

3. El ensemble canónico

En el formalismo termodinámico es posible trabajar en diferentes representaciones (mediante la transformada de Legendre) las cuales, dependiendo de las circunstancias, resultan mas convenientes que la representación entropía. De la misma manera, en la Mecánica Estadística es posible utilizar otros ensembles diferentes del microcanónico, caracterizados por diferentes parámetros macroscópicos.

3.1. Densidad de probabilidad: la función partición

Consideremos el caso de un sistema simple con volumen V y número de partículas N en equilibrio con un reservorio térmico a temperatura T , con el cual puede intercambiar calor pero no trabajo. Nos preguntamos entonces cual es la densidad de probabilidad para un dado microestado. Dado que el sistema no está aislado, su energía no es constante y fluctúa (puede intercambiar energía con el reservorio). Pero dado que el sistema está en equilibrio, podemos asumir que, para un dado valor de la temperatura del reservorio, el *valor medio* de su energía esta fijo en

$$U = \langle E \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{H}) = \sum_n \rho_{nn} E_n \quad (78)$$

donde n representa un conjunto de números cuánticos que indexa una base de autoestados del Hamiltoniano de N partículas y E_n son los correspondientes autovalores. Podemos encontrar la densidad de probabilidad aplicando el principio variacional de Gibbs que enunciamos el capítulo pasado. Para ello debemos maximizar la entropía de Gibbs

$$S = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k_B \sum_n \rho_{nn} \ln \rho_{nn} \quad (79)$$

sujeta al vínculo (78) y a la normalización

$$\text{Tr} \hat{\rho} = \sum_n \rho_{nn} = 1. \quad (80)$$

Introduciendo dos multiplicadores de Lagrange α_0 y α_1 asociados a cada vínculo tenemos

$$\begin{aligned} \delta \left[\text{Tr}(\alpha_0 \hat{\rho} + \alpha_1 \hat{\rho} \hat{H} - k_B \hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \right] &= \delta \sum_n (\alpha_0 \rho_{nn} + \alpha_1 \rho_{nn} E_n - k_B \rho_{nn} \ln \rho_{nn}) \\ &= \sum_n [(\alpha_0 - k_B) + \alpha_1 E_n - k_B \ln \rho_{nn}] \delta \rho_{nn} = 0 \end{aligned} \quad (81)$$

a primer orden en las variaciones $\delta \rho_{nn}$. Para variaciones arbitrarias $\delta \rho_{nn}$ esto nos lleva a la condición

$$(\alpha_0 - k_B) + \alpha_1 E_n - k_B \ln \rho_{nn} = 0 \quad (82)$$

o bien

$$\rho_{nn} = \exp \left[\left(\frac{\alpha_0}{k_B} - 1 \right) + \frac{\alpha_1}{k_B} E_n \right] \quad (83)$$

El multiplicador de Lagrange α_0 puede eliminarse aplicando la condición de normalización (80):

$$\exp \left(\frac{\alpha_0}{k_B} - 1 \right) \sum_n \exp \left(\frac{\alpha_1}{k_B} E_n \right) = 1.$$

Definiendo la **función partición**

$$Z_N(\alpha_1) \equiv \exp \left(1 - \frac{\alpha_0}{k_B} \right) = \sum_n \exp \left(\frac{\alpha_1}{k_B} E_n \right) = \text{Tr} \left(e^{\alpha_1 \hat{H}/k_B} \right) \quad (84)$$

tenemos

$$\rho_{nn} = \frac{e^{\alpha_1 E_n/k_B}}{Z_N(\alpha_1)} = \frac{e^{\alpha_1 E_n/k_B}}{\sum_n e^{\alpha_1 E_n/k_B}} \quad (85)$$

A continuación determinamos el multiplicador α_1 . Para ello multiplicamos la Ec.(82) por ρ_{nn} y sumamos sobre n :

$$(\alpha_0 - k_B) + \alpha_1 U + S = 0 \quad (86)$$

$$-k_B \ln[Z_N(\alpha_1)] + \alpha_1 U + S = 0 \quad (87)$$

Recordemos que para un sistema simple a temperatura constante con volumen y número de partículas constantes la representación termodinámica natural es la de Helmholtz, en la cual la relación fundamental es $F = F(T, V, N)$; la energía libre de Helmholtz satisface la relación: $F - U + TS = 0$. La comparación con la Ec.(87) nos sugiere la identificación $\alpha_1 = -1/T$ y

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln[Z_N(T)] \quad (88)$$

La función partición toma entonces la forma

$$Z_N(T) = e^{-\beta F} = \text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) \quad (89)$$

donde

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$$

El operador densidad resulta entonces

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right)} \quad (90)$$

El ensemble definido por la densidad de probabilidad (90) se conoce como **ensemble canónico**. Veremos en breve la consistencia de esta elección. Notemos que la energía libre F se expresa en términos de la función partición. Dado que la forma funcional $F = F(T, V, N)$ es una relación fundamental, vemos entonces que toda la información termodinámica esta contenida en la función partición.

La derivación en el caso clásico es enteramente análoga a la anterior (queda como ejercicio para el lector) y da como resultado

$$\rho(p, q) = \frac{e^{-\beta H(p, q)}}{Z_N(T)} \quad (91)$$

con

$$Z_N(T) = e^{-\beta F} = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta H(p, q)} dp dq \quad (92)$$

donde la integral se extiende ahora a todo el espacio de las fases correspondiente a un sistema con V y N fijos.

3.2. Densidad de estados

Consideremos la integral en el espacio de las fases de una función arbitraria f que depende de (p, q) a través del Hamiltoniano

$$I = \frac{1}{h^{3N}} \int f[H(p, q)] dp dq$$

La misma puede escribirse como

$$I = \int_0^\infty f(E) g(E) dE$$

donde

$$g(E) = \int_{H(p,q)=E} dp dq / h^{3N}$$

se conoce como **densidad de estados**; $g(E) dE$ nos da el número de estados con energía entre E y $E + dE$. Si en particular elegimos $f(H) = \Theta(E - H)$, donde $\Theta(x)$ es la función escalón de Heaviside, tenemos

$$I = \Sigma(E)/h^{3N} = \int_0^E g(E') dE'$$

de donde

$$g(E) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} = \frac{\omega(E)}{h^{3N}} = e^{S_m(E)/k_B} \quad (93)$$

donde $S_m(E)$ es la entropía microcanónica correspondiente a una energía E . Tenemos por lo tanto que

$$Z_N(T) = \int_0^\infty e^{-\beta E} g(E) dE \quad (94)$$

En el caso cuántico podemos escribir

$$Z_N(T) = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (95)$$

donde el índice n simboliza un conjunto completo de números cuánticos, esto es, la suma corre sobre todos los posibles **autoestados** del Hamiltoniano del sistema y E_n son los correspondientes autovalores. Para un sistema finito el espectro es discreto y podemos escribir

$$Z_N(T) = \sum_E g'(E) e^{-\beta E} \quad (96)$$

donde, a diferencia de la suma en la Ec.(95), esta suma corre sobre todos los autovalores **diferentes** E del Hamiltoniano y $g'(E)$ es la degeneración del autovalor E . En muchos casos se observa que, en el límite termodinámico, el espectro se vuelve denso, de manera que la suma (96) converge a una integral del tipo (94). Así, podemos asumir esa expresión en general. Veamos un ejemplo.

Consideremos una partícula libre encerrada en una caja cúbica de dimensión L , de manera que $V = L^3$. Supongamos que las paredes son perfectamente rígidas, de manera que la función de onda debe anularse en las mismas. El Hamiltoniano de este sistema es

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$$

donde $\hat{p} \equiv (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$ es el operador momento lineal de la partícula. Sea $|\vec{k}\rangle$ un autoestado ortonormalizado del operador vector de onda $\hat{k} = \hat{p}/\hbar$, con $\langle \vec{k} | \vec{k}' \rangle = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}$. En la representación coordenada tenemos

$$\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = A \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \quad (97)$$

donde A es una constante de normalización y n_x, n_y, n_z son enteros $1, 2, \dots, \infty$. Los autovalores permitidos del operador vector de onda \hat{k} son

$$\vec{k} = \frac{n_x \pi}{L} \mathbf{i} + \frac{n_y \pi}{L} \mathbf{j} + \frac{n_z \pi}{L} \mathbf{k}$$

donde \mathbf{i}, \mathbf{j} y \mathbf{k} son vectores unitarios en las direcciones x, y, z respectivamente.

Podemos calcular entonces la función partición de una partícula⁵ $Z_1(T)$. La misma viene dada por

$$Z_1(T) = \text{Tr}_1 e^{-\beta \hat{p}^2/2m} = \sum_{\vec{k}} \langle \vec{k} | e^{-\beta \hbar^2 \hat{k}^2/2m} | \vec{k}' \rangle = \sum_{k_x=\pi/L}^{\infty} \sum_{k_y=\pi/L}^{\infty} \sum_{k_z=\pi/L}^{\infty} e^{-\beta E(\vec{k})} \quad (98)$$

donde los autovalores de la energía son

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m}$$

Cada una de las sumas en la Ec.(98) corre sobre variables que cambian en una cantidad $\Delta k_i = \pi/L$ con $i = x, y, z$. Podemos reescribir

$$Z_1(T) = \frac{V}{\pi^3} \sum_{k_x=\pi/L}^{\infty} \sum_{k_y=\pi/L}^{\infty} \sum_{k_z=\pi/L}^{\infty} e^{-\beta E(\vec{k})} \Delta k_y \Delta k_x \Delta k_z \quad (99)$$

En el límite de volumen infinito $L \rightarrow \infty$, $\Delta k_i \rightarrow 0$ y las sumas de la ecuación anterior convergen a una integral de Riemann, de manera que para $L \gg 1$ podemos aproximar

$$\begin{aligned} Z_1(T) &\sim \frac{V}{\pi^3} \int_0^{\infty} dk_x \int_0^{\infty} dk_y \int_0^{\infty} dk_z e^{-\beta E(k)} \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z e^{-\beta E(k)} \end{aligned} \quad (100)$$

$$= \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} k^2 e^{-\beta E(k)} dk \quad (101)$$

donde $k = |\vec{k}|$. Haciendo el cambio de variables $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ obtenemos finalmente

$$Z_1(T) = \int_0^{\infty} g(E) e^{-\beta E} dE \quad (102)$$

donde la densidad de estados $g(E)$ resulta:

$$g(E) = 2\pi \left(\frac{V}{h^3} \right) (2m)^{3/2} \sqrt{E} \quad (103)$$

Esta expresión puede interpretarse facilmente como sigue. Los estados accesibles del sistema se encuentran distribuidos en los nodos una grilla cúbica en el espacio (k_x, k_y, k_z) . El número de

⁵Esto puede parecer un poco extraño, ya que en general estamos interesados en el comportamiento de $\sim 10^{23}$ partículas. Sin embargo, mas allá del ejercicio teórico que representa esta cálculo, veremos mas adelante que la función partición de un gas ideal puede expresarse en términos de Z_1 .

estados con energía entre E y $E + dE$ corresponde al número de nodos en dicho espacio ubicados en un octante de la cáscara encerrada entre las esferas de radio R y $R + dR$ con $R = \sqrt{2mE}/\hbar$. Podemos estimar dicho número dividiendo el volumen de la cáscara por el volumen asociado a cada nodo $(\pi/L)^3$. El volumen de una esfera de radio $R = \sqrt{2mE}/\hbar$ es

$$\Omega(E) = \frac{4\pi}{3} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} E^{3/2}$$

y el volumen de la cáscara

$$\Omega(E + dE) - \Omega(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} dE = 2\pi \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} E^{1/2} dE$$

Dividiendo por $(2\pi/L)^3$ (el factor $2^3 = 8$ viene porque consideramos un octante de la cáscara) se obtiene la Ec.(103).

