ser positivo.

$$\beta p V = \log(\Xi) = \sum_e -\log(1 - e^{-\beta(e-\mu)})$$

$$\beta p = \sum_{e \neq 0} \frac{-\log(1 - e^{-\beta(e-\mu)})}{V} - \frac{\log(1 - z)}{V}$$

El último término será negligible para todo z , incluso con $z \rightarrow 1$ pues en ese caso $V \rightarrow \infty$ mucho más rápido

$$\langle n_0 \rangle = \frac{1}{z^{-1} - 1} = \frac{z}{1 - z}$$

y $\langle n_0 \rangle / V$ es finito incluso con $z \rightarrow 1$, entonces

$$\langle n_0 \rangle - z \langle n_0 \rangle - z = 0 \quad z = \frac{\langle n_0 \rangle}{1 + \langle n_0 \rangle}$$

$$1 - z = \frac{1}{1 + \langle n_0 \rangle}$$

$$-\frac{\log(1-z)}{V} = \frac{\log(1+\langle n_0 \rangle)}{V}$$

y dado que $\log(\langle n_0 \rangle) \ll \langle n_0 \rangle$ despreciamos $\log(1-z)/V$.

Como $0 > \mu$ entonces $e^{\beta\mu} \equiv z < 1$

En Bose la fugacidad está acotada

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \left(\frac{z}{1-z} \right)$$

$$\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(z) + \frac{\lambda^3}{V} n_0$$

$$\underbrace{\frac{N}{V}}_{\text{densidad total}} = \underbrace{\frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z)}_{\text{densidad en los excitados}} + \underbrace{\frac{1}{V} \left(\frac{z}{1-z} \right)}_{\text{densidad en el fundamental}}$$

Por otro lado como $0 < z < 1$ entonces $g_{3/2}(z)$ está acotada

$$g_{3/2}(1) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^{3/2}} = 2.612$$

Con $z \approx 1$ da

$$\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(1) + \lambda^3 \frac{n_0}{V}$$

cuando se aumenta N necesariamente las partículas se apilan en el fundamental; es una fracción macroscópica pues $V \rightarrow \infty$ y entonces $n_0 \rightarrow \infty$.

Se da con

$$\frac{\lambda^3}{v} = \frac{\lambda^3}{V} N = \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{N}{V} > 2.612$$

Destaco en esta expresión T baja dividiendo y n alta multiplicando.

El condensado de Bose surge cuando se saturan los excitados; ello pasa con T baja, N/V alta y $\mu \rightarrow 0$

GRAFIQUETE

El condensado de Bose podemos pensarlo como la coexistencia de dos fluidos ($e = 0$ y $e \neq 0$). Podemos definir un T_c, v_c desde

$$\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(1) = 2.612 = \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{1}{v}$$

que lleva a que para un dado v tenemos una cierta T_c y para una cierta T tenemos un dado v_c dados ambos por

$$T_c^{3/2} = \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{1}{v} \frac{1}{g_{3/2}(1)} \quad v_c = \frac{\lambda^3(T)}{g_{3/2}(1)}$$

De esta forma si $T < T_c$ y $v < v_c$ se tiene la condensación de Bose

$$\lambda^3 \frac{N}{V} = g_{3/2}(1) + \lambda^3 \frac{N_0}{V}$$

que es válida a partir de la condensación ($T < T_c$)

$$N = \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} T^{3/2} g_{3/2}(1) V + N_0 = N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} + N_0$$

$$N_e = N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

$$N_o = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right),$$

que es válida por supuesto con $T < T_c$. A partir de haber alcanzado la condensación $z = 1$, añadir partículas ($N++$) o reducir el volumen ($V--$) hace que $N_e/V \rightarrow 0$ pues $V \rightarrow \infty$

DIBUJO con observaciones

Cuando v/λ^3 es chico se saturan los N_e y entonces $z \rightarrow 1$.

Cuando v/λ^3 es grande no hay condensado y entonces $\lambda^3/v \approx z$ o bien $1/(v/\lambda^3) \approx z$.

Para la presión tendremos

$$\beta p = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z)$$

con $z = 1 (T < T_c)$

$$\frac{p}{kT} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} g_{5/2}(1) = \frac{1}{v(T_c/T)^{3/2} g_{3/2}(1)} g_{5/2}(1)$$

$$p = 1.34 \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} (kT)^{5/2} \quad \frac{pV}{NkT} = 0.513 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

con $z = 1 (T = T_c)$

$$\beta p = \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)v} = \frac{0.513}{v}$$

$$p = 0.513 \frac{NkT}{V} \quad \text{es aprox. } 1/2p \text{ gas ideal clásico}$$

con $z \lesssim 1 (T > T_c)$

$$\beta p = \frac{1}{v} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)}$$

pero no podemos expandir en el virial porque λ^3/v no es chico. Con $z \approx 0$ ($T \gg T_C$)

$$\beta p v = \frac{pV}{NkT} = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1}$$

usando toda la serie y procediendo en modo análogo a Fermi se obtienen

$$\begin{cases} a_1 = 1 \\ a_2 = -0.17678 \\ a_3 = -0.00330 \end{cases}$$

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - 0.17678 \left(\frac{\lambda^3}{v} \right) - 0.00330 \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^2$$

DIBUJO

El virial vale en $\lambda^3/v \ll 1$ (alta T y baja N/V)

A bajas T se comportan de modo muy diferente, $p_{\text{Fermi}} > 0$ y $p_{\text{Bose}} \approx$

0

6.1 Análisis del gas ideal de Bose

- $\lambda^3/v \ll 1$ y entonces $z \ll 1$ [$T \gg T_c$]

$$\beta p V = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1} = \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)}$$

$$\beta p V \approx 1 - \frac{\lambda^3}{v} \frac{1}{2^{5/2}} \quad U = \frac{3}{2} p V = \frac{3}{2} N k T \left(1 - \frac{\lambda^3}{v} \frac{1}{2^{5/2}} \right)$$

- $\lambda^3/v \approx 1$ y entonces $z < 1$ [$T > T_c$]

$$\beta p V = \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)}$$

- $\lambda^3/v = 2.612$ y entonces $z = 1$ [$T = T_c$]

$$\beta p V = \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \approx \frac{1.34}{2.612} \approx 0.513$$

- $\lambda^3/v \gg 1$ y entonces $z = 1$ [$T < T_c$] y hay que considerar el fundamental

$$\beta p = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(1) \quad \lambda^3 \left(\frac{N - N_0}{V} \right) = g_{3/2}(1)$$

que lleva a

$$\left(1 - \frac{N_0}{N} \right) = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

puesto que T_c es tal que

$$\frac{h^3}{(2\pi m k T_c)^{3/2}} \frac{N}{V} = g_{3/2}(1) = \frac{\lambda^3}{v} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

$$\beta p V = \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} = 0.513 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

$$\frac{\lambda^3}{v} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} = g_{3/2}(1) \Rightarrow \frac{1}{\lambda^3} = \frac{1}{v} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{1}{g_{3/2}(1)}$$

Desde la expresión de la energía $U = 3/2 pV$ y $C_V = \frac{\partial}{\partial T}(3/2 pV)$ y entonces

- $T < T_c$

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} N k \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} 0.513 \right) = \frac{15}{4} N k \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} 0.513 \quad C_V \propto T^{3/2}$$

- $T = T_c$

$$C_V = N k 0.513 \frac{15}{4} = N k 1.92375$$

- $T > T_c$

$$C_V = \left(\frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \underbrace{\frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}}_{\rightarrow \infty \text{ en } z=1} \right)$$

C_V es continuo.

- $T \gg T_c$

$$C_V = N k \frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial T} \left(T \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1} \right)$$

$$C_V = N k \frac{3}{2} \left(1 + 0.0884 \left(\frac{\lambda^3}{v} \right) + \dots \right)$$

Con $z = 1$ y $T < T_c$ expresamos todo en términos de (T/T_c) .

DIBUJO

6.1.1 Condensado de Bose como transición de fase

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{v}{v_c}$$

que se obtiene desde las siguientes

$$\frac{\lambda^3(T_c)}{v} = g_{3/2}(1) \qquad \frac{\lambda^3(T)}{v_c} = g_{3/2}(1)$$

para llegar a la relación útil:

$$\left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} = \frac{v}{v_c}$$

$$\lambda^3 = h^3 / (2\pi m k T)^{3/2} \quad \mathbf{y}$$

$$\frac{\lambda^3}{v_c} = g_{3/2}(1) = \frac{\lambda^3}{v} \frac{v}{v_c}$$

En $\frac{\lambda^3}{v} \leq g_{3/2}(1)$ vale

$$\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(z) \text{ no tengo en cuenta } N_0$$

$$\frac{v_c}{v} = \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} = \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)}$$

Se vio que con $V \rightarrow \infty$

$$\frac{1}{V} \log(1 - z) \rightarrow 0$$

y entonces

$$\beta p = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \quad v > v_c$$

$$\beta p = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(1) \quad v \leq v_c$$

$$\beta p = \frac{g_{5/2}(1)}{v_c g_{3/2}(1)}$$

es decir que la presión p no depende del v

Con $v > v_c$

$$p = \frac{kT g_{5/2}(z)}{\lambda^3} = \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right) \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z)$$

que conlleva a

$$kT = \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right) \frac{1}{\lambda^2} \quad p = \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right) \frac{g_{5/2}(z)}{v^{5/3} [g_{3/2}(z)]^{5/3}}$$

y con $v > v_c$

$$pv^{5/3} = \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right) \frac{g_{5/2}(z)}{[g_{3/2}(z)]^{5/3}}$$

con $v \leq v_c$

$$p = \frac{kT g_{5/2}(1)}{v_c g_{3/2}(1)}$$

Vemos que en $v = v_c$ es

$$pv^{5/3} = \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right) \frac{g_{5/2}(1)}{[g_{3/2}(1)]^{5/3}}$$

$$p = \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right) \frac{g_{5/2}(1)}{v_c g_{3/2}(1)} \frac{1}{\lambda^2} = \frac{kT g_{5/2}(1)}{v_c g_{3/2}(1)}$$

y entonces se ve que es continua.

$$\left. \begin{array}{l} \beta p = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \quad v \geq v_c \\ \frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(z) \quad v > v_c \end{array} \right| \begin{array}{l} \beta p = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(1) \quad v \leq v_c \\ \frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(1) \quad v = v_c \end{array}$$

• $v \geq v_c$

$$p = \frac{kT}{v_c} g_{5/2}(z) = \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} (kT)^{5/2} g_{5/2}(z)$$

$$p = \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right) \frac{1}{\lambda^5} g_{5/2}(z) = \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right) \frac{g_{5/2}(z)}{v_c^{5/3} [g_{3/2}(z)]^{5/3}}$$

$$pv^{5/3} = \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right) \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)^{5/3}}$$

- $v \leq v_c$

$$p = \frac{kT}{v_c} g_{5/2}(1) = \boxed{\left(\frac{kT}{v_c} \right) \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)}}$$

Las isothermas del gas ideal de Bose serán algo como

DIBUJO

Una dada T_1 determina un v_{c_1} pues

$$\frac{\lambda^3(T_1)}{v_{C_1}} = g_{3/2}(1) \rightarrow v_{C_1} = \frac{\lambda^3(T_1)}{g_{3/2}(1)}$$

y en la zona condensada p no depende de v .

Si ponemos todo en función de T resulta

$\lambda^3(T) \propto T^{-3/2}$ **A medida que T sube el v_c es más pequeño.**

$$v \leq v_c \quad p = \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} (kT)^{5/2} g_{5/2}(1)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{5}{2} \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} (k)^{5/2} T^{3/2} g_{5/2}(1) = \frac{5}{2} \frac{k}{\lambda^3} g_{5/2}(1) = \frac{5}{2} \frac{k}{v_c} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)}$$

DIBUJO

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(5/2)kTg_{5/2}(1)}{Tv_c g_{3/2}(1)}$$

pero Clapeyron era

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \Rightarrow \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{(5/2)kTg_{5/2}(1)/g_{3/2}(1)}{Tv_c}}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} = \frac{T\Delta S}{T\Delta V} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Es una transición de fase de primer orden

$$S = \frac{U + pV - \mu N}{T} = \frac{5/2pV - \mu N}{T}$$

$$\frac{S}{kN} = \frac{5}{2} \frac{pV}{NkT} - \frac{\mu}{kT}$$

y entonces

$$T > T_c \quad \frac{S}{kN} = \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \log z$$

$$T < T_c \quad \frac{S}{kN} = \frac{5}{2} 0.513 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad \left(\frac{T_c}{T} \right)^{3/2} = \frac{\lambda^3}{g_{3/2}(1)v}$$

$$\text{Con } T \rightarrow 0 \quad \frac{S}{kN} \propto T^{3/2}$$

y por lo tanto vale la tercer de la termodinámica. Para $T < T_c$ es

$$S = Nk \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \left(\frac{v}{v_c} \right) \rightarrow \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial S/N}{\partial V/N} = \frac{\partial s}{\partial v}$$

siendo s entropía por unidad y v volumen específico.

$$\frac{\partial s}{\partial v} = \frac{(5/2)k g_{5/2}(1)/g_{3/2}(1)}{v_c} = \frac{dp}{dT}$$

y acá es donde vemos que es una transición de fase de primer orden.

6.2 Cuánticos IV –reubicar–

algunos temitas sueltos:

números de ocupación

gas de Fermi p y c_v

gas de Fermi p y c_v

Condensado de Bose

El coeficiente lineal del virial $1/2^{5/2} = 0.1767767$ sale considerando las $f_\nu(z)$ hasta orden uno y tirando términos más allá.