Finalmente, podemos integrar y obtener la función partición

$$Z_1(T) = \frac{V}{\lambda_T^3} \quad (104)$$

donde

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (105)$$

se conoce como *longitud de onda térmica* (esta cantidad tiene dimensiones de longitud). Veremos que constituye una magnitud importante en la descripción de los gases ideales.

Notemos que, de la Ec.(100), haciendo el cambio de variables $p = \hbar k$, obtenemos

$$Z_1(T) = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m} dp_x dp_y dp_z \quad (106)$$

que corresponde exactamente a la función partición de una partícula clásica.

Ejercicio: Calcule la densidad de estados para una partícula y la función partición $Z_1(T)$ en una y dos dimensiones.

3.3. El gas ideal clásico en el ensemble canónico

La función partición para el gas ideal clásico viene dada por

$$Z_N(T) = \frac{1}{h^{3N}} \int dq \int dp \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m} p_i^2 \right] = \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p_i^2/2m} dp_i \quad (107)$$

Notemos que

$$Z_N(T) = \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m} dp_x dp_y dp_z \right\}^N = Z_1^N(T) = \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N \quad (108)$$

donde hemos usado la Ec.(106). De las Ecs.(104) y (105) tenemos entonces

$$F = -k_B T N \ln Z_1(T) = -k_B T N \ln \left[\frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right] \quad (109)$$

Notemos que si multiplicamos V y N por un factor λ , $F(T, \lambda V, \lambda N) \neq \lambda F(T, V, N)$. Este es el mismo problema que encontramos en el ensemble microcanónico y la solución es la misma. Para descontar el conteo de múltiples configuraciones equivalentes de partículas indistinguibles,

debemos dividir la densidad de estados por $N!$. De la Ec.(94), esto resulta equivalente a reemplazar $Z_N(T) \rightarrow Z_N(T)/N!$, con lo cual

$$F = -k_B T N \ln \left[\frac{V}{N h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right] - k_B T N \quad (110)$$

La entropía resulta

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B N \left\{ \ln \left[\frac{V}{N h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (111)$$

y la energía interna

$$U = F + TS = \frac{3}{2} N k_B T \quad (112)$$

Reemplazando la Ec.(112) en la Ec.(111) recuperamos la formula de Sakkur y Tetrode

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

esto es, exactamente el mismo resultado obtenido en el ensemble microcanónico.

3.4. Algunas propiedades generales del ensemble canónico

Como hemos visto hasta ahora, el formalismo general puede ser desarrollado en forma completamente análoga en los casos clásico y cuántico. Para evitar de aquí en más duplicar los cálculos, vamos a adoptar la siguiente nomenclatura:

$$Z_N(T) = \text{Tr } e^{-\beta H} \quad (113)$$

donde el símbolo Tr va a denotar “suma sobre todos los microestados compatibles con los vínculos del sistema”, esto es, una auténtica traza de operadores definidos en un espacio de Hilbert apropiado en el caso cuántico o una integral en el espacio de las fases $\int \dots dp dq / h^{3N}$ en el clásico. Los símbolos ρ y H podrán denotar tanto operadores como funciones de (p, q) . Salvo que lo indiquemos explícitamente, todos los cálculos con esta notación serán aplicables tanto al caso cuántico como al clásico. Así, el promedio de cualquier observable en el ensemble canónico \mathcal{O} puede expresarse como

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{Z_N} \text{Tr} \left[\mathcal{O} e^{-\beta H} \right]$$

Por ejemplo, la energía interna $U = \langle H \rangle$ resulta

$$U = \langle H \rangle = \frac{1}{Z_N} \text{Tr} \left[H e^{-\beta H} \right], \quad (114)$$

la cual puede ser escrita como

$$U = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} \quad (115)$$

Otras ecuaciones de estado (por ejemplo, para la presión o la entropía) se obtienen directamente a partir de derivar la relación fundamental $F = -k_B T \ln Z_N$. Sin embargo, el formalismo de la Mecánica Estadística no se limita a una receta para calcular relaciones fundamentales. Podemos también obtener diversos tipos de información microscópica. Consideremos, por ejemplo, el calor específico (en el caso de un sistema simple sería el calor específico a volumen constante):

$$c = \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{k_B \beta^2}{N} \frac{\partial U}{\partial \beta} \quad (116)$$

Derivando la Ec.(114) y usando la definición (113)

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial U}{\partial \beta} &= -\frac{1}{Z_N^2} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \text{Tr} [H e^{-\beta H}] - \frac{1}{Z_N} \text{Tr} [H^2 e^{-\beta H}] \\
 &= -\frac{1}{Z_N} \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} \text{Tr} [H e^{-\beta H}] - \langle H^2 \rangle \\
 &= \langle H \rangle^2 - \langle H^2 \rangle
 \end{aligned}$$

Y así

$$c = \frac{k_B \beta^2}{N} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2) = \frac{k_B \beta^2}{N} \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle \quad (117)$$

El calor específico es proporcional a las *fluctuaciones de energía del sistema*. Recordemos que el calor específico nos da la respuesta del sistema (cantidad de calor absorbida o entregada) ante un cambio infinitesimal de temperatura. Vemos entonces que la respuesta térmica del sistema esta regulada por las fluctuaciones de energía. Como veremos a lo largo del curso, esta es una característica general: la respuesta del sistema ante perturbaciones externas pequeñas está regulada por las fluctuaciones en equilibrio de alguna magnitud relacionada. La relación (117) no solo es de gran importancia conceptual, sino también de gran utilidad en los métodos de simulaciones numéricas en Mecánica Estadística.

3.5. Fluctuaciones de energía y equivalencia entre los ensembles canónico y microcanónico.

En el ensemble canónico la energía del sistema no es constante y por lo tanto pueden esperarse fluctuaciones respecto del valor medio $U = \langle H \rangle$. Vamos a analizar las propiedades estadísticas de dichas fluctuaciones.

Definamos la variable aleatoria $\delta U \equiv (H - U)/U$ que nos da la intensidad relativa de la fluctuación. Claramente $\langle \delta U \rangle = 0$. De la Ec.(117) tenemos que

$$\langle (\delta U)^2 \rangle = \frac{c N}{k_B \beta^2 U^2} \quad (118)$$

Dado que c es una variable intensiva y que $U \propto N$, tenemos que el desvío estándar de las fluctuaciones relativas decae a cero como

$$\sqrt{\langle (\delta U)^2 \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

En el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$ las fluctuaciones relativas de la energía van a cero, lo que significa que, si bien pueden esperarse fluctuaciones en términos absolutos, las variaciones de energía esperables son despreciables comparadas con el valor medio. En otras palabras, si bien el sistema puede acceder en principio a cualquier valor de energía, la probabilidad de que adopte un valor significativamente diferente de U tiende a cero en el límite termodinámico. Veamos esto en mayor detalle.

La probabilidad de que el sistema tenga una energía E en el ensemble canónico viene dada por

$$\begin{aligned}
 P(E) &= \frac{g(E) e^{-\beta E}}{\int_0^\infty e^{-\beta E} g(E) dE} \\
 &= \frac{e^{-\beta E + \ln g(E)}}{\int_0^\infty e^{-\beta E + \ln g(E)} dE} \\
 &= \frac{e^{\beta [T S_m(E) - E]}}{\int_0^\infty e^{\beta [T S_m(E) - E]} dE}
 \end{aligned} \quad (119)$$

donde $S_m(E)$ es la entropía microcanónica para una energía E . El promedio en ensemble de una función arbitraria de la energía $f(E)$ esta dado por

$$\langle f(E) \rangle = \frac{\int_0^\infty f(E) e^{\beta[T S_m(E) - E]} dE}{\int_0^\infty e^{\beta[T S_m(E) - E]} dE}$$

Analizamos el exponente en estas integrales. La entropía microcanónica es una función creciente de E y cóncava (ya que asumimos que el sistema es estable termodinámicamente). Para valores pequeños de E el exponente es creciente, pero tarde o temprano el término lineal $-E$ domina y el mismo se vuelve decreciente. Por lo tanto, el exponente presenta un máximo para algún valor de $E = \bar{E}$, el cual satisface las condiciones

$$T \left. \frac{\partial S_m(E)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} = 1 \quad (120)$$

$$\left. \frac{\partial^2 S_m(E)}{\partial E^2} \right|_{E=\bar{E}} < 0 \quad (121)$$

La primera condición nos dice que \bar{E} corresponde a la energía interna que obtendríamos en el ensemble microcanónico correspondiente a una temperatura T y por lo tanto es proporcional a N . Así, en el límite termodinámico las integrales están dominadas por la contribución en las inmediaciones del máximo de dicho exponente, ya que la función exponencial decae muy rápido al alejarnos de él. Si desarrollamos el exponente en potencias de $E - \bar{E}$:

$$[T S_m(E) - E] = [T S_m(\bar{E}) - \bar{E}] - \frac{1}{2} A (E - \bar{E})^2 + \dots$$

vemos que $P(E)$ tiende a una distribución gaussiana

$$P(E) = \frac{e^{-\beta A (E - \bar{E})^2 / 2}}{\int_0^\infty e^{-\beta A (E - \bar{E})^2 / 2} dE} \quad (122)$$

donde

$$A = -T \left. \frac{\partial^2 S_m(E)}{\partial E^2} \right|_{E=\bar{E}}$$

De aquí, promediando E resulta inmediato que $U = \bar{E}$. Cambiando de variable en la Ec.(122), vemos que las fluctuaciones δU tienen una distribución gaussiana

$$P(\delta U) \propto e^{-(\delta U)^2 / 2\sigma^2} \quad (123)$$

donde la variancia

$$\sigma^2 = \langle (\delta U)^2 \rangle = \frac{1}{\beta A U^2} = -\frac{k_B}{U^2} \left[\left. \frac{\partial^2 S_m(E)}{\partial E^2} \right|_{E=U} \right]^{-1}$$

De la Ec.(120) tenemos que

$$\left. \frac{\partial^2 S_m(E)}{\partial E^2} \right|_{E=U} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial U} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)^{-1} = -\frac{1}{cNT^2}$$

de donde recuperamos la Ec.(118).