El requerimiento $\mu < 0$ viene de que el fundamental n_0 no puede tener población negativa

¿El condensado BE requiere población de los niveles o V total de algún tipo? Tenía unas consultas agarradas con clip: ¿porqué hay una cúspide en C_v ? ¿transiciones?

$$n_0 = \frac{1}{e^{\beta(e_0 - \mu)} - 1} = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \geq 0$$

$$e^{-\beta\mu} - 1 > 0 \quad \Rightarrow \quad \mu < 0$$

Con $\mu \rightarrow 0^-$ tenemos $n \rightarrow \infty$

En el caso del condensado establecemos desde

$$\frac{\lambda^3(T)}{v} = g_{3/2}(1)$$

que lleva para T_c (para v fijo) o v_c (para T fija) versiones evaluadas de la anterior ecuación.

Para la población de los estados excitados

$$p_x = \frac{h}{V^{1/3}} n_x \Rightarrow \mathbf{p} = \frac{h}{V^{1/3}} \mathbf{n}$$

$$\frac{n_{e_i}}{V} = \frac{1}{V} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta e_i} - 1} \leq \frac{1}{V(e^{\beta e_i} - 1)} = \frac{1}{V(\sum_{l=1}^{\infty} (\beta e_i)^l / l!)}$$

pués $z^{-1} = 1/z \leq 1$

$$\beta e = \frac{\beta p^2}{2m} = \frac{\beta}{2m} \frac{h^2}{V^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$\frac{2m}{V^{1/3} \beta h^2 (\sum_{l=1}^{\infty} \dots)} \rightarrow 0 \quad \text{si} \quad V \rightarrow \infty$$

y entonces

$$\frac{n_e}{V} \rightarrow 0 \quad \text{si} \quad V \rightarrow \infty$$

Esto significa que si V es muy grande, en el condensado se tenderá a que todas las partículas se hallen en $e = 0$ pues

$$\frac{N_e}{N} \rightarrow 0 \quad \frac{N_0}{N} \rightarrow 1$$

Véamoslo en la ecuación de N ,

$$\frac{\lambda^3 N}{V} = g_{3/2}(1) + \frac{\lambda^3}{V} \frac{z}{1-z}$$

y si $z \rightarrow 1$ de forma que $z/(1-z) \gg 1$ entonces $g_{3/2}(1)$ es despreciable de modo que

$$\frac{\lambda^3 N}{V} \approx \frac{\lambda^3}{V} \frac{z}{1-z} = \frac{\lambda^3 N_0}{V}$$

y se da que $N \sim N_0$.

En Bose se da $0 < z < 1$

DIBUJITOS

Con $z \ll 1$ es $\lambda^3/v \approx z$ y entonces $z \approx 1/(v/\lambda^3)$. Con $z = 1$ es $\lambda^3/v = 2.612n$ pero si $\lambda^3/v > 2.612$ entonces z no se mueve y sigue en su valor 1.

6.2.1 Cuánticos 5 - Cuánticos 5b –reubicar–

presión gas de Bose

C_V gas de Bose

Condensado de Bose \rightarrow transición de fase de primer orden

límite clásico función de partición

cálculo de $Tr(e^{-\beta A}) = Q_N(V, T)$

diferencia con el caso clásico

potencial efectivo

**Ver la transición de fase
con el tema del calor
latente. ¿Cómo era lo de
Clayperon?**

Elementos de la teoría de fenómenos críticos

7.1 Ising 1

- Modelo sencillo de sistema interactuante
- Magnetización espontánea 1D y 2D:
 - En 1D no hay magnetización espontánea
 - En 2D hay magnetización espontánea

Fase es una porción de materia física y químicamente homogénea (asociada a la densidad atómica o molecular uniforme) que no puede separarse por medios mecánicos.

Una fase puede ser una única sustancia o una mezcla.

El concepto de fase está también relacionado con el pasaje de la materia de una a otra fase.

corregir

Estados de agregación (en función de la proximidad de sus componentes). Agua y aceite (líquido) es un sistema de dos fases.

La materia puede encontrarse en gran variedad de fases; las más conocidas están relacionadas con los estados de agregación. Pero dentro del estado sólido tenemos fases dependiendo de cómo sea la estructura interna.

Tenemos también sistemas que manifiestan fases ordenadas y desordenadas; aleaciones de sólidos, superconductividad.

Transición de fase: cuando una propiedad del sistema cambia discontinuamente frente a la variación de un parámetro intensivo (T, p campo magnético).

interacciones entre partículas \rightarrow CORRELACIÓN A GRAN ESCALA

Las transiciones de fase emergen de la interacción. Uno de los modelos más sencillos fuera del gas ideal es el modelo de Ising (red con interacción entre primeros vecinos)

$$E_\nu = -H \sum_{i=1}^N (\mu S_i) - J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j$$

Ising es energía dada por (7.1) e interacción a primeros vecinos.

dibujo

donde ν es una dada configuración de la red (valores S_i con $i = 1, 2, \dots, N$)

$S_i = \pm 1 \rightarrow \pm \mu S_i$ Momento magnético del spin i -ésimo

donde $\mu > 0$, J es constante de acoplamiento y $\sum_{\langle i,j \rangle}$ se extiende sobre los pares de vecinos (primeros).

Con $J > 0$ es favorable que todos los spines se hallen alineados. Entonces esto llevará a la magnetización espontánea: fenómeno de cooperación; la mayoría de los spines se orienta en una dirección y dan un valor de magnetización $\langle M \rangle \neq 0$

$$M_\nu = \sum_{i=1}^N \mu \cdot S_i^\nu \text{ (Magnetización)}$$

$J > 0$ ferromagnetismo y
 $J < 0$ paramagnetismo

Si los spines están orientados al azar, entonces habrá igual cantidad de $+1$ que de -1 y entonces

$$M \approx 0$$

Si $H = 0$ entonces M es la magnetización espontánea.

Habrà magnetización con T baja (o J alto) y hasta una T_{curie}

M se define como un momento dipolar magnético por unidad de volumen.

$$Q_N(H, T) = \sum_{s_1=-1}^{+1} \sum_{s_2=-1}^{+1} \dots \sum_{s_N=-1}^{+1} e^{+\beta H \mu \sum_i S_i + \beta J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j}$$

donde las sumatorias toman para cada i los valores $S_i = +1, -1$

$$A = -kT \log Q \quad \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Q = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log Q$$

EJEMPLO 1.1 (Ejercicio 5.1 Chandler)

$$E_0 = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j = -J \sum_i^N \sum_j^\gamma \frac{S_i S_j}{2}$$

para cada i sumo en sus γ vecinos el j (sobre 2 para no contar dos veces).

$$E_0 = -J \sum_i^N \frac{S_i \gamma}{2} = -JN \frac{\gamma}{2} = -JND$$

donde D es la dimensionalidad.

Como es

$$E_\nu = -H \sum_{i=1}^N \mu \cdot S_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j \quad \text{y} \quad \langle M \rangle = \left\langle \sum_i^N \mu \cdot S_i \right\rangle$$

entonces

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= \left\langle \sum_i^N \mu \cdot S_i \right\rangle = \frac{\sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} e^{\beta H \mu \sum_i^N S_i + \beta J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j}}{Q_N} \\ \langle M \rangle &= \frac{\sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} \frac{\partial}{\partial \beta H} \left[e^{\beta H \mu \sum_i^N S_i + \beta J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j} \right]}{Q_N} = \frac{\frac{\partial}{\partial \beta H} (Q_N)}{Q_N} \\ \langle M \rangle &= \frac{\partial}{\partial \beta H} (\log Q_N) = \frac{\partial}{\partial \beta H} (-\beta A) = \frac{\partial}{\partial H} (A) \end{aligned}$$

7.1.1 No hay magnetización espontánea en 1D

DIBUJO

Con $H = 0$ invierto spines detrás de una pared.

$$E_0 = -J(N-1) \quad E_f = -J[(N-1) - 2p]$$

Varían los términos asociados a la pared

$$\Delta E = E_f - E_0 = 2Jp > 0$$

Error en Huang (14.6); es $-\frac{\partial}{\partial H}(A_I)$

p es el número de paredes

con $p = 1$ es $\Delta E = 2J$ y con $p = 2$ es $\Delta E = 4J$ (es 2 por pared puesto que desaparece un $+$ y aparece en su lugar un $-$).

La variación de S está asociada con el número de formas de ubicar la pared

$$S = l \log(N - 1)$$

y es la S del estado con una pared, el desordenado.

$$\Delta S = k \log(N - 1) \quad (S_0 \equiv 0)$$

que define al estado sin pared como de entropía $S_0 = 0$

$$A = U - TS \quad \rightarrow \quad \delta A = \delta U - T \delta S$$

$$\delta J - kT \log(N - 1)$$

Con $T > 0$ tenemos que si desordeno (agrego paredes) sube U y sube S . En general, como

$$\frac{\delta A}{kT} = \frac{2J}{kT} - \log(N - 1)$$

vemos que para $N \rightarrow \infty$ $\delta A < 0$ a menos de que J/kT sea muy grande.

En un sistema macroscópico 1D el desorden baja la A , entonces el equilibrio tiende al desorden (no al orden).

Es decir, un sistema 1D de spines a $T \neq 0$ espontáneamente irá hacia A mínimas (mayor aleatoriedad), no se tiende a alcanzar estados ordenados.

Para p paredes es
 $\Delta A = 2Jp - kT \log[(N - 1)(N - 2) \dots (N - p)]$

S domina la minimización de A .

7.1.2 Magnetización espontánea en 2D

La magnetización media por spin es

$$\mathcal{M} = \frac{1}{2} \left(\frac{N_+ - N_-}{N} \right)$$

Con $N \rightarrow \infty$ claramente será 0 a no ser que exista una preferencia por cierta dirección $+$ o $-$.

Queremos calcular todas las configuraciones posibles de un arreglo 2D de spines. Para ello sistematizamos una dada construcción en dominios \square que engloban spines $(-)$ y están limitados por paredes.

DIBUJO ising

Los spines $+$ son una condición de contorno que con $N \rightarrow \infty$ es una perturbación que rompe la simetría. También sirven para cerrar los dominios.

Cada dominio tiene una longitud b medido en paredes $|$ y una dirección de recorrido de forma que los spines — están siempre a la izquierda de la pared. El tamaño de la red es $\sqrt{N} \times \sqrt{N} = N$. El área se mide en términos del dominio mínimo “□”

$$\text{dominio} = (b, i)$$

donde b es el número de paredes e i una etiqueta.

A un mismo número de paredes según forma y localización tendrá varios dominios.

Una dada configuración del sistema tendrá ciertos dominios (b, i)

b (paredes)	Areas (spines)	$b^2/16$
4	1	1
6	2	2.25
8	3,4	4

Si cada spin ocupa un área de 1, en términos de paredes el área que engloba un dominio de b paredes es

$$\text{Área dominio} \neq \frac{b^2}{16} \quad \rightarrow \quad S([b, i]) = \text{Área dominio}$$

Definimos ahora

$$\chi([b, i]) = \begin{cases} 1 & \text{Si } (b, i) \text{ ocurre en una dada configuración} \\ 0 & \text{En caso contrario} \end{cases}$$

y $m(b)$ número de dominios de b paredes.

Luego;

$$N_- = \sum_b \sum_i^{m(b)} \chi([b, i]) S([b, i]) \quad [1]$$

en el caso dibujado sería

$$N_- = 1 \cdot S(6, i) + 1 \cdot S(8, i') + 1 \cdot S(26, i'') \quad N_- = 1 \cdot 2 + 1 \cdot 4 + 1 \cdot 12 = 18$$

Por la [1] se puede acotar, empezando por $m(b)$. Para ver el número de dominios de longitud b piénsese que para la primera pared tengo N posibilidades; para las siguientes $b-1$ tengo tres opciones pues no puedo volver, y entonces

$$m(b) \leq N3^{b-1}$$

Tengo una figura de longitud b y si la quiero llevar a un cuadrado con suerte el lado será $b/4$ de modo que su área es $b^2/16$

Nótese que estamos considerando paredes abiertas y cerradas.
Luego,

$$\langle N_- \rangle \leq \sum_b \sum_i^{N3^{b-1}} \chi([b, i]) \underbrace{S([b, i])}_{\leq b^2/16}$$

$$N_- \leq \sum_b \frac{b^2}{16} \sum_i^{N3^{b-1}} \chi([b, i])$$

$$\langle N_- \rangle \leq \sum_b \frac{b^2}{16} \sum_i^{N3^{b-1}} \langle \chi([b, i]) \rangle$$

Pero

$$\langle \chi([b, i]) \rangle = \frac{\sum'_{\{Si\}} e^{-\beta E_{\{Si\}}}}{\sum_{\{Si\}} e^{-\beta E_{\{Si\}}}}$$

donde la sumatoria es en aquellas configuraciones que contienen al dominio (b, i) .

Removemos términos del denominador para acotar: pensamos que si en una dada configuración C con $\{b, i\}$ reversionamos en el dominio $\{b, i\}$ los spines llegamos a una configuración \tilde{C}

num: de todas las configuraciones posibles aquellas en las cuales se da el dominio (b, i) . **den:** todas las configuraciones posibles.

$$E_C - E_{\tilde{C}} = 2\epsilon b$$

Al revertir los spines de un dominio pasamos a una configuración más ordenadas y por ende de menor energía

DIBUJO

$$\frac{\sum'_{\{Si\}} e^{-\beta E_{\{Si\}}}}{\sum_{\{Si\}} e^{-\beta E_{\{Si\}}}} \leq \frac{\sum_{\{C\}} e^{-\beta E_C}}{\sum_{\{C'\}} e^{-\beta E_{\tilde{C}}}} = \frac{\sum_{\{C\}} e^{-\beta E_C}}{\sum_{\{C\}} e^{-\beta E_{\tilde{C}}} e^{2\beta\epsilon b}} = e^{-2\beta\epsilon b}$$

$$\langle N_- \rangle \leq \sum_b \frac{b^2}{16} e^{-2\beta\epsilon b} N3^{b-1} = \frac{N}{48} \sum_b b^2 [3 e^{-2\beta\epsilon}]^b$$

$$\langle N_- \rangle \leq \frac{N}{48} \sum_{b=4,6,8,\dots} b^2 x^2,$$

con $x \equiv 3 e^{-2\beta\epsilon}$

$$\langle N_- \rangle \leq \frac{N}{48} (16x^4 + 36x^6 + 64x^8 + \dots)$$

Sea $b = 2n$, entonces

$$\langle N_- \rangle \leq \frac{N}{48} \sum_{n=2,3,4,\dots} 4n^2 (x^2)^n,$$

con $x^2 = 9 e^{-4\beta\varepsilon}$

$$\langle N_- \rangle \leq \frac{N}{12} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 r^n,$$

con $r = 9 e^{-4\beta\varepsilon}$

$$\langle N_- \rangle \leq \frac{N}{3} \frac{r^2}{(1-r)^3} \left[1 - \frac{3}{4}r + \frac{1}{4}r^2 \right]$$

y esta cantidad para algún β grande pero finito es menor a $N/2$.

7.2 Ising 2

La energía se podía escribir como

$$E_\nu = -H \sum_i (\mu s_i) - J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i \cdot s_j$$

El grado de un nodo es γ que depende de la red y de la dimensión,

2D	cuadrada	$\gamma = 4$
3D	SC	$\gamma = 6$
3D	BCC	$\gamma = 8$

γ es el número de vecinos.
De cada nodo salen γ
líneas.

$$\sum_{\langle i,j \rangle} = \frac{\gamma N}{2} = \text{nro total de líneas}$$

dibujos

Tomando un nodo y trazando líneas a sus γ vecinos tengo $\gamma N/2$ líneas dibujadas (se divide en 2 por el doble conteo).

Tomando cada \oplus trazo líneas a sus vecinos y defino

$$N_+ = \text{nro de spines } \uparrow \quad N_- = \text{nro de spines } \downarrow$$

$$N_{++} = \text{nro de pares } \uparrow\uparrow \quad N_{--} = \text{nro de pares } \downarrow\downarrow$$

$$N_{+-} = \text{nro de pares } \uparrow\downarrow \text{ o } (\downarrow\uparrow)$$

- 1) $\gamma N_+ = 2N_{++} + N_{+-}$
- 2) $\gamma N_- = 2N_{--} + N_{+-}$
- 3) $N_+ + N_- = N$

$$\begin{aligned}\gamma N &= 2N_{++} + 2N_{--} + 2N_{+-} \\ \gamma N_+ + \gamma N_- &= (2N_{++} + N_{+-}) + (2N_{--} + N_{+-}) \\ \frac{\gamma N}{2} &= N_{++} + N_{--} + N_{+-}\end{aligned}$$

Podemos poner todo en términos de N_{++} , N_+ , N y entonces

$$\begin{aligned}N_{+-} &= \gamma N_+ - 2N_{++} & N_- &= N - N_+ \\ N_{--} &= \frac{\gamma}{2}(N - N_+) - \frac{1}{2}(\gamma N_+ - 2N_{++}) = \frac{\gamma}{2}N - \gamma N_+ + N_{++}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sum_{\langle i,j \rangle} s_i \cdot s_j &= N_{++} + N_{--} - N_{+-} = N_{++} + \frac{\gamma}{2}N - \gamma N_+ + N_{++} - \gamma N_+ + 2N_{++} = \\ &= 4N_{++} - 2\gamma N_+ + \frac{\gamma}{2}N\end{aligned}$$

$$s_i = N_+ - N_- = N_+ - (N - N_+) = 2N_+ - N$$

La energía se puede escribir en función de estas variables

$$E_I = -H\mu(2N_+ - N) - J(4N_{++} - 2\gamma N_+ + \frac{\gamma}{2}N)$$

$$E_I = -4JN_{++} - 2(H\mu - \gamma J)N_+ - \left(\frac{\gamma J}{2} - H\mu\right)N$$

La función canónica será

$$Q_I = \sum_{E_I} e^{-\beta E_I} = e^{\beta(J\gamma/2 - H\mu)N} \sum_{N_{++}=0}^N \left(e^{2\beta(\mu H - J\gamma)N_+} \sum_{N_+} e^{4\beta JN_{++}} g(N_+, N_{++}) \right)$$

La energía depende de las cantidades N , N_+ , N_{++} y no del detalle de la distribución de los mismos.

donde $g(N_+, N_{++})$ es el número de configuraciones de N_{++} y N_+ y la sumatoria primada se hace sobre los valores de N_{++} consistentes con que hay N_+ spines up.

Esta expresión no ha sido resuelta salvo en 2D.

7.2.1 Aproximación de Bragg-Williams

$$\frac{N_+}{N} = (\text{promedio}) \leftarrow \text{correlaciones de largo rango}$$

$$\frac{N_{++}}{\gamma/2N} = \leftarrow \text{correlaciones de corto rango}$$

y entonces N_+/N está asociado a una visión global del sistema (un cuerpo), mientras que $N_{++}/(\gamma/2N)$ lo está a una visión local del sistema (dos cuerpos).

Si un dado spin es \oplus entonces tiene en promedio $N_{++}/(\gamma/2N)$ vecinos del tipo \oplus .

Definimos unos parámetros de orden L y σ

$$\frac{N_+}{N} = \frac{1}{2}(L+1) \quad (\text{todo } \downarrow) - 1 \leq L \leq 1 (\text{todo } \uparrow)$$

$$\frac{N_{++}}{\gamma/2N} = \frac{1}{2}(\sigma+1) \quad -1 \leq \sigma \leq 1$$

pero

$$\sum_i s_i = 2N_+ - N = (L+1)N - N = NL,$$

$$\langle M \rangle = \left\langle \sum_i^N \mu s_i \right\rangle = \mu \left\langle \sum_i^N s_i \right\rangle = \mu N \langle L \rangle$$

$$\frac{\langle M \rangle}{\mu N} \equiv \mathcal{M} = \langle L \rangle$$

que es la magnetización por partícula (adimensional).

$$\sum_{\langle i,j \rangle} = \frac{1}{2} N \gamma (2\sigma - 2L + 1)$$

La energía es

$$E = -H\mu \sum_i^N s_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} = -H\mu NL - \frac{J}{2} N \gamma (2\sigma - 2L + 1)$$

y por partícula,

$$\epsilon \equiv \frac{E}{N} = -H\mu L - \frac{J}{2} \gamma (2\sigma - 2L + 1)$$

Estamos viendo todo del lado de los spines \oplus .

Hasta aquí el planteo es exacto; Bragg-Williams hace la aproximación

Significa que no hay correlaciones de orden corto salvo las que surgen del orden largo. Me quedo sólo con el parámetro L .

$$\frac{N_{++}}{\gamma/2N} = \left(\frac{N_+}{N}\right)^2$$

$$\frac{1}{2}(\sigma + 1) \approx \frac{1}{2^2}(L + 1)^2 \quad \rightarrow \quad \sigma \approx \frac{L^2 + 2L + 1}{2}$$

$$\boxed{E = -\mu HNL - \frac{JN\gamma}{2}L^2},$$

que es la E en Bragg-Williams.

$$Q(H, T) = \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta N(-H\mu L - JL^2\gamma/2)}$$

donde $\{s_i\}$ es la configuración de los N spines.

La suma se extiende sobre todos los conjuntos $\{s_i\}$, pero el sumando sólo depende de L . Queremos saber cuántos conjuntos $\{s_i\}$ tienen el mismo L ,

$$\frac{N!}{N_+!(N - N_+)!}$$

que es el número de maneras de tomar N_+ de N indistinguibilizando dentro de N_+ y de $N_- \equiv N - N_+$

$$Q(H, T) = \sum_{L=-1}^{L=1} \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!} e^{\beta N(H\mu L + JL^2\gamma/2)}$$

La suma es ahora en todos los L posibles. Con $N \rightarrow \infty$ el logaritmo de Q es dominado por el término (con \bar{L}) que maximiza el sumando.

La clave es el término que maximiza el sumando en valor absoluto. Será máximo o mínimo.

$$\log(Q(H, T)) = \log \left(\sum_L \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!} e^{\beta N f(L)} \right)$$

si pensamos que la suma está dominada por un término,

$$\log(Q(H, T)) \approx \log \left(\frac{N!}{N/2(\bar{L} + 1)!N/2(1 - \bar{L})!} e^{\beta N f(\bar{L})} \right)$$

$$\log(Q(H, T)) \approx \log N! - \log N/2(\bar{L} + 1)! - \log N/2(1 - \bar{L})! + \beta N(H\mu\bar{L} + J\bar{L}^2\gamma/2)$$

y usando Stirling,

$$\log Q = \beta N H \mu \bar{L} + \beta \frac{NJ}{2} \gamma \bar{L}^2 - \frac{N}{2} \log \left(\frac{1 - \bar{L}^2}{4} \right) - \frac{N\bar{L}}{2} \log \left(\frac{1 + \bar{L}}{1 - \bar{L}} \right) \quad [1]$$

pero no sabemos quién es \bar{L} . Y si hacemos

$$\frac{\partial}{\partial \bar{L}} (\log Q[H, T]) = 0$$

llegamos a que debe valer [2]

$$\log \frac{1 + \bar{L}}{1 - \bar{L}} = 2\beta H\mu + 2\beta\gamma\bar{L}J$$

y por ello el valor de \bar{L} sale de

$$\bar{L} = \tanh(\beta H\mu + \beta\gamma J\bar{L})$$

Con $H = 0$ es

$$\boxed{\bar{L} = \tanh(\beta\gamma J\bar{L})} \quad \text{condición para } \bar{L}$$

DIBUJO

busco igualar $f = \tanh(\beta\gamma J\bar{L})$ con $f = \bar{L}$.

Entonces, si

$$T_c \equiv \frac{\gamma J}{k} > T \quad \rightarrow \quad \bar{L} = 0, L_0, -L_0 \text{ son soluciones}$$

$$T_c \equiv \frac{\gamma J}{k} \geq T \quad \rightarrow \quad \bar{L} = 0 \text{ es solución}$$

siendo T_c la temperatura de Curie. Usando (2) en (1) podemos escribir

$$-\beta A = \log Q(H, T) \approx -\beta \frac{\gamma J N}{2} \bar{L}^2 - \frac{N}{2} \log \left(\frac{1 - \bar{L}^2}{4} \right)$$

$$\log Q(H, T) \approx - \left(\frac{T_c}{T} \right) \frac{N}{2} \bar{L}^2 - \frac{N}{2} \log \left(\frac{1 - \bar{L}^2}{4} \right) \quad [3]$$

pero (3) vale para el \bar{L} que maximiza $\log Q$. Vemos que es independiente de H . Es más, (3) graficado en función de \bar{L} no me dice nada. Lo que es valioso es (1). Desde allí,

$$A \approx -NH\mu\bar{L} - kT_c \frac{N}{2} \bar{L}^2 + kT \frac{N}{2} \log \left(\frac{1 - \bar{L}^2}{4} \right) + kT \frac{N}{2} L \log \left(\frac{1 + \bar{L}}{1 - \bar{L}} \right)$$

Considerando $H = 0$ resulta

$$\frac{\beta A}{N/2} \approx -\frac{T_c}{T} \bar{L}^2 + \log \left(\frac{1 - \bar{L}^2}{4} \right) + \bar{L} \log \left(\frac{1 + \bar{L}}{1 - \bar{L}} \right)$$

El L máximo, el \bar{L} , es el que domina en $\log Q$. Asimismo, como $A = -kT \log Q$, el valor que maximiza $\log Q$ también minimiza A .

y si

$$-\frac{2H\mu}{kT}\bar{L},$$

siendo chico el factor,

DIBUJOS

$$A \approx kT_c \frac{N}{2} \bar{L}^2 + kTN \log \left(\frac{1 - \bar{L}^2}{4} \right)$$

El efecto del $H \neq 0$ es entonces romper la degeneración. Por otro lado \bar{L} es el valor de magnetización por partícula. Entonces podemos graficar $A(\mu)$

DIBUJO

Las otras funciones termodinámicas resultan (con $H = 0$)

$$\frac{M}{\mu N} = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ L_0 & T < T_c \end{cases}$$

$$\frac{A}{N} = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \frac{\gamma J}{2} \bar{L}_0^2 + \frac{kT}{2} \log \left(\frac{1 - \bar{L}_0^2}{4} \right) & T < T_c \end{cases}$$

$$\frac{U}{N} = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ -\frac{\gamma J}{2} \bar{L}_0^2 & T < T_c \end{cases}$$

$$\frac{C}{N} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{U}{N} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\gamma J}{2} \bar{L}_0^2 \right) = -\gamma J L_0 \frac{dL_0}{dT}$$

donde L_0 debe computarse numéricamente pero podemos aproximar en dos límites $T \approx 0$ y $T \approx T_c$

$$L_0 = \tanh \left(\frac{T_c L_0}{T} \right) = \frac{(1 - e^{-2x})}{1 + e^{-2x}} \approx (1 - e^{-2x})^2$$

siendo $x \equiv T_c L_0 / T$ y amasando tenemos

$$\begin{cases} L_0 \approx 1 - 2 e^{-T_c L_0 / T} & \text{si } T_c / T \gg 1 \\ L_0 \approx 3^{1/2} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} & \text{si } T_c \approx T \end{cases}$$

DIBUJOS

7.2.2 Aproximación de Bette-Peierls

Tiene en cuenta correlaciones de corto orden. Se piensa en un elemento fundamental de la red de spines y el efecto de toda la red sobre el mismo.