Finalmente notemos que $U - TS_m = F_m$ es por definición la energía libre de Helmholtz microcanónica. Por otra parte, la energía libre canónica la hemos definido como $Z_N(T) = e^{-\beta F}$. A partir de los resultados anteriores, tenemos que

$$Z_N(T) = e^{-\beta F} = e^{-\beta F_m} \int_0^\infty e^{-\frac{(E-U)^2}{2k_B c N T^2}} dE$$

$$\int_0^\infty e^{-\frac{(E-U)^2}{2k_B c N T^2}} dE = \int_{-U}^\infty e^{-\frac{x^2}{2k_B c N T^2}} dx \approx \int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{x^2}{2k_B c N T^2}} dx = \sqrt{2\pi k_B c N T^2}$$

y así

$$F \approx F_m - \frac{1}{2} k_B T \ln(N)$$

Dado que $F_m \sim N$, el último término es despreciable en el límite termodinámico.

Resumiendo: hemos visto que en el límite termodinámico las fluctuaciones de energía respecto del valor de equilibrio U tienen una distribución de probabilidad gaussiana cuyo ancho tiende a cero como $1/\sqrt{N}$; para $N \rightarrow \infty$ la distribución gaussiana tiende a una delta de Dirac, con lo cual los microestados con probabilidad no nula tienen todos prácticamente la misma energía. En dicho límite, las funciones termodinámicas (entropía, energía libre) obtenidas en ambos ensembles dan el mismo resultado, a menos de una corrección despreciable (crece como $\ln N$, mientras que las funciones termodinámicas crecen como N).

Podemos entender mejor lo anterior como sigue. En el ensemble canónico la probabilidad de un dado microestado es $\rho \propto e^{-\beta H}$, con lo cual decae exponencialmente rápido con la energía del estado, ya que la misma crece como N . Sin embargo, cuando consideramos la probabilidad de medir una dada energía E , debemos multiplicar el factor anterior por el número de microestados con dicha energía, esto es, por la densidad de estados. La densidad de estados nos da una medida del tamaño de la superficie energía, la cual a su vez crece exponencialmente con N . Así, para alguna energía intermedia estos dos efectos se compensan, dando lugar a una probabilidad finita. Para una dada temperatura, la energía donde eso ocurre corresponde al mínimo de la energía libre microcanónica $F = E - TS_m(E)$.

3.6. Sistemas de partículas indistinguibles

Como ya mencionamos, del principio de incerteza resulta que partículas idénticas en Mecánica Cuántica son indistinguibles, a menos que exista una situación particular que limite sus posiciones espaciales (por ejemplo, átomos que están asociados a los sitios de un cristal), permitiendo identificarlas de manera individual.

La propiedad de indistinguibilidad está relacionada con el hecho de que el Hamiltoniano de N partículas, así como otros observables, resultan invariantes ante permutaciones de las variables dinámicas asociadas a diferentes partículas, es decir, ante una reenumeración de las mismas. Por ejemplo, en situaciones bastante generales podemos describir un sistema de partículas a través de un Hamiltoniano que contiene un término de energía cinética y un potencial de interacción de pares

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j=1}^{N(N-1)/2} V(\hat{q}_i, \hat{q}_j, \hat{s}_i, \hat{s}_j)$$

donde \hat{p}_i , \hat{q}_i y \hat{s}_i son los operadores momento, posición y spin de la partícula i -ésima y donde la energía potencial V resulta invariante ante el intercambio simultáneo de las variables dinámicas de cualquier par de partículas i y j .

Sabemos que por cada operación de simetría en Mecánica Cuántica existe un operador asociado, el cual conmuta con \hat{H} y por lo tanto puede ser diagonalizado simultáneamente. Existirá por lo tanto un conjunto de operadores asociados a la operación de cambiar la enumeración de las partículas, el cual particiona el espacio de Hilbert en diferentes subespacios cada uno caracterizado por un conjunto diferente de autovalores de dichos operadores. Veremos a continuación que existen únicamente dos autovalores posibles asociados a la operación de permutación de partículas. Dichos autovalores constituyen cantidades conservadas y por lo tanto imponen un nuevo vínculo a los microestados accesibles de un sistema. En otras palabras, para un dado sistema de partículas indistinguibles, la matriz densidad de probabilidad solo tendrá elementos no nulos en uno de dichos subespacios.

3.6.1. Simetría de la función de onda de partículas indistinguibles

Supongamos por simplicidad partículas sin spin. El estado de un sistema de N partículas esta descrito por una función de onda $\Psi(q_1, \dots, q_N)$, donde q_i denota el vector posición de la partícula i ésima.

Cambios en la enumeración de las partículas pueden describirse definiendo los operadores permutación de pares \hat{P}_{ik} , los cuales intercambian las coordenadas q_i y q_j en la función de onda

$$\hat{P}_{ik} \Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N) = \Psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_i, \dots, q_N)$$

Si el Hamiltoniano es invariante ante el cambio en la enumeración de todas las partículas, se cumple que

$$[\hat{H}, \hat{P}_{ik}] = 0 \quad \forall \quad i, k = 1, \dots, N \quad \text{con } i \neq k$$

Las autofunciones de \hat{P}_{ik} tienen que satisfacer

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ik} \Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N) &= \lambda \Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N) \\ \Psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_i, \dots, q_N) &= \lambda \Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N) \end{aligned} \quad (124)$$

donde λ es un autovalor de \hat{P}_{ik} . Si volvemos a aplicar el operador \hat{P}_{ik} en la Ec.(124) encontramos

$$\hat{P}_{ik}^2 \Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N) = \Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N) = \lambda^2 \Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N)$$

esto es, los autovalores de \hat{P}_{ik} son tales que $\lambda^2 = 1$; por lo tanto, solo hay dos posibilidades: $\lambda = +1$, con lo cual la autofunción es *simétrica* respecto al intercambio de las coordenadas i y j , o $\lambda = -1$ en cuyo caso la función de onda es *antisimétrica*.

Si el Hamiltoniano conmuta con todos los operadores de permutación, entonces sus autofunciones pueden ser construidas de manera que sean totalmente simétricas (esto es, simétricas ante cualquier permutación de coordenadas) o totalmente antisimétricas. Una generalización del operador permutación de pares es el operador \hat{P} , que genera una permutación arbitraria de índices

$$\hat{P} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \Psi(q_{P_1}, q_{P_2}, \dots, q_{P_N})$$

donde P_1, \dots, P_N es una permutación de los números $1, \dots, N$ (en realidad, tenemos un operador diferente para cada permutación). Cualquiera de dichas permutaciones se obtiene mediante una secuencia de permutaciones de pares de índices, de manera que el operador \hat{P} resulta de la aplicación sucesiva de un cierto conjunto de operadores \hat{P}_{ik} . Por lo tanto, las autofunciones de \hat{P} también son las funciones simétricas o antisimétricas. Si el número de permutaciones de pares necesarias para construir P_1, \dots, P_N es par (impar) diremos que la permutación es par (impar).

Si uno comienza con una autofunción del Hamiltoniano arbitraria $\Psi(q_1, \dots, q_N)$ sin ninguna simetría de paridad, uno puede construir autofunciones completamente simétricas o antisimétricas vía

$$\Psi^S(q_1, \dots, q_N) = B_S \sum_P \hat{P} \Psi(q_1, \dots, q_N) \quad (125)$$

$$\Psi^A(q_1, \dots, q_N) = B_A \sum_P (-1)^P \hat{P} \Psi(q_1, \dots, q_N) \quad (126)$$

donde B_S, B_A son constantes de normalización y las sumas corren sobre todas las posibles permutaciones de los índices $1, \dots, N$. El signo $(-1)^P$ es $+1$ si la permutación es par y -1 si la permutación es impar. Por ejemplo, para una función de onda de tres partículas tenemos

$$\begin{aligned} \Psi^S(q_1, q_2, q_3) &= B_S [\Psi(q_1, q_2, q_3) + \Psi(q_2, q_1, q_3) + \Psi(q_1, q_3, q_2) + \Psi(q_3, q_2, q_1) \\ &\quad + \Psi(q_2, q_3, q_1) + \Psi(q_3, q_1, q_2)] \\ \Psi^A(q_1, q_2, q_3) &= B_A [\Psi(q_1, q_2, q_3) - \Psi(q_2, q_1, q_3) - \Psi(q_1, q_3, q_2) - \Psi(q_3, q_2, q_1) \\ &\quad + \Psi(q_2, q_3, q_1) + \Psi(q_3, q_1, q_2)] \end{aligned}$$

Es un hecho experimental que los sistemas de partículas en la naturaleza solo pueden ser descritos por funciones de onda de simetría bien definida. Mas aún, se observa que partículas de una misma especie (electrones, muones, fotones, quarks, etc) solo pueden presentar un único tipo de simetría ante intercambio. En otras palabras, solo existen dos tipos de partículas. Aquellas descritas por funciones de onda *simétricas* se denominan **bosones** en honor al físico indú Satyendranath Bose, quien en 1924 propuso esta propiedad para los fotones. Poco tiempo despues Albert Einstein aplico el mismo concepto a un gas ideal monoatómico. Partículas descritas por funciones de onda *antisimétricas* se denominan **fermiones** en honor al físico italiano Enrico Fermi.

Se observa también que estas propiedades están directamente relacionadas al *spin* de las partículas. Partículas con spin semientero son siempre fermiones (ej., electrones), mientras que partículas con spin entero (ej., fotones) son siempre bosones. La relación entre el spin y la simetría de intercambio de las partículas es un hecho aún no bien comprendido y objeto de debate, de manera que lo asumiremos como un postulado.

Estas propiedades tienen una profunda influencia en la descripción mecánico-estadística ya que los microestados accesibles del sistema deben hallarse exclusivamente en subespacios de estados simétricos o antisimétricos, dependiendo del tipo de partícula. Como veremos, esto lleva a comportamientos radicalmente diferentes. Se dice entonces que los bosones obedecen la **estadística de Bose-Einstein**, mientras que los fermiones obedecen la **estadística de Fermi-Dirac**.