$z \equiv$ parámetro que mide el efecto de la red sobre el elemento

dibujete

$P(s, n)$ es la probabilidad de que el spin central tenga valor 's' y halla 'n' vecinos \oplus de manera que

$$P(+, n) \rightarrow n \text{ pares } ++, \quad \gamma_- n \text{ pares } +-$$

$$P(-, n) \rightarrow n \text{ pares } +-, \quad \gamma_- n \text{ pares } --$$

Para un dado n hay (γn) [combinatorio] posibles ordenamientos. Se propone:

$$P(+, n) = \frac{1}{q} \binom{\gamma}{n} e^{\beta J(2n-\gamma)} z^n$$

$$P(-, n) = \frac{1}{q} \binom{\gamma}{n} e^{\beta J(\gamma-2n)} z^n$$

con q una normalización.

$$\sum_{n=0}^{\gamma} [P(+, n) + P(-, n)] = 1$$

$$q = \sum_{n=0}^{\gamma} \binom{\gamma}{n} z^n [e^{2\beta J n} \cdot e^{-\beta J \gamma} + e^{-2\beta J n} \cdot e^{\beta J \gamma}]$$

y armando binomios dentro del paréntesis puede arribarse a

$$q = [z e^{\beta J} + e^{-\beta J}]^{\gamma} + [e^{\beta J} + z e^{-\beta J}]^{\gamma}$$

Ahora se tendrá

$$\frac{N_+}{N} = \frac{1}{2}(L+1) = \sum_{n=0}^{\gamma} P(+, n) = \frac{1}{q} [e^{\beta J} + z e^{-\beta J}]^{\gamma}$$

$$\frac{N_{++}}{N\gamma/2} = \frac{1}{2}(\sigma+1) = \frac{1}{\gamma} \sum_{n=0}^{\gamma} n P(+, n) = \frac{z}{q} e^{\beta J} [e^{-\beta J} + z e^{\beta J}]^{\gamma-1}$$

Estamos usando teorema del binomio, ponerlo en apéndice de cuentas.

y suponemos que estas dos ecuaciones se cumplen en toda la red. Entonces tenemos L, σ en función de z y T . Dado que los centros son indistinguibles de un vecino,

$$\sum_{n=0}^{\gamma} P(+, n) = \frac{1}{\gamma} \sum_{n=0}^{\gamma} n [P(+, n) + P(-, n)]$$

pero

$$\frac{\partial}{\partial z} P(+, n) = P(+, n) \frac{n}{z}$$

de manera que

$$z = \left(\frac{1 + z e^{2\beta J}}{z + e^{2\beta J}} \right)^{\gamma-1} \quad (2.1)$$

y podemos calcular

$$L = \frac{z^x - 1}{z^x + 1} \quad \sigma = \frac{2z^2}{(1 + z e^{-2\beta J})(1 + z^x)} - 1$$

considerando $x \equiv \frac{\gamma}{\gamma-1}$

Pero (2.1) debe hacerse gráficamente

- $z = 1$ es solución siempre
- Si z_0 es solución, entonces $1/z_0$ también lo es
- $z = 1$ hace $L = 0$ y $z \rightarrow \infty$ hace $L = 1$

DIBUJO

Hay que ver la pendiente C de la curva azul en $z = 1$,

$$\text{pendiente} \equiv C = \frac{(\gamma - 1)(e^{4\beta J} - 1)}{(1 + e^{2\beta J})^2}$$

Si $C < 1$ DIBUJO $z = 1$ única solución

$$\text{Si } C > 1 \text{ DIBUJO } \begin{cases} z = 1 \text{ descartada por ser mínimo} \\ z_0 \\ 1/z_0 \text{ obtenida de intercambiar } \oplus \text{ por } \ominus \end{cases}$$

La T_c se impone desde

$$1 = \frac{(\gamma - 1)(e^{4\beta J} - 1)}{(1 + e^{2\beta J})^2}$$

que lleva a

$$\frac{1}{kT_c} = \frac{1}{2J} \log \left(\frac{-\gamma}{2-\gamma} \right)$$

$$\boxed{kT_c = \frac{2J}{\log \left(\frac{\gamma}{\gamma-2} \right)}}$$

$$T > T_c \quad \begin{cases} z = 1 \\ L = 0 \end{cases}$$

$$T < T_c \quad \begin{cases} Z > 1 \\ L > 0 \end{cases}$$

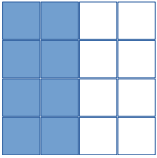
y en este último caso, con $z > 1$, hay magnetización espontánea.

DIBUJO

El c_V no se va a cero para $T > T_c$. La solución exacta, Onsager, tiene allí una divergencia logarítmica.

7.2.3 Cosas sin título

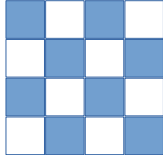
dibujillos tipo tablero de ajedrez



$$\frac{N_+}{N} = \frac{1}{2} \rightarrow L = 0$$

$$\frac{N_{++}}{\gamma/2N} = \frac{1}{2} \rightarrow \sigma = 0$$

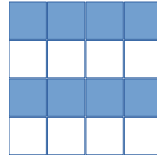
$$\mathcal{M} = 0$$



$$\frac{N_+}{N} = \frac{1}{2} \rightarrow L = 0$$

$$\frac{N_{++}}{\gamma/2N} = 0 \rightarrow \sigma = -1$$

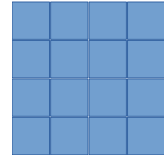
$$\mathcal{M} = 0$$



$$\frac{N_+}{N} = \frac{1}{2} \rightarrow L = 0$$

$$\frac{N_{++}}{\gamma/2N} = \frac{1}{4} \rightarrow \sigma = -\frac{1}{2}$$

$$\mathcal{M} = 0$$



$$\frac{N_+}{N} = 1 \rightarrow L = 1$$

$$\frac{N_{++}}{\gamma/2N} = 1 \rightarrow \sigma = 1$$

$$\mathcal{M} = 1$$

Ahora las energías son

$$E = -H\mu NL - \frac{\gamma}{2} JN(2\sigma - 2L + 1)$$

$$E = -\frac{J\gamma N}{2} \mid E = \frac{\gamma}{2} JN \mid E = 0 \mid E = -H\mu N - \frac{\gamma}{2} JN$$

Notemos que $N_{++}/(\gamma/2)N$ significa que todas las líneas $\oplus - \oplus$ dividido sobre todas las líneas posibles ($\oplus - \oplus, \oplus - \ominus, \ominus - \ominus$).

7.2.4 Orden corto y orden largo

dibujo bola spines

N_+/N : no me dice algo preciso en A. Creciendo hacia B va adquiriendo cada vez más sentido, entonces es un parámetro global.

$N_{++}/(\gamma/2)N$: tiene sentido en A. Creciendo hacia B ya en general no lo conservará, entonces es un parámetro local. **En** $N_{++}2/(\gamma N)$

note que nos paramos en un \oplus para que tenga el sentido de vecinos con \oplus .

$$A = U - TS$$

Con ST chicos la minimización de A la domina U (min.) pero con U chicas la minimización de A la domina TS (ma)

7.2.5 Comentario magnetización

DIBUJETE

Con $H = 0$ es claro que deberíamos tener $\langle M \rangle = 0$ por simetría entre \oplus y \ominus .

Los dos ramos son equivalentes, pero el sistema cae en una u otra por una “rotura espontánea de simetría” llevada a cabo por un $H \rightarrow 0$ o por impurezas.

Acá hay una cuenta que no paso que tiene que ver con el $\log Q$.

El mínimo de A será

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{L} = 0 \quad T > T_c \\ \bar{L} = \begin{cases} 0 \\ L_0 \\ -L_0 \end{cases} \quad T < T_c \end{array} \right.$$

dibujo

dibujo

dibujo

La presencia de $H \neq 0$ añade un término

$$A \approx -NH\mu I + \dots$$

que hará menor a A en $+L_0$ y mayor en $-L_0$. Rompe degeneración.

$$L_0 = \tanh\left(\frac{\gamma J}{kT}L_0\right) = \tanh\left(\frac{T_c L_0}{T}\right)$$

dibujete

7.2.6 Metropolis Monte-Carlo

Repaso de teoría de procesos de Markov.

Y es una variable estocástica en un espacio muestral (y_1, y_2, \dots) Sea por simplicidad todo equiprobable, entonces

$$P(y_1) = \frac{1}{4}$$

$$\text{Conjunta} \rightarrow P(y_1; y_2) = \frac{1}{12}$$

$$\text{Condicional} \rightarrow P(y_1|y_2) = \frac{1}{3}$$

Y puede tomar cualquier valor de su espacio muestral.

Asumo que estoy con probabilidad 1 (certeza) en y_1 tengo tres flechas

$$P(y_1)P_{\frac{1}{1}}(y_1|y_2) = P(y_1; y_2)$$

Las normalizaciones vienen de integrar

- $\int P(y_1)dy_1 = 1$
- $\int P(y_1|y_2)dy_2 = 1$

Para procesos de Markov sólo interesará un único paso anterior. El sistema no tiene mucha memoria que digamos.

$$P(y_1|y_2) \equiv \text{Probabilidad de transición}$$

El proceso de Markov lo definimos por

$$i)P(y_1, t_1) \quad \quad ii)P(y_1, t_1|y_2, t_2)$$

$$P_3(y_1; y_2; y_3) = P(y_1; y_2)P_{2/1}(y_1; y_2|y_3) = P(y_1)P_{1/1}(y_1|y_2)P_{2/1}(y_1; y_2|y_3)$$

y como en Markov sólo cuenta un paso,

$$\underbrace{P_3(y_1; y_2; y_3)}_{\text{Markov}} = P(y_1)P_{1/1}(y_1|y_2)P_{1/1}(y_2|y_3)$$

$$\int dy_2 P_3(y_1; y_2; y_3) = \int dy_2 P(y_1)P_{1/1}(y_1|y_2)P_{1/1}(y_2|y_3)$$

y por “reducción”,

$$P_2(y_1; y_3) = P(y_1) \int dy_2 P_{1/1}(y_1|y_2)P_{1/1}(y_2|y_3) = P(y_1)P_{1/1}(y_1|y_3).$$

Sea ahora un espacio muestral discreto (y_1, y_2, \dots, y_L) con el tiempo discretizado

$$P_1(y_j, 1) = \sum_i^L P_1(y_i, 1) P_{1/1}(y_i, 0 | y_j, 1) = \sum_i^L P_2(y_i, 0; y_j, 1)$$

donde 1 es el paso de tiempo.

La información de las transiciones se introduce en

$$Q_{ij} = P(y_i, 0 | y_j, 1) \rightarrow \sum_i^L Q_{ij} = 1 \forall j$$

Para todo el sistema podemos definir un vector de dimensión L

$$\vec{P}(1) = [(y_1, 1)(y_2, 1) \dots (y_L, 1)]$$

$$\vec{P}(1) = \vec{P}(0)Q \Rightarrow \vec{P}(s) = \vec{P}(s-1)Q = \vec{P}(s-2)Q^2 = \dots$$

$$\vec{P}(s) = \vec{P}(0)Q^s$$

con s número de pasos.

Es regular la matriz estocástica Q si existe $k : [Q^k]_{ij} > 0 \forall i, j$. Si es regular, entonces existe $\$: Q^\$ = Q^{\$+1}$ y entonces $T = QT$ con $T \equiv Q^\$$.

Llegado un momento, $\$$ pasos, el sistema ya no cambia. A partir del paso $\$$ la matriz Q ya no cambia la distribución en \vec{P} .

Cadenas de Markov son en espacios discretos.

Hay una hoja con algunas preguntas pegada acá.

$$P(\$) = P(0)Q^\$$$

$$P(\$+1) = P(0)Q^{\$+1} = P(0)Q^\$$$

$$\vec{P} = \vec{P}Q,$$

lo cual define el equilibrio. Este punto fijo define

$$T = Q^\$ = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \dots & \omega \\ \alpha & \beta & \dots & \omega \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha & \beta & \dots & \omega \end{pmatrix}$$

7.3 Método de Metropolis Monte Carlo

Tenemos el espacio \mathbb{R}^{3N} dimensional para un sistema de N partículas. Un punto es el estado del sistema.

DIBUJETE

Queremos generar una cadena de Markov con probabilidades constantes de transición.

Subdividimos el volumen \mathbb{I} en S celdas; el estado del sistema a un paso n es su ubicación en la celda S_k , $k = 1, 2, \dots, S$. La energía en ese estado es U_k .

DIBUJO

El sistema visita estados en un paso de tiempo (no es el tiempo físico)

$$P_{12} \equiv P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$$

que es la probabilidad de ir desde 1 a 2 (transición)

Los estados se ponderan de acuerdo a su energía U_k para que aparezcan en la cadena con frecuencia $\propto \exp(-\beta U_k)$

De esta forma la cuenta converge al canónico.

$$\sum_{k=1}^S p_{jk} = 1 \forall j \quad \text{normalización}$$

$$f_{ij}^{(n)} = P(y_t, y_{t-1}, \dots, y_{t-n+1} | y_{t-n})$$

y con $n = 3$

$$f_{ij}^{(3)} = P(\underbrace{y_t, y_{t-1}, y_{t-2}}_{S_j} | \underbrace{y_{t-3}}_{S_i})$$

$$f_{ij}^{(1)} = P(\underbrace{y_t}_{S_j} | \underbrace{y_{t-1}}_{S_i})$$

$$f_{ij}^{(n)} = p_{ij}^{(n+1)} - \sum_{r=1}^n f_{ij}^{(r)} p_{ij}^{(n-r+1)}$$

El tiempo medio de recurrencia es

$$m_{ij} = \sum_{n=1}^{\infty} n f_{ij}^{(n)},$$

(que es el tiempo de recurrencia medio entre los estados i y j) con la condición

$$1 = \sum_{n=1}^{\infty} f_{ij}^{(n)}$$

donde aquí estamos viendo la suma entre todos los caminos para llegar desde i a j ; debe dar uno. Siempre hay un camino entre dos estados (la red es conexa).

ESQUEMITA

m_{ij} me dice el número medio de pasos de tiempo n que tengo entre i y j .

Un estado i es recurrente si

$$\sum_{n=1}^{\infty} f_{ii}^{(n)} = 1$$

partiendo de i , si espero $n = \infty$ pasos vuelvo con certeza a i .

$$m_{ii} < \infty \rightarrow \text{positivos}$$

$$m_{ii} = \infty \rightarrow \text{nulos}$$

$$\text{si } p_{mn}^{(n)} \neq 0 \text{ sólo con } n = \alpha d (\alpha \in \mathbb{Z}) \rightarrow \text{periódicos}$$

y en cambio si $d = 1$ entonces son aperiódicos.

Si para algún m, n , $p_{ij}^{(n)} \neq 0$ y $p_{ji}^{(n)} \neq 0$, entonces S_i y S_j son mutuamente accesibles (misma clase). DIBUJO.

Cadena de estados que pertenecen a la misma clase: IRREDUCIBLE.

Si los estados pertenecen a la misma clase cumplen UNA de estas condiciones

- Son todos no recurrentes
- Son todos positivos
- Son todos nulos

Todos los estados están conectados en \mathbb{T} (su probabilidad es no nula) y entonces si uno solo de ellos es nulo y son de la misma clase entonces deben ser todos nulos. Lo mismo si uno es positivo, todos deben serlo.

DIBUJO

Cadena ergódica: cadena irreducible finita, con todos sus estados aperiódicos. Se dará que:

$$\boxed{\lim_{n \rightarrow \infty} p_{jk}^{(n)} = \pi_k \quad \forall k}$$

Con infinitos loops la probabilidad de llegar desde cualquier 'j' no depende del punto inicial 'j'. La probabilidad del estado 'k' tiene un valor asintótico estable

$$\pi_k = \frac{1}{n_k} \quad (\text{razonable})$$

$$\sum_{k=1}^S \pi_k = 1 \quad (\text{normalización})$$

$$\pi_k = \sum_{j=1}^S \pi_j p_{jk} \quad (\text{razonable})$$

dibujin

7.3.1 Metropolis

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_s e^{-\beta E(s)} f(s)}{\sum_s e^{-\beta E(s)}} \quad \text{Promedio en el ensamble}$$

La probabilidad del estado asintótico del sistema será:

$$\pi(s) = \frac{e^{-\beta E(s)}}{\sum_s e^{-\beta E(s)}}$$

pero no conozco todos los posibles 's' y no puedo evaluar \sum_s . Pido reversibilidad macroscópica y entonces

$$\pi_k p_{ki} = \pi_i p_{ik}$$

luego,

$$\sum_i \pi_k p_{ki} = \sum_i \pi_i p_{ik}$$

y entonces

$$\pi_k \sum_i p_{ki} = \pi_k = \sum_i \pi_i p_{ik}$$

Entonces, si se da REVERSIBILIDAD + ERGODICIDAD + NORMALIZACIÓN se tiene que la cadena converge.

El método: Se propone una P^* cadena de Markov con

$$p_{ij}^* \geq 0, p_{ij}^* = p_{ji}^* \quad \sum_j p_{ij}^* = 1$$

$$p_{ij} = \begin{cases} p_{ij}^* & \text{si } \frac{\pi_j}{\pi_i} \geq 1 \\ p_{ij}^* \frac{\pi_j}{\pi_i} & \text{si } \frac{\pi_j}{\pi_i} < 1 \end{cases}$$

donde lo primero significa que es más probable terminar en j que en i .

$$p_{ii} = p_{ii}^* + \sum_j' p_{ij}^* \left(1 - \frac{\pi_j}{\pi_i}\right) \quad ' \text{ con } \pi_j \geq_p i_i$$

$$\sum_j p_{ij} = 1 = p_{ii}^* + \sum_j' p_{ij}^* + \sum_{j \neq i}'' p_{ij}^* \quad '' \text{ con } \pi_j \geq_p i_i$$

Tenemos tres situaciones $\pi_i < \pi_j, \pi_i = \pi_j, \pi_i > \pi_j$

$$p_{ij} = p_{ij}^* \frac{\pi_j}{\pi_i} = p_{ij}^* \frac{\pi_j}{\pi_i} = p_{ji} \frac{\pi_j}{\pi_i}$$

y entonces

$$\pi_i p_{ij} = \pi_j p_{ji} \rightarrow \text{vale macho, vale}$$

$$\frac{\pi_j}{\pi_i} = \frac{e^{-\beta E(s_j)}}{e^{-\beta E(s_i)}} \quad \text{se eliminó la } \sum_s$$

dibujete con condiciones periódicas de contorno

7.3.2 Aplicación a Ising

$$\mathcal{H} = -H\mu \sum_i S_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j$$

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \rightarrow C = \frac{1}{kT^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$$

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial T} \rightarrow \chi = \frac{1}{kT} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2)$$

Las probabilidades de transición serán:

$$p_{ij} = e^{-\beta \Delta E}$$

de modo que para un sistema con single spin flip se tendrá:

1	$\Delta E = 8J$	El menos conveniente
4	$\Delta E = 4J$	
6	$\Delta E = 0$	Caso neutro
4	$\Delta E = -4J$	
1	$\Delta E = -8J$	Es más conveniente

Con estas consideraciones tengo todas las probabilidades de MMC tres dibujetes seguidos

En la columna dos hacer unos grafiquetes vectoriales chulos!

7.4 Fenómenos críticos

Existe analogía entre sistemas magnéticos (H, M) y gases (p, V)

$$H, M, T \qquad p, V, T$$

$$H \equiv P \qquad -M \equiv V$$

$$dU = TdS + HdM + \mu dM$$

y con N fijo,

$$T.dS = dU - H.dM$$

$$c_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V, \kappa_T = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_T$$

$$A = U - TS \qquad dA = dT - TdS - SdT = HdM + \mu dM - SdT$$

$$c_M = T \left. \frac{dS}{dT} \right|_M = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_M = -T \left. \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right|_M$$

$$\left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{M,N} = -S \qquad \left. \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right|_{M,N} = - \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{M,N}$$

$$\chi_T \equiv \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_T = \left. \frac{\partial}{\partial H} \left(\left. \frac{\partial G}{\partial H} \right|_T \right) \right|_T = - \left. \frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \right|_T$$

$$G = U - TS - HM \qquad dG = dA - HdM - MdH = \mu dN - SdT - MdH$$

$$M = \sum s_i = NL \qquad \chi_T = \left. \frac{\partial NL}{\partial H} \right|_T$$

sabiendo que

$$\bar{L} = \tanh(\beta H\mu + \beta\gamma J\bar{L})$$

Derivando ambos lados:

dibujos

L revienta en $T = T_c$

y las derivadas segundas de G discontinuas en T_c

Landau propone una teoría unificada de comportamiento de un sistema cerca del punto crítico. Introduce el parámetro de orden m_0 que vale 0 si $T > T_c$ y $\neq 0$ si $T < T_c$.

La idea es expandir $A = A(m_0)$. Con $H = 0$ el sistema es simétrico y entonces términos pares

$$t \equiv \frac{T - T_c}{T_c} = \frac{T}{T_c} - 1 \qquad Y = \text{Fuerza generalizada}$$

$$\Psi(t, m_0, Y) = \Psi_0(t, Y) + r(t)m_0^2 + s(t)m_0^4$$

$$N \frac{\partial L}{\partial H} = N \frac{\partial L}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial H}$$

y la derivada parcial del medio revienta.

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Psi}{\partial m_0} &= 0 & \frac{\partial^2 \Psi}{\partial m_0^2} &\geq 0 \\ \frac{\partial \Psi}{\partial m_0} &= 2r(t)m_0 + 4s(t)m_0^3 = 0 & \frac{\partial \Psi}{\partial m_0} &= 2r(t) + 12s(t)m_0^2 \geq 0 \\ m_0^2 &= -\frac{r(t)}{2s(t)}\end{aligned}$$

y con m_0 grande se tiene que $s(t) > 0$ controla la concavidad.

Elegimos

$$r > 0 \quad T > T_c \quad \rightarrow \quad \text{mínimo en } m_0 = 0$$

$$r < 0 \quad T < T_c \quad \rightarrow \quad \text{mínimos en } m_0 \neq 0$$

siendo estos mínimos localizados en $\pm \sqrt{-r(t)/(2s(t))}$.

$$\Psi \text{ continua en } t = 0 \rightarrow r = 0 \text{ en } T = T_c$$

$$r(t) = \alpha_2 t \quad s(t) = 2\alpha_4 > 0 \quad \text{así}$$

$$2\alpha_2 t - 3\alpha_2 t = -\alpha_2 t = -\alpha_2 \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) \geq 0$$

y esta cuenta significa que si $T < T_c$ es $\alpha_2 < 0$ y si $T > T_c$ es $\alpha_2 > 0$
dibujo

$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi_0 - \frac{\alpha_2^2 t^2}{4\alpha_4} & T < T_c \\ \Psi &= \Psi_0 & T > T_c \\ C_M &= -T \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \Big|_M = \begin{cases} -T \frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial T^2} \\ -T \frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial T^2} + 2T \frac{\alpha_2}{4\alpha_4} \frac{1}{T_c^2} \end{cases}\end{aligned}$$

Si hay campo externo :

$$\Psi = \Psi_0 + \alpha_2 t m_0^2 + 2\alpha_4 m_0^4 - f m_0$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial m_0} = 2\alpha_2 t m_0 + 8\alpha_4 m_0^3 - f = 0$$

y derivando contra f ,

$$2\alpha_2 t \frac{dm_0}{df} + 24\alpha_4 m_0^2 \frac{dm_0}{df} - 1 = 0$$

$$\chi = \frac{dm_0}{df} = \frac{1}{2\alpha_2 t + 24\alpha_4 m_0^2}$$

Con $f \rightarrow 0$ recordamos

$$T > T_c \quad m_0 = 0 \quad \rightarrow \quad \chi \rightarrow \frac{1}{2\alpha_2 t} = \frac{T_c}{2\alpha_2(T - T_c)}$$

$$T < T_c \quad m_0 = -\frac{\alpha_2 t}{4\alpha_4} \quad \rightarrow \quad \chi \rightarrow -\frac{1}{4\alpha_2 t} = -\frac{T_c}{4\alpha_2(T - T_c)}$$

Ambos revienta en T_c

DIBUJO

7.5 Exponentes críticos

- Al cruzar el punto crítico el parámetro de orden crece.
- En la vecindad del punto crítico el sistema sobrelleva procesos de ajuste, entonces hay grandes fluctuaciones.
- Algunas fluctuaciones termodinámicas tienen diferentes comportamientos.

Los exponentes críticos describen la naturaleza de las singularidades en el punto crítico. Son seis: $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \eta, \nu$

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad \text{parámetro}$$

Cerca del punto crítico las funciones termodinámicas pueden escribirse como:

$$f(t) = At^\lambda(1 + Bt^\eta + \dots), \quad \eta > 0$$

y tenemos un exponente crítico λ

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\log f(t)}{\log t} \begin{cases} < 0 & \text{diverge } f(t) \\ > 0 & \text{a } 0 \\ = 0 & \text{divergencia logarítmica} \end{cases}$$

	expresión	rango
C_M, C_v	$(-t)^{-\alpha}$	$t < 0$
	$(t)^{-\alpha}$	$t > 0$
M	$(-t)^\beta$	$t < 0$
$\frac{\partial V}{\partial p} \propto \kappa_T, \chi_T$	$(-t)^{-\gamma'}$	$t < 0$
	$(t)^{-\gamma'}$	$t > 0$
H	$ M ^\delta$	$t = 0$
P	ρ^δ	$t = 0$

Se cumplen ciertas desigualdades entre exponentes:

$$\text{Rushbroke} \quad 2 \leq \gamma' + 2\beta + \alpha' \quad (H = 0)$$

$$\text{Griffiths} \quad \alpha' + \beta(1 + \delta) \geq 2$$

Justamente M es el parámetro de orden y $M = 0$ con $t > 0$

7.5.1 Exponentes críticos Van Der Waals

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\bar{p} = \frac{p}{p_c} \rightarrow \frac{p - p_c}{p_c} = \bar{p} - 1 = p, v, t$$

Y como en $T = T_c$ es $t = 0$ entonces

$$2p\left(1 + \frac{7v}{2} + 4v^2 + \frac{3v^2}{2}\right) = -3v^3 + 8t(1 + 2v + v^2)$$

pero $t = 0$,

$$p = -\frac{3}{2}v^3 \left(1 + \frac{7v}{2} + 4v^2 + \frac{3v^2}{2}\right)^{-1}$$

$$\delta = 3$$

Para la teoría de Landau es:

$$M = m_0 = \left(\frac{\alpha_2}{2\alpha_4}\right)^{1/2} (T_c - T)^{1/2} \rightarrow \beta = 2$$

$$\chi = \begin{cases} \propto \frac{1}{t} & t > 0 \\ \propto \frac{1}{-t} & t < 0 \end{cases} \rightarrow \gamma = \gamma' = 1$$

C_H tiene $\alpha \approx 0$, $\alpha' \approx 0$ (ver que no dependen de t)

Las transformaciones de primer orden $\frac{\partial G}{\partial T}$, $\frac{\partial G}{\partial x}$ son discontinuas.