3.6.2. Función de onda de muchas partículas

Para avanzar mas en la teoría debemos entonces elegir una base de autoestados del Hamiltoniano, sobre la cual podamos construir conjuntos de estados simétricos o antisimétricos. Esto resulta particularmente sencillo en el caso de partículas no interactuantes, esto es, cuando el Hamiltoniano puede expresarse como la suma de operadores de una partícula:

$$\hat{H}(\hat{q}_1, \dots, \hat{q}_N, \hat{p}_1, \dots, \hat{p}_N) = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\hat{q}_i, \hat{p}_i)$$

Si tenemos resuelto el problema de autovalores de una partícula

$$\hat{h}\phi_k(q) = \epsilon_k \phi_k(q)$$

donde k denota un conjunto completo de números cuánticos, podemos construir un autoestado de \hat{H} como

$$\Psi_{k_1, \dots, k_N}^E(q_1, \dots, q_N) = \prod_{i=1}^N \phi_{k_i}(q_i) \quad (127)$$

correspondiente a un autovalor de \hat{H}

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_{k_i}$$

La función de onda (127) puede ser expresada mas claramente en la notación de Dirac. Sea $|k\rangle$ el vector de estado de una partícula correspondiente al autovalor k , esto es, $\phi_{k_i}(q_i) = \langle q_i | k_i \rangle$. El vector de estado de N partículas es el producto directo de los vectores de estado de una partícula

$$|k_1, \dots, k_N\rangle = |k_1\rangle |k_2\rangle \dots |k_N\rangle \quad (128)$$

La Ec.(128) significa que la partícula 1 se encuentra en el estado k_1 , la partícula 2 en el estado k_2 , etc. El vector hermitiano conjugado ("bra") resulta

$$\langle k_1, \dots, k_N | = \langle k_N | \langle k_{N-1} | \dots \langle k_1 | \quad (129)$$

Si los estados de una partícula esta ortonormalizados $\langle k | k' \rangle = \delta_{k, k'}$ y forman un conjunto completo

$$\sum_k |k\rangle \langle k| = 1$$

las mismas propiedades se cumplen para los autoestados (128) en el espacio suma directa:

$$\begin{aligned} \langle k'_1, \dots, k'_N | k_1, \dots, k_N \rangle &= \langle k'_N | \langle k'_{N-1} | \dots \langle k'_1 | k_1 \rangle |k_2\rangle \dots |k_N\rangle \\ &= \langle k'_1 | k_1 \rangle \dots \langle k'_N | k_N \rangle \\ &= \delta_{k_1, k'_1} \dots \delta_{k_N, k'_N} \end{aligned} \quad (130)$$

$$\sum_{k_1, \dots, k_N} |k_1, \dots, k_N\rangle \langle k_1, \dots, k_N| = 1 \quad (131)$$

En ese caso, cualquier función de onda arbitraria (aún para partículas interactuantes) puede ser desarrollada en términos de los estados $|k_1, \dots, k_N\rangle$. En la representación coordenada, la función de onda resulta

$$\Psi_{k_1, \dots, k_N}^E(q_1, \dots, q_N) = \langle q_1, \dots, q_N | k_1, \dots, k_N \rangle = \phi_{k_1}(q_1) \phi_{k_2}(q_2) \dots \phi_{k_N}(q_N) \quad (132)$$

Esta función de onda no tiene simetría de paridad definida, ya que el intercambio de dos coordenadas (o equivalentemente de dos números cuánticos) lleva a un nuevo autoestado completamente diferente. Autoestados simétricos y antisimétricos pueden construirse a partir de las Ecs.(125)-(126):

$$\Psi_{k_1, \dots, k_N}^{E, S}(q_1, \dots, q_N) = B_S \sum_P \hat{P} \phi_{k_1}(q_1) \dots \phi_{k_N}(q_N) \quad (133)$$

$$\Psi_{k_1, \dots, k_N}^{E, A}(q_1, \dots, q_N) = B_A \sum_P (-1)^P \hat{P} \phi_{k_1}(q_1) \dots \phi_{k_N}(q_N) \quad (134)$$

Aquí las sumas corren sobre todas las permutaciones P_1, \dots, P_N de los argumentos q_1, \dots, q_N de las autofunciones de una partícula $\phi_{k_n}(q_n)$. Sin embargo, es claro que dá exactamente lo mismo permutar los índices de las coordenadas o los índices de los números cuánticos. Podemos entonces expresar

$$|k_1, \dots, k_N\rangle^S = B_S \sum_P \hat{P} |k_1, \dots, k_N\rangle \quad (135)$$

$$|k_1, \dots, k_N\rangle^A = B_A \sum_P (-1)^P \hat{P} |k_1, \dots, k_N\rangle \quad (136)$$

donde ahora las sumas corren sobre permutaciones de los números cuánticos.

La función de onda antisimétrica puede expresarse como el determinante de una matriz

$$\Psi_{k_1, \dots, k_N}^{E,A}(q_1, \dots, q_N) = B_A \det \begin{pmatrix} \phi_{k_1}(q_1) & \cdots & \phi_{k_1}(q_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_{k_N}(q_1) & \cdots & \phi_{k_N}(q_N) \end{pmatrix} \quad (137)$$

(recordemos la propiedad de los determinantes de cambiar de signo ante una permutación de dos cualesquiera de sus filas o columnas, lo cual en este caso corresponde a permutar dos coordenadas o dos números cuánticos). De aquí resulta inmediatamente que la función de onda antisimétrica se anula si dos partículas están en el mismo estado cuántico, ya que en ese caso la matriz tiene dos filas idénticas. Esto es precisamente el enunciado del **Principio de Exclusión de Pauli**: dos fermiones idénticos no pueden ocupar simultáneamente el mismo estado cuántico. La probabilidad de que esto último ocurra (dada por el módulo al cuadrado de la función de onda) es cero.

Las funciones de onda antisimétricas por lo tanto resultan la combinación de productos de todas las posibles permutaciones de N índices diferentes y la normalización resulta

$${}^A \langle k_1, \dots, k_N | k_1, \dots, k_N \rangle^A = B_A^2 N! = 1$$

Así, arribamos a la expresión

$$\Psi_{k_1, \dots, k_N}^{E,A}(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_{k_1}(q_1) & \cdots & \phi_{k_1}(q_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_{k_N}(q_1) & \cdots & \phi_{k_N}(q_N) \end{pmatrix} \quad (138)$$

conocida como **determinante de Slater**.

En el caso de las funciones de onda simétricas los números cuánticos pueden repetirse. Esto es, un número arbitrario de bosones pueden ocupar un mismo estado de una partícula. La normalización en este caso viene dada por

$$\begin{aligned} {}^S \langle k_1, \dots, k_N | k_1, \dots, k_N \rangle^S &= B_S^2 \sum_P \sum_{P'} \langle k_{P'_1}, \dots, k_{P'_N} | k_{P_1}, \dots, k_{P_N} \rangle \\ &= B_S^2 N! \sum_P \langle k_1, \dots, k_N | k_{P_1}, \dots, k_{P_N} \rangle \\ &= B_S^2 N! \sum_P \delta_{k_1, k_{P_1}} \cdots \delta_{k_N, k_{P_N}} = 1 \end{aligned} \quad (139)$$

Dado que ahora puede haber números cuánticos repetidos, el número de términos no nulos en la última suma va a depender de cuantos índices se repitan. Podemos describir esto de manera general, introduciendo los números de ocupación $n_k = 0, 1, \dots, N$ con $\sum_k n_k = N$, los cuales nos dicen cuantas partículas tenemos en cada estado individual para una dada función de onda simétrica. Así, resulta

$$B_S^2 N! \prod_k n_k! = 1 \quad (140)$$

Es posible demostrar (queda como ejercicio para el lector) que las autofunciones

$$|k_1, \dots, k_N\rangle^S = \frac{1}{(N! \prod_k n_k!)^{1/2}} \sum_P \hat{P} |k_1, \dots, k_N\rangle \quad (141)$$

$$|k_1, \dots, k_N\rangle^A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} |k_1, \dots, k_N\rangle \quad (142)$$

forman un conjunto ortonormal completo en los subespacios de funciones simétricas y antisimétricas respectivamente. En otras palabras, estas funciones constituyen bases de dichos subespacios y por lo tanto cualquier función de onda arbitraria de N bosones o fermiones (aún en el caso de partículas interactuantes) puede ser desarrollada en términos de las funciones (141) o (142) respectivamente. Sin embargo, es importante tener en claro como se indexan los diferentes estados en cada una de esas bases. Cada conjunto de índices k_1, \dots, k_N designa una *única* función de base, no importando el orden de los mismos: una permutación de índices solo produce un cambio de signo en el caso antisimétrico y deja totalmente inalterada la función en el caso simétrico. En el caso de las funciones fermiónicas, los índices nunca se repiten. Entonces lo que caracteriza una de estas funciones es cuantas partículas tenemos en cada estado. Esto puede ser descripto de manera mas clara a través de los números de ocupación n_k . La especificación de los números de ocupación para todos los estados posibles k de una partícula, con la restricción $\sum_k n_k = N$ determina de manera unívoca un autoestado simetrizado. En el caso de fermiones, tenemos la restricción adicional de que los números de ocupación solo pueden adoptar los valores $n_k = 0, 1$.

La (anti)simetrización de los estados tiene también consecuencias para las posibles cantidades observables del sistema. Para partículas indistinguibles no tiene sentido calcular valores de expectación cuánticos de observables que de alguna manera identifiquen individualmente las partículas. Por ejemplo, ya no será posible calcular la densidad de probabilidad de encontrar la partícula Nro.2 en la posición q . Solo podemos calcular la probabilidad de encontrar *alguna* de las N partículas en q . Esto significa que *todos los observables \hat{O} de un sistema de partículas indistinguibles tienen que ser invariantes ante permutaciones de las partículas*:

$$[\hat{O}, \hat{P}] = 0$$

Esto vale en particular para el operador densidad de probabilidad $\hat{\rho}$.

3.6.3. Función partición de partículas indistinguibles

La evaluación de la función partición $Z_N = \text{Tr} \exp(-\beta \hat{H})$ para partículas indistinguibles debe entonces realizarse en el subespacio de las funciones simétricas (141), en el caso de bosones, o antisimétricas (142) en el caso de fermiones. Para ello podemos usar las bases de autoestados (141) o (142).

Para evaluar la traza debemos sumar todos los elementos de matriz diagonales de $\hat{\rho}$ en dichos subespacios. Una forma de enumerar todos los posibles estados en un subespacio es sumar sobre todos los valores posibles de estados de una partícula k_1, \dots, k_N . No obstante, dado que $\hat{\rho}$ es invariante ante el intercambio de partículas, al hacer el cálculo de este modo se repetirán términos que corresponden a un único estado (anti)simetrizado. Debemos entonces descontar esta degeneración. Para el caso de N bosones, para cada conjunto particular de índices k_1, \dots, k_N esta repetición ocurrirá $N!/n_{k_1}!n_{k_2}!\dots$ veces. Tenemos entonces:

$$\begin{aligned}
\text{Tr } e^{-\beta \hat{H}} &= \frac{1}{N!} \sum_{k_1} \cdots \sum_{k_N} \left(\prod_{k'} n_{k'}! \right)^S \langle k_1, \dots, k_N | e^{-\beta \hat{H}} | k_1, \dots, k_N \rangle^S \\
&= \left(\frac{1}{N!} \right)^2 \sum_{k_1} \cdots \sum_{k_N}^{(+)} \langle k_1, \dots, k_N | e^{-\beta \hat{H}} | k_1, \dots, k_N \rangle^{(+)} \\
&= \frac{1}{N!} \sum_{k_1} \cdots \sum_{k_N} \langle k_1, \dots, k_N | e^{-\beta \hat{H}} | k_1, \dots, k_N \rangle^{(+)}
\end{aligned} \tag{143}$$

donde el “bra” en la última expresión es un estado no simetrizado y

$$|k_1, \dots, k_N\rangle^{(+)} \equiv \sum_P \hat{P} |k_1, \dots, k_N\rangle$$

es un estado simetrizado no-normalizado. En forma semejante, para el caso de N fermiones tenemos:

$$\begin{aligned}
\text{Tr } e^{-\beta \hat{H}} &= \frac{1}{N!} \sum_{k_1} \cdots \sum_{k_N}^A \langle k_1, \dots, k_N | e^{-\beta \hat{H}} | k_1, \dots, k_N \rangle^A \\
&= \frac{1}{N!} \sum_{k_1} \cdots \sum_{k_N} \langle k_1, \dots, k_N | e^{-\beta \hat{H}} | k_1, \dots, k_N \rangle^{(-)}
\end{aligned} \tag{144}$$

donde

$$|k_1, \dots, k_N\rangle^{(-)} \equiv \sum_P (-1)^P \hat{P} |k_1, \dots, k_N\rangle$$

Consideremos el ejemplo no realista de la función partición $Z_3(T)$ de tres partículas indistinguibles (bosones o fermiones), para el caso de un gas ideal en una caja de volumen $V = L^3$ con paredes perfectamente reflectantes. Como vimos en la sección 3.2, los autoestados de una partícula $\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle$ vienen dados por la Ec.(97) con

$$\vec{k} = \frac{n_x \pi}{L} \mathbf{i} + \frac{n_y \pi}{L} \mathbf{j} + \frac{n_z \pi}{L} \mathbf{k}$$

y con n_x, n_y, n_z enteros positivos. El Hamiltoniano de 3 partículas viene dado por $\hat{H}_3 = \hat{p}_1^2/2m + \hat{p}_2^2/2m + \hat{p}_3^2/2m$ y de las Ecs.(143)-(144) tenemos que

$$Z_3(T) = \text{Tr}_3 \left(e^{-\beta \hat{H}_3} \right) = \frac{1}{3!} \sum_{\vec{k}_1} \sum_{\vec{k}_2} \sum_{\vec{k}_3} \langle \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3 | e^{-\beta \hat{H}_3} | \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3 \rangle^{(\pm)} \tag{145}$$

donde

$$|\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3\rangle^{(\pm)} = |\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3\rangle \pm |\vec{k}_1, \vec{k}_3, \vec{k}_2\rangle \pm |\vec{k}_2, \vec{k}_1, \vec{k}_3\rangle \pm |\vec{k}_3, \vec{k}_2, \vec{k}_1\rangle + |\vec{k}_3, \vec{k}_1, \vec{k}_2\rangle + |\vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_1\rangle \tag{146}$$

El primer término de esta ecuación contribuye a $Z_3(T)$ con

$$\sum_{\vec{k}_1} \sum_{\vec{k}_2} \sum_{\vec{k}_3} \langle \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3 | e^{-\beta \hat{H}_3} | \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3 \rangle = \left(\sum_{\vec{k}} \langle \vec{k} | e^{-\beta \hat{p}^2/2m} | \vec{k} \rangle \right)^3 = \left[\sum_{\vec{k}} e^{-\beta E(\vec{k})} \right]^3 = [Z_1(T)]^3,$$

el segundo término con

$$\begin{aligned}
\sum_{\vec{k}_1} \sum_{\vec{k}_2} \sum_{\vec{k}_3} \langle \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3 | e^{-\beta \hat{H}_3} | \vec{k}_1, \vec{k}_3, \vec{k}_2 \rangle &= \left(\sum_{\vec{k}_1} e^{-\beta E(\vec{k}_1)} \right) \left(\sum_{\vec{k}_2} \sum_{\vec{k}_3} e^{-\beta(E(\vec{k}_2)+E(\vec{k}_3))} \delta_{\vec{k}_2, \vec{k}_3} \right) \\
&= \left(\sum_{\vec{k}_1} e^{-\beta E(\vec{k}_1)} \right) \left(\sum_{\vec{k}} e^{-2\beta E(\vec{k})} \right) \\
&= Z_1(T) Z_1\left(\frac{T}{2}\right)
\end{aligned}$$

y así sucesivamente. Tenemos entonces

$$Z_3(T) = \frac{1}{3!} \left[(Z_1(T))^3 \pm 3 Z_1(T) Z_1\left(\frac{T}{2}\right) + 2 Z_1\left(\frac{T}{3}\right) \right] \quad (147)$$

Si recordamos que $Z_1(T) = V/\lambda_T^3$ con

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

resulta

$$\begin{aligned}
Z_3(T) &= \frac{1}{3!} \left[\left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^3 \pm \frac{3}{2^{3/2}} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^2 + \frac{2}{3^{3/2}} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right) \right] \\
&= \frac{1}{3!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^3 \left[1 \pm \frac{3}{2^{3/2}} \left(\frac{\lambda_T^3}{V} \right) + \frac{2}{3^{3/2}} \left(\frac{\lambda_T^3}{V} \right)^2 \right] \quad (148)
\end{aligned}$$

El límite clásico corresponde a altas temperaturas y/o bajas densidades (V grande) $\lambda_T^3/V \ll 1$, en el cual obtenemos

$$Z_3(T) \sim \frac{1}{3!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^3 + \mathcal{O}\left(\frac{3\lambda_T^3}{V}\right)$$

Para un gas de N partículas idénticas en el límite clásico tenemos

$$Z_N(T) \sim \frac{1}{N!} (Z_1(T))^N + \mathcal{O}\left(\frac{N\lambda_T^3}{V}\right)$$

Z_1^N es la función partición para un conjunto de N partículas distinguibles. En el límite clásico, los términos permutados son despreciables y el único remanente de la indistinguibilidad es el factor $1/N!$, que es precisamente el conteo correcto de Boltzmann. En este límite no existe diferencia entre el comportamiento de bosones y fermiones. A bajas temperaturas y/o altas densidades, los términos permutados cobran relevancia y ambos tipos de partículas exhiben comportamientos diferentes. Desafortunadamente, la evaluación de Z_N por el método anterior es sumamente complicada. En el capítulo siguiente veremos que este cálculo puede realizarse mas facilmente utilizando otro ensemble diferente.

Ciertos efectos cuánticos aún pueden tomarse en cuenta en una descripción semiclásica de un gas de partículas con grados internos de libertad. Este sería el caso de un gas de moléculas no interactuantes que poseen grados internos de libertad que pueden absorber energía, tales como movimientos rotacionales y vibracionales de la molécula, grados de libertad electrónicos, nucleares, etc. Supongamos por simplicidad que tomamos en cuenta solo los movimientos rotacionales

y vibracionales. Para tal sistema el Hamiltoniano de la molécula i -ésima puede escribirse como $\hat{H}_i = \hat{p}_i^2/2m + \hat{H}_{i(rot)} + \hat{H}_{i(vib)}$, donde estamos asumiendo que los diferentes grados de libertad están desacoplados entre sí. La función partición viene dada por

$$Z_N(T) = \text{Tr}_N \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \hat{H}_{i(rot)} + \hat{H}_{i(vib)} \right) \right]$$

Si los diferentes operadores que aparecen en esta expresión *conmutan todos entre sí*, en el límite semiclásico, resulta

$$Z_N(T) \approx \frac{1}{N!} \left(Z_{1(tr)} \times Z_{1(rot)} \times Z_{1(vib)} \right)^N$$

donde $Z_{1(tr)} = \text{Tr}_1 \left(e^{-\beta \hat{p}^2/2m} \right)$, $Z_{1(rot)} = \text{Tr}_1 \left(e^{-\beta \hat{H}_{(rot)}} \right)$ y $Z_{1(vib)} = \text{Tr}_1 \left(e^{-\beta \hat{H}_{(vib)}} \right)$. La operación Tr_1 debe ser llevada a cabo sobre un conjunto completo de estados de una partícula apropiado para el operador asociado.

3.7. Fluidos clásicos no ideales

Fluidos normales son bien descritos por la estadística clásica, ya que en general a las temperaturas y densidades a las cuales los efectos cuánticos se vuelven relevantes los mismos solidifican.

El tipo de interacción más común entre partículas involucra solamente las coordenadas, de manera que el Hamiltoniano puede expresarse como la suma de un término de energía cinética y un potencial de interacción $U_p(q_1, \dots, q_N)$. La función partición, por lo tanto, puede factorizarse como

$$Z_N(T) = Z_{GI} Q V^{-N}$$

donde Z_{GI} es la función partición del gas ideal (la cual incluye el conteo correcto de Boltzmann) y

$$Q = \int dq_1 \cdots dq_N e^{-\beta U_p(q_1, \dots, q_N)}$$

es llamada a veces función partición configuracional, donde las integrales son sobre el volumen V . El valor medio de cualquier función que depende solamente de las coordenadas de las partículas resulta entonces

$$\langle f(q_1, \dots, q_N) \rangle = \frac{1}{Q} \int dq_1 \cdots dq_N f(q_1, \dots, q_N) e^{-\beta U_p(q_1, \dots, q_N)}$$

Al analizar las propiedades de un fluido debemos tomar en cuenta las simetrías del sistema. En primer lugar, el potencial $U_p(q_1, \dots, q_N)$ debe ser simétrico ante permutaciones de partículas, ya que, aunque distinguibles en la aproximación clásica, son todas idénticas. En segundo lugar, en una fase fluida (gas o líquido) a diferencia de lo que ocurre en un sólido, tenemos invariancia traslacional ya que no existen posiciones privilegiadas. Esto implica que el potencial de interacción debe ser invariante ante un desplazamiento constante de las coordenadas de todas las partículas y por lo tanto debe depender de las distancias relativas entre las partículas y no de sus posiciones absolutas⁶. Además de ser homogéneo (invariancia traslacional) un fluido es isotrópico y por lo tanto el potencial debe ser invariante ante rotaciones del sistema de coordenadas.

Asumiendo las partículas puntuales, la densidad en un volumen diferencial centrado en r puede escribirse como⁷

⁶Estamos considerando un volumen macroscópico y por lo tanto despreciamos los efectos de borde en el límite termodinámico.