7.5.2 Sobre trabajo y relación p, V [mover]

$$dU = dQ - pdV$$

DIBUJO

El sistema entrega trabajo al entorno si $pdV > 0$ y entonces $dV > 0$ (expansión) pues $p > p_{ext}$

El sistema absorbe energía en forma de trabajo si $pdV < 0$ y entonces $dV < 0$ (compresión) pues $p < p_{ext}$

p y V no varían separadamente; si p sube entonces V baja.

$$\text{Si } p > p_{ext} \rightarrow \text{exp. } dV > 0 (dp < 0)$$

$$\text{Si } p < p_{ext} \rightarrow \text{comp. } dV < 0 (dp > 0)$$

y V decrece con p subiendo.

$$\underbrace{p}_{\text{intensiva}} \underbrace{dV}_{\text{extensiva}} = dW \quad p > 0 \text{ siempre}$$

Para el sistema magnético si $H > 0$ entonces $dM > 0$

$$dU = dQ + HdM$$

donde el segundo miembro es el trabajo magnético realizado por el sistema.

Si el sistema se ordena $dM > 0$ y baja su energía y por ende hace trabajo.

Este sistema hace trabajo no mecánico.

7.5.3 Comentarios varios [mover]

Los efectos de la estadística cuántica surgen de la indistinguibilidad de las partículas.

$$\frac{\lambda^3}{v} \ll 1 (\text{Clásico})$$

$$\frac{\lambda^3}{v} \approx 1 (\text{Cuántico})$$

Cuando $\lambda^3/v \approx 1$ surgen efectos cuánticos y tiene importancia la estadística de las partículas (BE o FD).

Para un sistema de cuasipartículas es $\mu = 0$. En general,

$$\mu = \mu(T)$$

es un valor único para el sistema y depende de la temperatura.

- gas ideal
 - clásico : partículas no interactuantes. T alta y v alto.
 - cuántico : partículas no interactuantes. T baja y v bajo.
- bosones
 - partículas
 - cuasipartículas : no tienen masa. N no está fijo.
- fermiones
 - partículas

7.5.4 Para apéndice [mover]

$$\Gamma\left(m + \frac{1}{2}\right) = \left(m - \frac{1}{2}\right) \left(m - \frac{3}{2}\right) \dots \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \Gamma(1/2), m \in \mathbb{N}$$

$$\Gamma(3/2) = \Gamma(1 + 1/2) = \frac{1}{2} \Gamma(1/2) = \frac{\pi^{1/2}}{2}$$

Calculando momentos permitidos en una caja es de lo más divertido y resulta

$$\frac{V}{h^3} d|\mathbf{p}| = 1$$

donde $d\mathbf{p} = dx\hat{x} + dy\hat{y} + dz\hat{z}$ y $d|\mathbf{p}| = dxdydz$ en cartesianas. En cambio en esféricas es

$$4\pi p^2 \frac{V}{h^3} dp = 1$$

$$1 = \frac{V \hbar dk \hbar^2 k^2 4\pi}{h^3} = \frac{V 4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3}$$

Para pasaje de $\sum_{\mathbf{p}}$ a $\int d^3p d^3q$ utilizamos los siguientes

$$dp_x dx = h \quad \text{Incertidumbre}$$

y entonces

$$d^3p d^3x = h^3 \quad \rightarrow \quad \frac{1}{h^3} d^3p d^3x = 1$$

y parece que

$$\frac{V}{h^3} \int d^3p = 1$$

Anoté que no estoy seguro de esta última cuenta, en lápiz tenue.

Evolución temporal de sistemas macroscópicos

8.1 Teorema de Liouville

Un sistema de N partículas en el espacio físico $3D$ descrito por

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\{p_i, q_i\}, t) \quad 1 \leq i \leq 3N$$

evolucionará de acuerdo a

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad \dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$$

Entonces se tendrá que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial t} \right]$$

$\rho = \rho(\{p_i, q_i\}, t)$ describe un ensamble

Pero el número de estados se conserva. Sea ω un volumen arbitrario, el número de estados en ω es

$$\Omega_\omega = \int \rho d^{3N}q d^{3N}p \equiv \int_\omega \rho d\omega$$

y entonces si hay una variación es porque se fugan estados de ω y

Los estados que se fugan van a parar a otros ω dentro del ensamble

$$-\frac{\partial}{\partial t} (\Omega_\omega) = \int_{S=\partial\omega} \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S}$$

siendo el rhs el flujo saliente de estados del volumen ω huyendo por la superficie S y siendo $\mathbf{v} \equiv (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_{3N})$. Aplicando teorema de la divergencia,

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho d\omega &= \int_{\omega} \text{div}(\rho \mathbf{v}) d\omega \\ \int_{\omega} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) \right] d\omega &= 0 \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i^{3N} \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) &= 0 \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i^{3N} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} &= 0 \end{aligned}$$

y vemos que se tiene un cero en

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} \right) &= 0 \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i^{3N} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i &= 0 \end{aligned}$$

El ensamble evoluciona como un fluido incompresible, pues el volumen se conserva.

8.2 Jerarquía BBGKY

Podemos definir funciones de correlación f_s . Las ecuaciones de movimiento para calcularlas resultan acopladas de modo que relacionan f_1 con f_2 , f_2 con f_3 , etc.

Este sistema es la jerarquía BBGKY. Truncándola se puede llegar a Boltzmann

$$z_i \equiv (\vec{p}_i, \vec{q}_i) \quad \text{con } i = 1, 2, \dots, N$$

$$1 = \int \rho(z_1, z_2, \dots, z_N) dz_1 \dots dz_N \quad \text{normalizada}$$

$$f_s = \int dz_{s+1} \dots dz_N \rho(z_1, z_2, \dots, z_N) \Rightarrow f_s = f_s(z_1, z_2, \dots, z_s)$$

f_s : probabilidad de hallar
s partículas con ciertos
{ p_i, q_i } ($i = 1, \dots, s$)

Es una manera de pasar
de \mathbb{T} a μ

Dadas $(N - s)$ partículas con cualesquiera \vec{p}, \vec{q} consideramos la probabilidad de tener s partículas con ciertos \vec{p}, \vec{q}

$f_1 = f_1(z_1)$ es la función de distribución

Se reescribe Liouville $\partial\rho/\partial t = 0$ con $\rho = \rho(\{p_i, q_i\}, t)$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial\rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \dot{p}_i = 0$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial q_i} \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_i} = 0$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\nabla_{\vec{q}_i} \rho \cdot \nabla_{\vec{p}_i} \mathcal{H} - \nabla_{\vec{p}_i} \rho \cdot \nabla_{\vec{q}_i} \mathcal{H} \right] = 0 \quad \text{con un } \mathcal{H} \text{ generico}$$

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + \sum_i^N U_i(q_i) + \sum_{i<j}^N V_{ij}(q_i)$$

y tomándole el gradiente

$$\nabla_{\vec{p}_k} \mathcal{H} = \frac{|\vec{p}_k| \hat{k}}{m} = \frac{\vec{p}_k}{m}, \quad \nabla_{\vec{q}_k} \mathcal{H} = \nabla_{\vec{q}_k} U_k + \sum_{i<j}^N \nabla_{\vec{q}_k} V_{kj}$$

$$, \nabla_{\vec{q}_k} \mathcal{H} = -\vec{F}_k - \sum_{i<j}^N \vec{K}_{kj}$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\vec{p}_i}{2m} \cdot \nabla_{\vec{q}_i} \rho + \vec{F}_i \cdot \nabla_{\vec{p}_i} \rho + \sum_{i<j}^N \vec{K}_{kj} \cdot \nabla_{\vec{p}_i} \rho = 0$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_i^N \frac{\vec{p}_i}{2m} \cdot \nabla_{\vec{q}_i} + \vec{F}_i \cdot \nabla_{\vec{p}_i} + \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{2} \vec{K}_{kj} \cdot (\nabla_{\vec{p}_i} - \nabla_{\vec{p}_j}) \right] \rho = 0$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \underbrace{\sum_i^N S_i + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N i \neq j P_{ij}}_{\equiv h_N(1,2,\dots,N)} \right] \rho = 0$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + h_N(1,2,\dots,N) \right] \rho = 0$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_i^S S_i + \sum_{i=S+1}^N S_i + \frac{1}{2} \sum_i^S \sum_j^S i \neq j P_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i=S+1}^N \sum_{j=S+1}^N i \neq j P_{ij} \right] \rho = 0$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + h_S(1, 2, \dots, S) + h_{N-S}(S+1, \dots, N) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^S \sum_{j=S+1}^N i \neq j P_{ij} \right] \rho = 0$$

Ahora

$$f_s(1, 2, \dots, S) = \frac{N!}{(N-S)!} \int dz_{S+1} \dots dz_N \rho(1, 2, \dots, S, S+1, \dots, N)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} f_s + h_s f_s = - \frac{N!}{(N-S)!} \int dz_{S+1} \dots dz_N \left[h_{N-S} + \sum_{i=1}^S \sum_{j=S+1}^N P_{ij}(i \neq j) \right] \rho(1, \dots, N)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + h_s \right) f_s = - \sum_{i=1}^S \frac{N!}{(N-S)!} \int dz_{S+1} \dots dz_N \left[\sum_{j=S+1}^N P_{ij} \rho(1, \dots, N) \right]$$

donde

$$\int dz_{S+1} \dots dz_N h_{N-S} \rho = 0$$

y donde

$$\sum_{j=S+1}^N P_{ij} \rho(1, \dots, N) = P_{i,S+1} \rho + P_{i,S+2} \rho + \dots + P_{i,N} \rho = (N-S) P_{i,S+1}$$

entonces

$$\begin{aligned} &= - \sum_{i=1}^S \frac{N!}{(N-S)!} \int dz_{S+1} P_{i,S+1} \int dz_{S+2} \dots dz_N \rho(1, \dots, N) \\ &= - \sum_{i=1}^S \int dz_{S+1} P_{i,S+1} \underbrace{\frac{N!}{(N-S)!} \int dz_{S+2} \dots dz_N \rho(1, \dots, N)}_{\equiv f_{S+1}(1, \dots, S+1)} \end{aligned}$$

y

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + h_s \right) f_s = - \sum_{i=1}^S \int dz_{S+1} \vec{K}_{i,S+1} \cdot \nabla_{\vec{P}_i} f_{S+1}(1, \dots, S+1)$$

con ustedes la jerarquía BBGKY donde el término con $\nabla_{\vec{P}_{S+1}}$ no aporta.

Capítulo 9

Gases diluidos en las proximidades del equilibrio

Sistema clásico diluido, procesos colisionales en términos de σ , sistema grande con paredes reflejantes

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) d^3x d^3p \equiv \# \text{de partículas en el cubo } d^3p, d^3x$$

siendo f la función de distribución de un cuerpo.

La teoría cinética busca hallar $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ para una dada interacción molecular. Sabemos que la interacción es a través de colisiones.

Sin colisiones las moléculas evolucionan de acuerdo a

$$t \rightarrow t + \delta t \quad \mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{v}\delta t \quad \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t$$

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) d^3x d^3p = f(\mathbf{x} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, \mathbf{p}, t + \delta t) d^3x' d^3p'$$

El volumencillo con sus partículas evoluciona en el espacio de fases μ . El volumen evoluciona de acuerdo al jacobiano.

$$d^3r' d^3p' = |J| d^3r d^3p$$

pero

$$J = \frac{\partial(x', y', z', p'_x, p'_y, p'_z)}{\partial(x, y, z, p_x, p_y, p_z)}$$

da

$$1 + \mathcal{O}(\delta t^3)$$

Clásico implica
 $\lambda_{\text{deB}} \ll (V/N)^{1/3},$
 $h/p \ll v^{1/3}$ **o bien**
 $\frac{h}{\sqrt{2mkT}} \ll v^{1/3}$

con lo cual si $\delta t \ll 1$ será $d^3r' d^3p' = d^3r d^3p$ y entonces

$$f(\mathbf{x} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, \mathbf{p}, t + \delta t) = f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$$

pero si hay colisiones

$$f(\mathbf{x} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, \mathbf{p}, t + \delta t) = f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{col}} \delta t$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} \delta t d^3r d^3p = (\bar{R} - R) \delta t d^3r d^3p$$

donde $\bar{R} \delta t d^3r' d^3p'$ es el número de colisiones durante δt en las que una partícula se halla al final en $d^3r' d^3p'$ y $R \delta t d^3r d^3p$ es correspondientemente el número de colisiones durante δt en las que una partícula se halla al comienzo en $d^3r d^3p$.