⁷La coordenada r aquí representa una variable macroscópica, es decir, que varía en cantidades mucho mayores que las longitudes microscópicas características.

$$\rho_p(r) = \sum_{i=1}^N \langle \delta(r - q_i) \rangle = \frac{1}{Q} \int dq_1 \cdots dq_N \sum_{i=1}^N \delta(r - q_i) e^{-\beta U_p(q_1, \dots, q_N)}$$

Debido a la invariancia ante permutaciones de partículas, cada uno de los términos en la suma de la ecuación anterior debe ser igual a los demás. Por lo tanto, podemos escribir

$$\rho_p(r) = \frac{N}{Q} \int dq_2 \cdots dq_N \int dq_1 \delta(r - q_1) e^{-\beta U_p(q_1, \dots, q_N)}$$

Además, dado que U_p depende de las distancias relativas $|q_i - q_j|$, podemos hacer un cambio de variables $q'_i = q_i - q_1$ para $i = 2, \dots, N$, con lo cual

$$\rho_p(r) = \frac{N}{Q} \int dq'_2 \cdots dq'_N e^{-\beta U(q'_2, \dots, q'_N)} \int dq_1 \delta(r - q_1) = \frac{N}{Q} \int dq'_2 \cdots dq'_N e^{-\beta U_p(q'_2, \dots, q'_N)}$$

En forma semejante

$$Q = \int dq'_2 \cdots dq'_N e^{-\beta U_p(q'_2, \dots, q'_N)} \int dq_1 = V \int dq'_2 \cdots dq'_N e^{-\beta U_p(q'_2, \dots, q'_N)}$$

de donde $\rho_p(r) = N/V$ para todo r dentro del volúmen V . La densidad de partículas en un fluido es siempre constante en cualquier punto, independientemente de que las partículas interactúen (en una fase sólida cristalina esta invariancia se rompe, ya que las partículas se localizan en posiciones fijas en el espacio).

Para un gas ideal las posiciones de todas las partículas son totalmente independientes entre sí. En un fluido real las interacciones inducen correlaciones entre las posiciones de las diferentes partículas. Una manera de describir estas correlaciones es a través de la **función de distribución de pares** $g(r)$, que se define como sigue. Sea $\mathbf{r}_{ij} \equiv q_i - q_j$ el vector distancia relativa entre las partículas i y j . Entonces:

$$g(\mathbf{r}) \equiv \frac{2V}{N(N-1)} \sum_{(i,j)} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \rangle \quad (149)$$

donde la notación (i, j) indica que cada par se cuenta una sola vez. La función $g(\mathbf{r})$ nos da el número medio de pares de partículas ubicadas a una distancia \mathbf{r} . En primer lugar notemos que, por la simetría ante permutaciones de partículas del potencial, los promedios en la Ec.(149) son todos iguales. Además, por la isotropía del potencial, g no puede depender de la orientación del vector \mathbf{r} y solo puede depender de su módulo $r = |\mathbf{r}|$. Así

$$g(r) = V \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{12}) \rangle \quad (150)$$

donde la elección del par 1-2 es arbitraria. En el caso de un gas ideal el potencial $U = 0$. Un cálculo directo da que $\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{12}) \rangle = 1/V$ y $g(r) = 1$. Esto significa que todas las distancias entre partículas son equiprobables. Para el caso interactuante tenemos

$$\begin{aligned} g(r) &= \frac{V}{Q} \int dq'_2 \delta(\mathbf{r} - q'_2) \int dq'_3 \cdots dq'_N e^{-\beta U_p(q'_2, \dots, q'_N)} \int dq_1 \\ &= \frac{V^2}{Q} \int dq'_3 \cdots dq'_N e^{-\beta U_p(r, q'_3, \dots, q'_N)} \end{aligned} \quad (151)$$

El caso mas frecuente es aquel en el cual la energía potencial es una suma de potenciales de pares, los cuales dependen solamente de la distancia entre partículas, esto es

$$U = \sum_{(i,j)} u(r_{ij}) \quad (152)$$

Tomando en cuenta la simetría ante permutaciones de partículas del potencial, tenemos entonces

$$\begin{aligned} \langle U_p \rangle &= \frac{N(N-1)}{2} \langle u(r_{12}) \rangle \\ &= \frac{N(N-1)}{2Q} \int dq'_2 u(q'_2) \int dq'_3 \cdots dq'_N e^{-\beta U_p(q'_2, \dots, q'_N)} \int dq_1 \\ &= \frac{V N(N-1)}{2Q} \int d^3r u(r) \int dq'_3 \cdots dq'_N e^{-\beta U_p(r, \dots, q'_N)} \end{aligned} \quad (153)$$

Usando la Ec.(151) y tomando en cuenta la energía cinética obtenemos finalmente la ecuación de estado

$$U = \langle H \rangle = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{N(N-1)}{2V} \int d^3r u(r) g(r)$$

donde la integral es sobre todo el volumen V (no debemos olvidar que $g(r)$ depende también de T). La ecuación de estado para la presión también puede expresarse en función de $g(r)$:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_B T \frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \quad (154)$$

$$= k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\frac{Z_{GI} Q}{V^N} \right) = k_B T \rho_p + k_B T \frac{V^N}{Q} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{Q}{V^N} \right) \quad (155)$$

Para evaluar la última derivada consideremos que el sistema se encuentra en una caja cúbica de volumen $V = L^3$. Podemos entonces calcular Q integrando en coordenadas cartesianas, donde cada una de las $3N$ coordenadas se integra entre 0 y L . Llamemos entonces \vec{q} al vector que contiene las $3N$ coordenadas. Si hacemos el cambio de variable $\vec{x} = \vec{q}/L$ obtenemos

$$Q = V^N \int_0^1 dx_1 \cdots \int_0^1 dx_{3N} e^{-\beta U_p(L\vec{x})}$$

y así

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{Q}{V^N} \right) = \frac{1}{3V^{2/3}} \frac{\partial}{\partial L} \left(\frac{Q}{V^N} \right) = -\frac{\beta}{3V^{2/3}} \int_0^1 dx_1 \cdots \int_0^1 dx_{3N} \frac{\partial U_p(L\vec{x})}{\partial L} e^{-\beta U_p(L\vec{x})}$$

$$\frac{\partial U_p(L\vec{x})}{\partial L} = \sum_{(i,j)} \frac{du(r_{ij})}{dr} (r_{ij}/L)$$

Transformando nuevamente a las variables q y usando la simetría ante permutaciones de U_p obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{Q}{V^N} \right) &= -\beta \frac{N(N-1)}{6V^{N+1}} \int dq_1 \cdots \int dq_N r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr} e^{-\beta U_p(q_1, \dots, q_N)} \\ &= -\beta \frac{N(N-1)}{6V^N} \int d^3r r \frac{du(r)}{dr} \int dq'_3 \cdots \int dq_N e^{-\beta U_p(r, q'_3, \dots, q'_N)} \\ &= -\beta \frac{N(N-1)Q}{6V^{N+2}} \int d^3r r \frac{du(r)}{dr} g(r) \end{aligned} \quad (156)$$

Reemplazando en la Ec.(155), en el límite termodinámico obtenemos finalmente la ecuación de estado para un fluido normal (con interacciones de pares)

$$P = k_B T \rho_p \left[1 - \frac{2\pi\rho_p}{3k_B T} \int_0^\infty r^3 \frac{du(r)}{dr} g(r) dr \right] \quad (157)$$

la cual se conoce como ecuación de estado del virial. Vemos que las ecuaciones de estado quedan completamente determinadas si conocemos el potencial de interacción y la función $g(r)$.

La función $g(r)$ puede obtenerse mediante experimentos de scattering. En los mismos un haz de partículas de prueba (rayos X, neutrones o electrones) con momento $\hbar\vec{k}'$ se hace incidir sobre el material (podemos representarlas por ondas planas). Las partículas incidentes interactúan con las moléculas del material, las cuales actúan como centros dispersores. Así, el número de partículas dispersadas con momento $\hbar\vec{k}''$ depende de la distribución de las moléculas en el material y es descrita por la sección diferencial de scattering, la cual en una primera aproximación resulta proporcional a

$$I(\vec{k}) = \left\langle \left| \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{q}_j} \right|^2 \right\rangle$$

donde $\vec{k} = \vec{k}'' - \vec{k}'$ y el promedio se toma en ensemble. $I(\vec{k})$ se conoce como la función de estructura. Tenemos

$$I(\vec{k}) = \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{q}_j - \vec{q}_l)} \right\rangle = N + \left\langle \sum_{j \neq l} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{q}_j - \vec{q}_l)} \right\rangle$$

Dado que la cantidad a promediar solo depende de las coordenadas, tenemos

$$\begin{aligned} I(\vec{k}) &= N + \frac{1}{Q} \sum_{j \neq l} \int dq_1 \cdots dq_N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{q}_j - \vec{q}_l)} e^{-\beta U(q_1, \dots, q_N)} \\ &= N + \frac{N(N-1)}{Q} \int dq_1 \cdots dq_N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{q}_2 - \vec{q}_1)} e^{-\beta U(q_1, \dots, q_N)} \\ &= N + \frac{VN(N-1)}{Q} \int dq'_2 \cdots dq'_N e^{i\vec{k} \cdot \vec{q}'_2} e^{-\beta U(q'_2, \dots, q'_N)} \end{aligned} \quad (158)$$

Comparando con la Ec.(151) obtenemos

$$I(\vec{k}) = N + \frac{N(N-1)}{V} \int d^3r e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} g(r) \quad (159)$$

esto es, la función de estructura está directamente relacionada a la transformada de Fourier de la función de distribución de pares. Esto permite tanto obtener ecuaciones de estado de fluidos de manera empírica, como contrastar predicciones teóricas con resultados experimentales.

Para la mayoría de los fluidos normales el potencial de interacción de pares es repulsivo a muy cortas distancias (interacción de carozo duro) y atractivo a distancias cortas. Un ejemplo típico es el potencial semi-empírico de Lennard-Jones

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (160)$$

el cual se muestra en la Fig.3. σ tiene unidades de longitud y representa el diámetro de carozo duro (distancia mínima a la cual pueden aproximarse dos partículas), ya que $u(r)$ se anula en $r = \sigma$ y $u(r)$ crece rápidamente para $r < \sigma$. Para distancias $r > \sigma$ la interacción es atractiva con un mínimo en

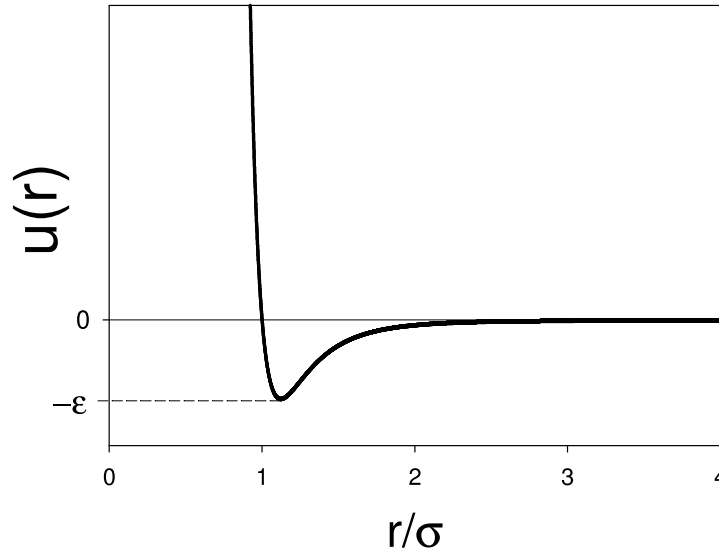


Figura 3: Potencial de Lennard-Jones.