De t a $t + \delta t$ algunas moléculas de A pasan a B y otras van hacia otros lados. Hacia B llegan moléculas de A y desde fuera.

Dada la dilución consideramos colisiones binarias.

R es el número de colisiones en las cuales la partícula se halla en A y consecuentemente no llega a B (pérdida) (en el cubo d^3V_2) y \bar{R} es el número de colisiones en las cuales la partícula se halla fuera de A y consecuentemente por colisión llega a B (ganancia) (en el cubo d^3V_2).

$$\underbrace{f(\mathbf{v}_2, t) d^3V_2}_{\text{d. blancos}} \underbrace{|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1|}_{\text{condición de colisión}} \underbrace{f(\mathbf{v}_1, t) d^3V_1}_{\text{d. incidentes}} \underbrace{\sigma}_{V_1 V_2 \rightarrow V'_1 V'_2} d^3V'_1 d^3V'_2$$

Si quiero conocer R debo integrar: si la partícula con \mathbf{V}_2 se halla en A integro en todas las \mathbf{V}_1 y en todos los destinos \mathbf{V}'_1 y \mathbf{V}'_2 .

$$\underbrace{f(\mathbf{v}'_2, t) d^3V'_2}_{\text{d. blancos}} \underbrace{|\mathbf{V}'_2 - \mathbf{V}'_1|}_{\text{condición de colisión}} \underbrace{f(\mathbf{v}'_1, t) d^3V'_1}_{\text{d. incidentes}} \underbrace{\sigma}_{V_1 V_2 \rightarrow V'_1 V'_2} d^3V_1 d^3V_2$$

Si quiero conocer \bar{R} debo integrar: si la partícula con \mathbf{V}_2 se halla en B integro en todas las \mathbf{V}'_1 \mathbf{V}'_2 (orígenes) y en todos los destinos \mathbf{V}_1 .

$$d^3V_2 R = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} f(\mathbf{V}_2, t) d^3V_2 |\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| f(\mathbf{V}_1, t) d^3V_1 \underbrace{\sigma}_{12 \rightarrow 1'2'} d^3V'_1 d^3V'_2$$

$$d^3V_2 \bar{R} = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} f(\mathbf{V}'_2, t) d^3V'_2 |\mathbf{V}'_2 - \mathbf{V}'_1| f(\mathbf{V}'_1, t) d^3V'_1 \underbrace{\sigma}_{1'2' \rightarrow 12} d^3V_1 d^3V_2$$

$$d^3V_2 R = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} f_2 f_1 |\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| \underbrace{\sigma}_{12 \rightarrow 1'2'} d^3V'_1 d^3V'_2 d^3V_2 d^3V_1$$

$R \delta t d^3r d^3p$ será finalmente el número de partículas en el cubo $d^3r d^3p$.

Queremos ver cómo varía f en μ .

$$d^3V_2\bar{R} = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} f'_2 f'_1 |\mathbf{V}'_2 - \mathbf{V}'_1| \underset{1'2' \rightarrow 12}{\sigma} d^3V_1 d^3V_2 d^3V'_2 d^3V'_1$$

y si usamos que $|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| = |\mathbf{V}'_2 - \mathbf{V}'_1|$ y $\underset{12 \rightarrow 1'2'}{\sigma} = \underset{1'2' \rightarrow 12}{\sigma}$ entonces

$$\left. \frac{\partial f_2}{\partial t} \right|_{\text{col}} = (\bar{R} - R) d^3V_2 = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) |\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| \underset{12 \rightarrow 1'2'}{\sigma} d^3V'_1 d^3V'_2 d^3V_2 d^3V_1$$

Bajo estas líneas pueden verse los esquemas de integración,

9.0.1 Construcción de una cuenta

Volumen dentro del cual una partícula con \mathbf{V}_1 chocaría a una de \mathbf{V}_2 .

$$\frac{\overbrace{|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| \delta t \delta A}}{\delta t \delta A} \quad \underbrace{f(\mathbf{V}_1, t) d^3V_1}_{\text{densidad de incidentes}}$$

es el # de partículas incidentes con \mathbf{V}_1 que podría colisionar con una de \mathbf{V}_2 en la unidad de tiempo y por unidad de área.

$$\sigma(\mathbf{V}_1 \mathbf{V}_2 \rightarrow \mathbf{V}'_1 \mathbf{V}'_2) d^3V'_1 d^3V'_2$$

es la sección eficaz de dispersión del proceso $\mathbf{V}_1 \mathbf{V}_2 \rightarrow \mathbf{V}'_1 \mathbf{V}'_2$ teniendo como destinos \mathbf{V}'_1 y \mathbf{V}'_2 .

$$[|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| f(\mathbf{V}_1, t) d^3V_1] \sigma_{12 \rightarrow 1'2'} d^3V'_1 d^3V'_2$$

es el # de partículas incidentes con \mathbf{V}_1 dispersadas en \mathbf{V}'_1 y con el blanco yendo a \mathbf{V}'_2 por unidad de tiempo y volumen.

$$[f(\mathbf{V}_2, t) d^3V_2] |\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| f(\mathbf{V}_1, t) d^3V_1 \sigma d^3V'_1 d^3V'_2$$

es el # de partículas dispersadas hacia \mathbf{V}'_1 y \mathbf{V}'_2 proviniendo de \mathbf{V}_1 y \mathbf{V}_2 por unidad de tiempo y de volumen.

Quisiera conocer $R dt d^3r d^3v$ (# de colisiones durante dt en las cuales una partícula inicial –blanco– se halla en d^3r con d^3v)

pérdida; si golpeo un blanco en V_2 lo saco del volumen

$$R dt d^3r d^3v = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} dt d^3r f(\mathbf{V}_2, t) d^3V_2 |\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| f(\mathbf{V}_1, t) d^3V_1 \sigma d^3V'_1 d^3V'_2$$

y también $\bar{R} dt d^3r d^3v$ (# de colisiones durante dt en las cuales una partícula final se halla en d^3r con d^3v_2)

Se integra en las incidentes V_1 y en los destinos V'_1, V'_2 .

$$\bar{R} dt d^3r d^3v = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} dt d^3r f(\mathbf{V}'_2, t) d^3V'_2 |\mathbf{V}'_2 - \mathbf{V}'_1| f(\mathbf{V}'_1, t) d^3V'_1 \sigma d^3V_1 d^3V_2$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{col}} \delta t = (\bar{R} - R) \delta t$$

Usando

$$|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| = |\mathbf{V}'_2 - \mathbf{V}'_1| \quad \sigma(12 \rightarrow 1'2') = \sigma(1'2' \rightarrow' 2)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{col}} = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 |\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| \sigma(f(\mathbf{V}'_1, t) f(\mathbf{V}'_2, t) - f(\mathbf{V}_1, t) f(\mathbf{V}_2, t))$$

Por otro lado

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v} \delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F} \delta t, t + \delta t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = f\left(\mathbf{r}, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t, t + \delta t\right) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v} \delta t + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t + \frac{\partial f}{\partial t} \delta t = \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} + \frac{\partial f}{\partial t} \delta t$$

y entonces con $\delta t \rightarrow 0$ es

$$\left(\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} + \frac{\partial}{\partial t} \right) f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{col}}$$

y somos conducidos a

$$\left(\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} + \frac{\partial}{\partial t} \right) f_2 = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma(f'_1 f'_2 - f_1 f_2)$$

la ecuación de transporte de Boltmann.

Se ha supuesto CAOS MOLECULAR, de modo que la correlación de dos cuerpos (función de distribución de dos cuerpos en el mismo punto espacial)

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t)$$

y esto nos lleva a que las velocidades de dos partículas en el elemento d^3r no están correlacionadas. La probabilidad de encontrarlas simultáneamente es el producto de hallarlas a cada una por separado.

Una condición suficiente es

$$f'_1 f'_2 - f_1 f_2 = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{col}} = 0$$

y veremos que es también necesaria.

La solución de equilibrio será aquella independiente del tiempo. Es decir

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0, \quad \int \int \int dV \dots V \sigma(f'_1 f'_2 - f_1 f_2) = 0$$

9.0.2 otra

Supusimos un sistema diluido, con colisiones binarias y llegamos a

$$\left(\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{1}{m} \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} + \frac{\partial}{\partial t} \right) f_2 = \frac{\partial f_2}{\partial t} = \int \int \int d^3 v_1 d^3 v'_1 d^3 v'_2 V \sigma(f_{1'}, f_{2'} - f_1 f_2) \quad (1)$$

Pensamos que en el equilibrio será $\partial f_2 / \partial t = 0$ y sabemos que

$$\text{si } f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2 = 0 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

La función del equilibrio es MB, $f_0(\mathbf{v}) \rightarrow \frac{\partial f_0}{\partial t} = 0$

Definiendo $H(t) = \int d^3 V f(\mathbf{v}, t) \log(f(\mathbf{v}, t))$ vemos que

$$\text{si } \frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{dH}{dt} = 0$$

Ahora, considerando que f satisface (1) probamos que

$$\text{si } f \text{ verifica (1)} \Rightarrow \frac{dH}{dt} \leq 0$$

pero como el integrando en dH/dt no cambia de signo nunca debe anularse para obtener el cero con lo cual

$$\frac{dH}{dt} = 0 \Rightarrow f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2 = 0 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

y en definitiva

$$\boxed{\frac{dH}{dt} = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial t} = 0}$$

y prueba que con

$$f(\mathbf{v}, t)_{t \rightarrow \infty} \rightarrow f_0(\mathbf{v}) \quad \text{con} \quad \frac{\partial f_0}{\partial t} = 0$$

La ecuación (1) asume la hipótesis de CAOS MOLECULAR para su validez.

$f(\mathbf{p}, t)$ en principiao sólo satisface la ecuación de transporte de Boltzmann cuando vale CAOS MOLECULAR. Una tal f es tal que

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad H \text{ es decreciente siempre (un instante luego del CAOS MOLECULAR)}$$

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad \text{si } f(\mathbf{p}, t) = f_{MB} \text{ con } \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

CAOS MOLECULAR entonces significa que H es máximo local, luego decrece rápidamente y además se sale de f_{MB}

9.1 Teorema H y consecuencias

$$H(t) = \int d^3p f(\mathbf{p}, t) \log(f(\mathbf{p}, t)) = \langle \log f(\mathbf{p}, t) \rangle_{\text{no normalizado}}$$

$$\frac{\partial H(t)}{\partial t} = \int d^3p \left(\frac{\partial f}{\partial t} \log f + f \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial t} \right)$$

$$\frac{\partial H(t)}{\partial t} = \int d^3p \frac{\partial f}{\partial t} (1 + \log f)$$

$$\text{Si } \frac{\partial f}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{\partial H}{\partial t} = 0$$

Entonces la anulación de la derivada de H es condición necesaria pero no suficiente para que la derivada de f se anule.

Por otro lado, también vale que si f satisface la ecuación de Boltzmann, entonces

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d}{dt} \langle \log f(\mathbf{p}, t) \rangle_{\text{no normalizado}} \leq 0$$

$$\frac{\partial H(t)}{\partial t} = \int d^3p \frac{\partial f}{\partial t}(\mathbf{p}, t) (1 + \log f)$$

y si consideramos función de \mathbf{v}_2 ,

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma(f'_1 f'_2 - f_1 f_2) [1 + \log f_2]$$

pero el intercambio de V_1 con V_2 no afecta la integral y podemos sumar dos medios,

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} & \left[\int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma(f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [1 + \log f_1] + \right. \\ & \left. \int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma(f'_1 f'_2 - f_1 f_2) [1 + \log f_2] \right] \end{aligned}$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \left[\int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma(f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [2 + \log(f_1 f_2)] \right]$$

pero intercambio de V'_1, V'_2 con V_1, V_2 tampoco afecta, entonces

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \frac{1}{4} \left[\int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma (f_2 f_1 - f'_2 f'_1) [2 + \log(f'_1 f'_2)] + \right. \\ &\quad \left. \int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [2 + \log(f_1 f_2)] \right] \\ \frac{dH}{dt} &= \frac{1}{4} \int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma (f_2 f_1 - f'_2 f'_1) \left[\log \left(\frac{f'_1 f'_2}{f_1 f_2} \right) \right] \end{aligned}$$

y como siempre es

$$(X - Y) \log \left(\frac{Y}{X} \right) \leq 0$$

luego

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

y si

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{dH}{dt} = 0$$

pero de la prueba que acabamos de finalizar vemos que si

$$\frac{dH}{dt} = 0 \Rightarrow f_1 f_2 - f'_1 f'_2 = 0 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

luego

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial f}{\partial t}(\mathbf{v}, t) = 0$$

con f de Boltzmann.

Entonces $dH/dt = 0$ si y sólo si $f_1 f_2 = f'_1 f'_2$ para todas las colisiones. Esta condición se conoce como *balance detallado* y es la condición de equilibrio para el gas.

$$E = \int d^3V f(\mathbf{v}, t) |\mathbf{v}|^2 < \infty$$

$$H = \int d^3V f(\mathbf{v}, t) \log f(\mathbf{v}, t)$$

H es el promedio en la distribución de $\log f(\mathbf{p}, t)$ no normalizado.