$r = \sigma 2^{1/6}$ y tiende rápidamente a cero como $1/r^6$ para $r \gg \sigma$, al igual que una interacción de Van der Waals. La intensidad de la interacción a una distancia $r = 2,5\sigma$ es inferior al 1 % del valor en el mínimo. La función $g(r)$ para potenciales de este tipo tiene la forma característica que se muestra esquemáticamente en la Fig.4, la cual puede interpretarse como sigue. Si nos paramos en una molécula dada, $\rho_p g(r)$ nos da la densidad promedio de partículas que observaríamos a una distancia r . Así, $g(r) = 0$ para $r \leq \sigma$, ya que la probabilidad de encontrar dos partículas a una distancia menor que esta es cero. $g(r)$ muestra típicamente picos espaciados a una distancia levemente mayor que σ . El primer pico en general es el dominante, debido a la interacción atractiva a cortas distancias. Los demás picos reflejan la competencia entre interacciones atractivas y repulsiva entre las diferentes partículas. A distancias grandes, esta correlación se pierde y $g(r)$ converge asintóticamente a $g = 1$, aproximando el comportamiento de un gas ideal. La distancia y distribución de los picos brinda información acerca de las correlaciones espaciales entre partículas. Cuanto mas diluido el gas, menos picos se observan en $g(r)$. Estos comportamientos son radicalmente diferentes al que se observa en el caso de un sólido cristalino. En primer lugar, en un sólido $g(\vec{r})$ no es isotrópica. Pero además, la misma exhibe picos espaciados regularmente correspondientes a los sitios del cristal, no importando la distancia.

En el caso de fluidos debilmente interactuantes a bajas densidades es posible obtener una aproximación para la ecuación de estado como sigue. Sea la función

$$f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$$

Denominando $f_{ij} \equiv f(r_{ij})$ podemos escribir la función partición configuracional como

$$Q = \int dq_1 \cdots dq_N \prod_{(i,j)} e^{-\beta u(r_{ij})} = \int dq_1 \cdots dq_N \prod_{(i,j)} [1 + f_{ij}]$$

Desarrollando los productos tenemos

$$Q = \int dq_1 \cdots dq_N \left[1 + \sum_{(i,j)} f_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{(i,j)} \sum_{(k,l) \neq (i,j)} f_{ij} f_{kl} + \cdots \right]$$

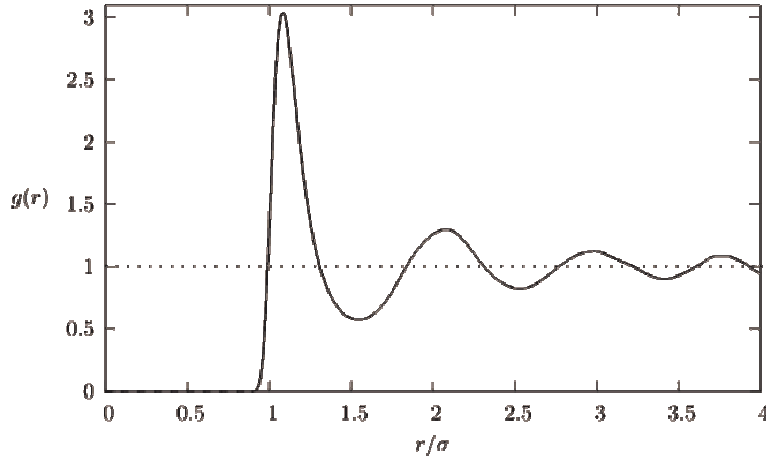


Figura 4: Función distribución de pares para el potencial de Lennard-Jones, calculada mediante simulaciones numéricas para $k_B T/\epsilon = 0,71$ y $\rho_p = 0,844$.

$$\begin{aligned}
 &= V^N + V^{N-2} \sum_{(i,j)} \int dq_i dq_j f_{ij} + \dots \\
 &= V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \int d^3r f(r) + \dots \\
 &= V^N \left[1 - \frac{N(N-1)}{V} B(T) + \dots \right]
 \end{aligned} \tag{161}$$

donde

$$B(T) = -\frac{1}{2} \int d^3r \left[e^{-\beta u(r)} - 1 \right] \tag{162}$$

se conoce como **segundo coeficiente del virial**. Si despreciamos los términos superiores en el desarrollo anterior tenemos la aproximación

$$\frac{Q}{V^N} \approx 1 - \frac{N^2}{V} B(T)$$

y de la Ec.(155)

$$P = k_B T \rho_p + k_B T \frac{\frac{N^2}{V^2} B(T)}{1 - \frac{N^2}{V} B(T)}$$

y para $N^2 B(T)/V \ll 1$ obtenemos finalmente

$$P \approx k_B T \rho_p [1 + \rho_p B(T)] \tag{163}$$

De hecho, puede demostrarse que, para potenciales de muy corto alcance, la ecuación de estado admite un desarrollo en potencias de la densidad de partículas

$$P = k_B T [\rho_p + \rho_p^2 B(T) + \rho_p^3 C(T) + \dots]$$

el cual se conoce como desarrollo del virial. Vemos entonces que la aproximación (163) resulta válida a muy bajas densidades. Si integramos la Ec.(162) por partes, para un potencial tipo Lennard-Jones obtenemos

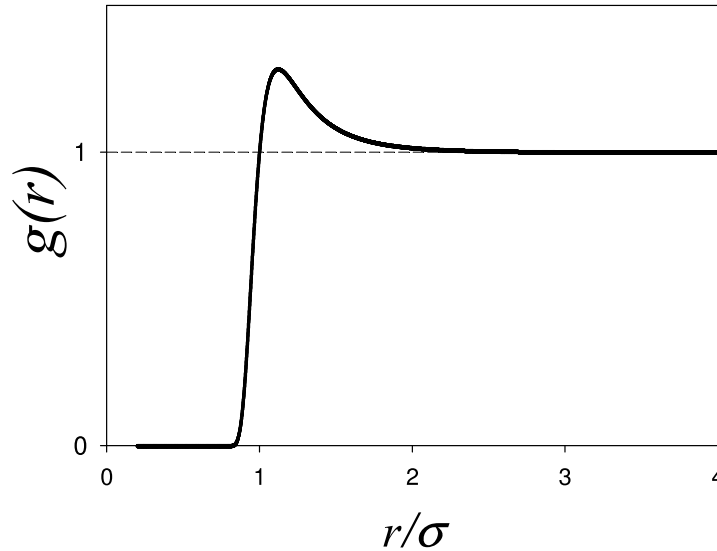


Figura 5: Aproximación a segundo orden del virial de la función distribución de pares para el potencial de Lennard-Jones a $k_B T/\epsilon = 1$.

$$B(T) = -\frac{2\pi\beta}{3} \int_0^\infty r^3 \frac{du(r)}{dr} e^{-\beta u(r)} dr$$

Reemplazando en la Ec.(163) y comparando con la Ec.(157) vemos que truncar el desarrollo del virial al segundo orden equivale a aproximar $g(r)$ por

$$g(r) = e^{-\beta u(r)}$$

En la Fig.5 vemos la aproximación a segundo orden del virial para el potencial de Lennard-Jones. La misma da cuenta solamente del primer pico. Para describir los demás picos resulta necesario tomar en cuenta ordenes superiores, a menos que el gas sea muy diluido.

3.8. Calor específico de los sólidos.

Vamos a revisar el problema de las vibraciones en un sólido cristalino en mas detalle, ahora utilizando el ensemble canónico. Consideremos un sistema de partículas que interactúan a través un potencial de pares, como el que vimos en la sección anterior Ec.(152). A temperaturas suficientemente bajas el sistema solidifica, porque existe una configuración ordenada de partículas que minimiza la energía (152). Esto no significa que las partículas queden fijas en los sitios del cristal, ya que por efecto térmico, las mismas presentarán pequeñas oscilaciones en torno de dichos sitios (oscilaciones de gran amplitud fundirían el cristal y ocurren a temperaturas mayores). En esas condiciones, el potencial (152) puede ser aproximado por un potencial armónico (podemos desarrollar el mismo en Taylor hasta el segundo orden) el cual puede ser descompuesto en modos normales. Dichos modos corresponden a ondas de sonido en el cristal (transversales y longitudinales) con una distribución de frecuencias que depende de la estructura cristalina particular.

Tomemos, por ejemplo el caso de un conjunto de N partículas restringidas a moverse en una dimensión, las cuales interactúan a través de un potencial de Lennard-Jones (160). Debido al caracter de corto alcance de las interacciones, resulta evidente que el mínimo de energía potencial ocurre si las partículas se encuentran equiespaciadas una a distancia $a \approx \sigma^{2/6}$ (la distancia del mínimo de $u(r)$). A temperatura cero (esto es, en ausencia de energía cinética) este será el estado de

equilibrio. El mismo corresponde a partículas localizadas a lo largo de una cadena, en las posiciones $x_n = na$ con $n = 1, 2, \dots, N$. a se conoce como parámetro de red. Por simplicidad vamos a asumir condiciones de contorno periódicas $x_{N+1} = x_1$, con lo cual la cadena se transforma en un anillo. Esto no es para nada restrictivo, ya que en el límite termodinámico las propiedades deberían ser independientes de las condiciones de contorno. A bajas temperaturas las partículas tendrán cierta energía cinética y por lo tanto podrán efectuar pequeños desplazamientos en torno de las posiciones de equilibrio. En estas circunstancias, cada partícula está básicamente ligada a un sitio del anillo y por lo tanto se vuelven distinguibles.

Definamos el desplazamiento de la partícula n -ésima respecto de la posición de equilibrio x_n como $y_n \equiv q_n - x_n$. Para bajas temperaturas los desplazamientos serán pequeños y por lo tanto podemos aproximar el potencial de Lennard-Jones entre cada par de partículas mediante un potencial cuadrático (desarrollo en Taylor hasta segundo orden en torno de $r = a$). Así, a menos de una constante el Hamiltoniano clásico puede ser escrito como

$$H = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m} + \frac{1}{2} K \sum_{n=1}^N (y_{n+1} - y_n)^2$$

donde $y_{N+1} = y_1$ y $K = d^2u(r)/dr^2|_{r=a} > 0$. De la mecánica clásica, sabemos que para un Hamiltoniano cuadrático como el anterior existe una transformación canónica a un conjunto de variables (modos normales) (P_k, Q_k) , tal que en términos de dichas variables el mismo resulta

$$H = \sum_{k=1}^N \left[\frac{1}{2m} P_k^2 + \frac{1}{2} m \omega_k^2 Q_k^2 \right]$$

Estas nuevas coordenadas describen movimientos oscilatorios colectivos (modos normales) que corresponden a ondas longitudinales en la cadena. Las frecuencias de oscilación pueden obtenerse notando que los modos normales corresponden a combinaciones lineales de soluciones de la forma

$$y_n \propto e^{i(kna - \omega_k t)} \quad (164)$$

Las condiciones de contorno periódicas implican que $y_{n+N} = y_n$ y por lo tanto

$$e^{ikNa} = 1$$

de donde los vectores de onda permitidos son

$$k = \frac{2\pi m}{aN}$$

con $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(N-1)/2, N/2$; otros valores de m repiten alguna de las soluciones anteriores, ya que si cambiamos k en $2\pi/a$ la solución permanece invariante. Así, tenemos exactamente N soluciones independientes, cuyos valores de k se encuentran en el intervalo $\pm\pi/a$, el cual se conoce como 1ra Zona de Brillouin.

Las ecuaciones de movimiento tienen la forma

$$m \frac{d^2 y_n}{dt^2} = -K(2y_n - y_{n+1} - y_{n-1}) \quad n = 1, \dots, N$$

Si reemplazamos la solución (164) en las ecuaciones de movimiento obtenemos

$$\begin{aligned} -m\omega_k^2 e^{i(kna - \omega_k t)} &= -K[2 - e^{ika} - e^{-ika}] e^{i(kna - \omega_k t)} \\ &= -2K(1 - \cos ka) e^{i(kna - \omega_k t)} \end{aligned}$$

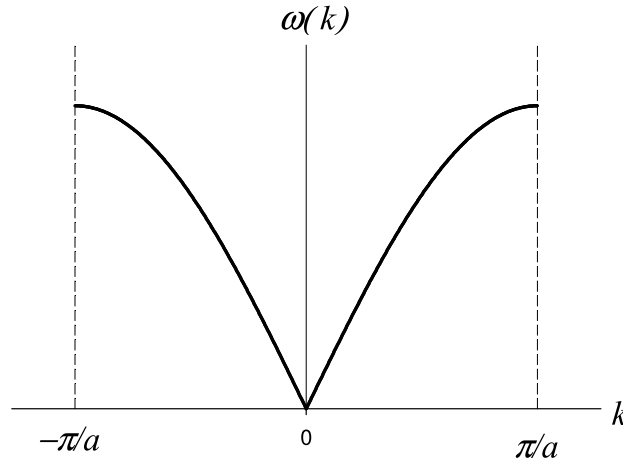


Figura 6: Relación de dispersión para una cadena lineal armónica.

de donde obtenemos la relación de dispersión

$$\omega_k = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{m}} = 2\sqrt{\frac{K}{m}} |\sin(ka/2)|$$

la cual se muestra en la Fig.6. Las soluciones (164) describen ondas longitudinales que se propagan a lo largo de la cadena con velocidad de fase $c_s = \omega_k/k$ y velocidad de grupo $v = \partial\omega/\partial k$. Para valores pequeños de k (longitudes de onda grandes) la relación de dispersión es aproximadamente lineal y la velocidad de grupo es aproximadamente independiente de k e igual a la velocidad de fase $c_s \approx a\sqrt{K/m}$. Esta es la velocidad del sonido en el sólido.

El desarrollo anterior puede extenderse fácilmente al caso tridimensional⁸. En este caso los átomos pueden ordenarse en diferentes estructuras cristalinas. El caso mas simple corresponde a una estructura cúbica simple, en la cual las tres coordenadas atómicas de los sitios de mínima energía se encuentran equiespaciadas una distancia a : $x_n = n_x a$, $y_n = n_y a$, $z_n = n_z a$, con $n_x, n_y, n_z = 1, \dots, L$. El número total de átomos es $N = L^3$. Imponiendo condiciones de contorno periódicas en las tres direcciones, los vectores de onda permitidos para los modos normales tienen componentes

$$k_i = \frac{2\pi m_i}{aL} \quad \text{con } i = x, y, z \quad \text{y} \quad m_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm (L-1)/2, L/2$$

totalizando N vectores de onda. Cada componente toma valores en el intervalo $\pm\pi/aL$. Esto define un cubo de lado $2\pi/aL$ en el espacio recíproco (el espacio de los vectores de onda), es cual constituye la 1ra zona de Brillouin en el caso 3D. En tres dimensiones es posible tener ondas longitudinales y transversales. Esto da lugar, por cada vector de onda, a tres soluciones diferentes, cada una con una relación de dispersión $\omega_s(\vec{k})$ con $s = 1, 2, 3$. Para valores pequeños de k estas relaciones de dispersión son aproximadamente lineales en k en forma semejante al caso unidimensional, dando lugar a dos velocidades del sonido diferentes, una para ondas longitudinales c_l y otra para ondas transversales c_t (los dos modos transversales corresponden a dos polarizaciones diferentes y por lo tanto tienen la misma velocidad del sonido). El Hamiltoniano puede escribirse entonces como una superposición de $3N$ osciladores armónicos independientes, que difieren en sus frecuencias:

⁸Es importante recalcar que el desarrollo anterior no intenta formular un modelo de solidificación en una dimensión, sino simplemente resolver el problema teórico de las oscilaciones en una dimensión para luego extenderlo al caso tridimensional. Por motivos que exceden el presente curso, puede verse que no es posible estabilizar un cristal a cualquier temperatura finita en dimensiones menores que 3.

$$H = \sum_{k=1}^N \sum_s \left[\frac{1}{2m} P_{\vec{k},s}^2 + \frac{1}{2} m \omega_s(\vec{k})^2 Q_{\vec{k},s}^2 \right] \quad (165)$$

Podemos ahora volver al problema del calor específico de este sistema. Como vimos en la sección 2.2.3, el calor específico clásico de un sistema de osciladores armónicos independientes es totalmente independiente de las frecuencias de los osciladores (este resultado puede reobtenerse fácilmente en el ensamble canónico). Por lo tanto, el desarrollo anterior en modos normales no nos aporta nada nuevo. Debemos entonces considerar la versión cuantificada del Hamiltoniano (165), esto es

$$H = \sum_{\vec{k}} \sum_s (n_{\vec{k},s} + 1/2) \hbar \omega_s(\vec{k}) \quad (166)$$

donde $n_{\vec{k},s} = 0, 1, \dots$. Los autoestados de este Hamiltoniano son el producto directo de los $3N$ autoestados de cada oscilador armónico. En esta base el operador densidad es diagonal y podemos escribir

$$\begin{aligned} Z_N(T) &= \text{Tr}_N \exp \left[-\beta \sum_{\vec{k}} \sum_s (n_{\vec{k},s} + 1/2) \hbar \omega_s(\vec{k}) \right] \\ &= \sum_{\{n_{\vec{k},s}\}} \exp \left[-\beta \sum_{\vec{k}} \sum_s (n_{\vec{k},s} + 1/2) \hbar \omega_s(\vec{k}) \right] \end{aligned} \quad (167)$$

donde $\{n_{\vec{k},s}\}$ denota todas las posibles combinaciones de valores enteros para los números cuánticos $n_{\vec{k},s}$; en otras palabras, tenemos $3N$ sumas que van de cero a infinito. Así

$$\begin{aligned} Z_N(T) &= \prod_{\vec{k},s} \left\{ \sum_{n_{\vec{k},s}=0}^{\infty} \exp \left[-\beta (n_{\vec{k},s} + 1/2) \hbar \omega_s(\vec{k}) \right] \right\} \\ &= \prod_{\vec{k},s} \frac{e^{-\beta \hbar \omega_s(\vec{k})/2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_s(\vec{k})}} \end{aligned} \quad (168)$$

y

$$\ln Z_N(T) = - \sum_{\vec{k},s} \frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})}{2} - \sum_{\vec{k},s} \ln \left[1 - e^{-\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} \right] \quad (169)$$

$$U = - \frac{\partial \ln Z_N(T)}{\partial \beta} = \sum_{\vec{k},s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2} + \sum_{\vec{k},s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1} \quad (170)$$

Los vectores de onda en las sumas anteriores están espaciados a una distancia $\Delta k_i = 2\pi/aL$. Así, en el límite termodinámico $L \rightarrow \infty$ podemos aproximar las sumas por integrales. La energía por partícula $u = U/N$ resulta

$$u = \frac{a^3}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk_x \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk_y \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk_z \left[\frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2} + \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1} \right] \quad (171)$$

y el calor específico

$$c = \frac{\partial u}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial u}{\partial \beta} = \frac{a^3 \hbar^2}{k_B T^2 (2\pi)^3} \sum_s \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk_x \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk_y \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk_z \frac{\omega_s^2(\vec{k}) e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})}}{(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1)^2} \quad (172)$$

En general no es fácil resolver la integral anterior y se hace necesario introducir alguna aproximación. El modelo de Einstein consiste en asumir que todas las frecuencias son iguales. No obstante, vimos que esta aproximación tan drástica no describe correctamente el comportamiento a muy bajas temperaturas. A continuación veremos un modelo más refinado introducido por Debye.

3.8.1. El modelo de Debye.

El error principal introducido en el modelo de Einstein consiste en no considerar los modos de bajas frecuencias (ondas de sonido), los cuales son particularmente relevantes a bajas temperaturas. La aproximación de Debye consiste en reemplazar las tres relaciones de dispersión por tres relaciones acústicas idénticas $\omega(\vec{k}) = c_s |\vec{k}|$, donde c_s es una velocidad del sonido promedio. Además, para simplificar los cálculos se reemplaza la integral en la primera zona de Brillouin (un cubo) por una integral en una esfera de radio k_D . El radio k_D se elige de manera tal que el número de estados en la esfera sea igual a N . Si consideramos que cada estado ocupa en el espacio recíproco un volumen $(2\pi/aL)^3$ tenemos que

$$N = \frac{4}{3} \pi k_D^3 / (8\pi^3 / a^3 N) \Rightarrow k_D^3 = \frac{6\pi^2}{a^3}$$

En la aproximación de Debye, el calor específico resulta

$$c = \frac{3 a^3 \hbar^2 c_s^2}{2 k_B T^2 \pi^2} \int_0^{k_D} \frac{k^4 e^{\beta \hbar c_s k}}{(e^{\beta \hbar c_s k} - 1)^2} dk = \frac{9 k_B}{(\beta \hbar \omega_D)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (173)$$

donde $\omega_D = c_s k_D$ es la frecuencia de Debye y $\Theta_D = \hbar \omega_D / k_B$ es la temperatura de Debye. Para altas temperaturas $\Theta_D/T \ll 1$ podemos expandir en potencias de x el integrando en la Ec.(173), con lo cual nos queda $\sim x^2$. Así, un cálculo directo muestra que $c \rightarrow 3k_B$, con lo cual recuperamos la ley de Dulong y Petit. Para bajas temperaturas $\Theta_D/T \gg 1$ podemos reemplazar el límite superior de integración por $+\infty$, ya que el integrando decae exponencialmente para $x \gg 1$. De Tablas

$$\int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}$$

y así

$$c \approx \frac{12 k_B \pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

que reproduce el comportamiento observado experimentalmente.