Introducción al estudio de procesos de relajación

10.1 Procesos de Markov

Sea Y una variable estocástica que puede tomar valores y_1, y_2, \dots

$$P_1(y_1, t) \equiv \text{Prob. de tomar } y_1 \text{ en } t \text{ (1 paso)}$$

$$P_2(y_1, t_1; y_2, t_2) \equiv \text{Prob. conjunto de tomar } y_1 \text{ en } t_1 \text{ y } y_2 \text{ en } t_2$$

$$P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) \equiv \text{Prob. condicional de tomar } y_2 \text{ en } t_2 \text{ habiendo tomado } y_1 \text{ en } t_1 \text{ (certeza de } y_1)$$

Abreviaremos obviando el tiempo. Además se tiene

$$P(y_1; y_2) \leq P(y_1 | y_2)$$

donde el lhs evalúa los caminos que comunican y_1, y_2 del total y el rhs evalúa los caminos que comunican y_1, y_2 del subconjunto de los que parten de y_1 .

Además

$$P_2(y_1; y_2) = P_1(y_1)P_{1/1}(y_1 | y_2)$$

cumpliéndose lo siguiente

- $\int P_1(y_1) dy_1 = 1$ normalización
- $\int P_{1/1}(y_1 | y_2) dy_2 = 1$ normalización
- $\int P_2(y_1; y_2) dy_1 = \int P_1(y_1) P_{1/1}(y_1 | y_2) dy_1 = P_1(y_2)$ reducción

Las P son densidades de probabilidad, cuando el espacio muestral sea continuo.

Ejemplito numérico

$$P(y_1; y_2) = P(y_1)P(y_1|y_2) = \frac{4}{4} \frac{1}{2} = \frac{2}{7}$$

$$P(y_2; y_1) = P(y_2)P(y_2|y_1) = \frac{3}{7} \frac{2}{3} = \frac{2}{7}$$

Notemos que $P(A|B) \neq P(B|A)$ aunque $P(A; B) = P(B; A)$

Las densidades de muchos pasos: $P(y_1; y_2; y_3)$ son relevantes cuando el sistema tiene “memoria”.

Un proceso es de Markov cuando el estado del sistema depende del paso inmediato anterior únicamente. Se define por

$$P_1(y_1), \quad P_{1/1}(y_1|y_2) \equiv \text{Probabilidad de transición}$$

$$P_{3/1}(y_1, y_2, y_3|y_4) \underset{\text{Markov}}{\rightrightarrows} P_{1/1}(y_3|y_4)$$

Se puede demostrar una ecuación de Chapman-Kolmogorov

$$P_{1/1}(y_1|y_3) = \int P_{1/1}(y_1|y_2)P_{1/1}(y_2|y_3)dy_2$$

10.1.1 Ecuación maestra

Queremos ver la evolución de la $P_1(y_1, t)$

$$\frac{dP_1(y, t)}{dt} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{P_1(y, t + \tau) - P_1(y, t)}{\tau}$$

Usando que

$$P_1(y_2, t + \tau) = \int dy_1 P_1(y_1, t) P_{1/1}(y_1, t|y_2, t + \tau)$$

$$P_1(y_2, t) = \int dy_1 P_1(y_1, t) P_{1/1}(y_1, t|y_2, t)$$

$$\frac{dP_1(y, t)}{dt} = \int dy_1 P_1(y_1, t) \left[\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} (P_{1/1}(y_1, t|y_2, t + \tau) - P_{1/1}(y_1, t|y_2, t)) \right]$$

que se puede escribir de modo que

$$\frac{1}{\tau} \left\{ [1 - \tau \int dy W(y_1, y)] \delta(y_1 - y_2) + \tau W(y_1, y_2) - \delta(y_1 - y_2) \right\}$$

y entonces

$$\begin{aligned}\frac{dP_1(y, t)}{dt} &= \int dy_1 P_1(y_1, t) \left[- \int dy W(y_1, y) \delta(y_1 - y_2) + W(y_1, y_2) \right] \\ \frac{dP_1(y, t)}{dt} &= \int dy_1 P_1(y_1, t) W(y_1, y_2) - \int dy_1 P_1(y_1, t) \int dy W(y_1, y) \delta(y_1 - y_2) \\ \frac{dP_1(y, t)}{dt} &= \int dy_1 P_1(y_1, t) W(y_1, y_2) - \int dy P_1(y_2, t) W(y_2, y) \\ \frac{dP_1(y, t)}{dt} &= \int dy_1 P_1(y_1, t) W(y_1, y_2) - P_1(y_2, t) \int dy W(y_2, y)\end{aligned}$$

donde el primer término en el rhs se interpreta como ganancia (lo que entra) y el segundo pérdida (pues la integral es lo que sale).

$W(y_1, y_2) \equiv$ Transiciones $y_1 \rightarrow y_2$ por la unidad de tiempo

10.1.2 Camino aleatorio y ecuación de difusión

Si ℓ, T son escalas y n_2, s un número entero de pasos

$$P_1(n_2\ell, sT) = \sum_{n_1} P_1(n_1\ell, [s-1]T) P_{1/1}(n_1\ell, [s-1]T | n_2\ell, sT)$$

Quiero saber cuáles son las chances de estar en $n_2\ell$ al tiempo sT sumando todas las transiciones desde diferentes lugares $n_1\ell$.

Si la probabilidad es uniforme

$$P_{1/1}(n_1\ell, [s-1]T | n_2\ell, sT) = \frac{1}{2} \delta(n_2 - [n_1 + 1]) + \frac{1}{2} \delta(n_2 - [n_1 - 1]) = \frac{1}{2} \begin{cases} \text{si } n_2 = n_1 + 1 \\ \text{si } n_2 = n_1 - 1 \end{cases}$$

$$P_1(n_2\ell, sT) = \sum_{n_1} P_1(n_1\ell, [s-1]T) \left\{ \frac{1}{2} \delta(n_2 - [n_1 + 1]) + \frac{1}{2} \delta(n_2 - [n_1 - 1]) \right\}$$

y sumando y restando convenientemente,

$$P_1(n_2\ell, sT) = -\frac{1}{2} P_1([n_2 - 1]\ell, [s-1]T) + \frac{1}{2} P_1([n_2 + 1]\ell, [s-1]T) + P_1(n_2\ell, [s-1]T) - P_1(n_2\ell, [s-1]T)$$

$$\begin{aligned}\frac{P_1(n_2\ell, sT) - P_1(n_2\ell, [s-1]T)}{T} &= \\ \frac{\ell^2}{2T} \left[\frac{P_1([n_2 - 1]\ell, [s-1]T) - 2P_1(n_2\ell, [s-1]T) + P_1([n_2 + 1]\ell, [s-1]T)}{\ell^2} \right] & \\ (1.1) &\end{aligned}$$

Pero esto no es otra cosa que expresiones de las derivadas, de manera que

$$\frac{\delta P(n_2 \ell, sT)}{\delta T} = \frac{\ell^2}{2T} \frac{\delta^2 P(n_2 \ell, [s-1]T)}{\delta \ell^2}$$

Esta es la ecuación de Fokker-Planck

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = C \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}$$

una ecuación de onda para la probabilidad (?)

10.2 Cadenas de Markov

Espacio muestral discreto (dimensión L) ; medimos el tiempo en pasos

$$P_1(y_j, 1) = \sum_i^L P_1(y_i, 0) P_{1/1}(y_i, 0 | y_j, 1)$$

donde la información sobre las transiciones se introduce en

$$Q : Q_{ij} \equiv P_{1/1}(y_i, 0 | y_j, 1)$$

que es la matriz estocástica. Se verifica

$$\sum_i^L Q_{ij} = 1 \quad \forall i$$

y entonces las filas son vectores de probabilidad

$$\overbrace{P(1)}^{1 \times L} = \overbrace{P(0)}^{1 \times L} \overbrace{\hat{Q}}^{L \times L}$$

$$P_j(1) = P_i(0) Q_{ij} \quad \text{Asumimos convención de Einstein}$$

$$P(\vec{s}) = P(\vec{s}-1)Q = P(\vec{s}-2)QQ = \dots = P(\vec{0})Q^s$$

y decimos que Q es estocástica regular si existe $k : [Q^k]_{ij} > 0 \forall i, j$.

Si Q es estocástica regular entonces existe $s : Q^{s+1} = Q^s \equiv T$ y por lo tanto

$$QT = Q^{s+1} = T$$

Si $n > s$

$$P(\vec{n}) = P(\vec{0})Q^n = P(\vec{0})Q^{n-s}Q^s = P(\vec{0})T$$

T es la solución de equilibrio, pues $T = QT$

$$\begin{aligned}\lambda_\alpha \widetilde{\widetilde{P^\alpha}}^{1 \times L} &= \widetilde{\widetilde{P^\alpha}}^{1 \times L} \widetilde{\widetilde{Q}}^{L \times L} \rightarrow 0 = \vec{P}^\alpha (Q - \lambda_\alpha \mathbb{1}) \\ \lambda_\beta \widetilde{\widetilde{P^\beta}}^{1 \times L} &= \widetilde{\widetilde{P^\beta}}^{1 \times L} \widetilde{\widetilde{Q}}^{L \times L} \rightarrow 0 = (Q - \lambda_\beta \mathbb{1}) \vec{P}^\beta \\ \lambda_\alpha \chi_j^\alpha &= \chi_{1i}^\alpha Q_{ij} \quad \vec{\chi} = (, , ,)\end{aligned}$$

donde los índices $j, 1i$ refieren a columnas y

$$\lambda_\beta \psi_{i1}^\beta = Q_{ij} \psi_{j1}^\beta \quad \vec{\chi} = \begin{pmatrix} \\ \\ \\ \end{pmatrix}$$

donde los índices $i1, j1$ refieren a filas.

Y entonces deducimos que

- Autovectores a izquierda $\vec{\chi}$ y a derecha $\vec{\psi}$ son ortogonales.
- Los autovalores son $|\lambda_\gamma| \leq 1$.
- $\lambda = 1$ es siempre autovalor.

Sabemos que

$$P(m, s) = \sum_n P(n, 0) Q_{nm}^s \rightarrow \text{con } s = 1$$

$$P(m, 1) = \sum_n P(n, 0) Q_{nm}$$

y esto es

$$\chi_m = \sum_n \chi_n Q_{nm} \quad (\lambda = 1 \text{ autovalor de } \vec{\chi} \text{ estacionario})$$

Siempre hay solución estacionaria $P = PQ$.

Para el autovector a derecha

$$\lambda_\beta \psi_{\ell 1}^\beta = \sum_i Q_{\ell i} \psi_{i1}^\beta$$

Si $\vec{\psi}^\beta = (1, 1, \dots, 1)^t \rightarrow$

$$\lambda_\beta \psi_\ell^\beta = \lambda_\beta = \sum_i Q_{\ell i} \psi_i^\beta = \sum_i Q_{\ell i} = 1$$

y $\lambda_\beta = 1$ autovalor de

$$\vec{\psi}^\beta = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \dots \\ 1 \end{pmatrix}$$

10.3 Solución general a través de descomposición espectral

$$\lambda_\alpha \chi_i^\alpha = \sum_j \chi_j^\alpha Q_{ij}$$

$$\lambda_\alpha \psi_\ell^\alpha \chi_i^\alpha = \sum_j \psi_\ell^\alpha \chi_j^\alpha Q_{ij}$$

$$\sum_\alpha \lambda_\alpha \psi_\ell^\alpha \chi_i^\alpha = \sum_j \sum_\alpha \psi_\ell^\alpha \chi_j^\alpha Q_{ij} = \sum_j \delta_{\ell j} Q_{ji} = Q_{\ell i}$$

y entonces

$$Q_{\ell i} = \sum_\alpha \lambda_\alpha \psi_\ell^\alpha \chi_i^\alpha$$

es una descomposición espectral. De esta forma

$$Q_{\ell i}^s = \sum_\alpha \lambda_\alpha^s \psi_\ell^\alpha \chi_i^\alpha$$

por ortogonalidad de $(\vec{\chi}, \vec{\psi})$.

$$Q_{\ell i}^s = \lambda_1^s \psi_\ell^1 \chi_i^1 + \sum_{\alpha=2} \lambda_\alpha^s \psi_\ell^\alpha \chi_i^\alpha$$

Y si $s \rightarrow \infty$ entonces $\lambda_1 = 1$ y $\psi^1 = (1, 1, \dots, 1)^t$ de modo que

$$\lim_{s \rightarrow \infty} Q_{\ell i}^s = \widehat{\psi_\ell^1} \widehat{\chi_i^1} = \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \dots \\ 1 \end{pmatrix} (\chi_1^1 \chi_2^1 \dots \chi_L^1) \right]_{\ell i} = \chi_i^1$$

Todas las filas son iguales.

$$\lim_{s \rightarrow \infty} Q_{\ell i}^s = T_{\ell i} = \chi_i^1 \forall \ell$$

entonces

$$T = \begin{pmatrix} [\chi^1;] \\ [\chi^1;] \\ \dots \\ [\chi^1;] \end{pmatrix}$$

Luego T tiene como filas al autovector que cumple

$$\vec{\chi} = \vec{c} h i Q \quad \text{El punto fijo de } Q$$

Por otro lado

$$\lim_{s \rightarrow \infty} Q_{\ell i}^s = \lim_{s \rightarrow \infty} P_{1/1}(\ell, 0|i, s) = P_1(i, 0)$$

La probabilidad de un estado i final, una vez dentro del régimen estacionario, no depende del estado ℓ desde el cual partimos.

La solución de equilibrio claramente es

$$\vec{P} = \vec{P}Q$$

pues si $\vec{P}(s+1) = \vec{P}(s)Q$ y obtenemos

$$\vec{P}(s+1) = \vec{P}(s) = \vec{P}(s)Q$$

entonces resulta que

$$\vec{P}(s) = \vec{P}(s)Q$$

es lo que hay que buscar. La moraleja es que \vec{P} de equilibrio es el punto fijo de Q .