

Mecánica Estadística

J.A.Ponciano

26 de octubre de 2021

Índice general

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducción | 5 |
| 1.1. Nociones generales | 5 |
| 1.2. Teoría cinética del gas ideal | 8 |
| 1.3. Fluctuaciones en equilibrio | 11 |
| 1.4. Un sistema análogo: el sistema ideal de espines | 13 |
| 1.5. Formalismo clásico | 14 |
| 1.5.1. Teorema de Liouville | 20 |
| 1.6. distribuciones independientes del tiempo | 22 |
| 1.7. Distribución estadística de velocidades en un fluido | 22 |
| 2. Ensemble microcanónico | 29 |
| 2.1. Conteo de estados accesibles: ejemplos | 31 |
| 2.2. Entropía | 39 |
| 2.2.1. Entropía e información | 39 |
| 2.2.2. Entropía de Boltzmann | 44 |
| 2.2.3. Entropía del gas ideal | 46 |
| 2.2.4. Equilibrio térmico | 47 |
| 2.3. Fluctuaciones con respecto al equilibrio | 50 |
| 2.3.1. Ejemplo preliminar | 50 |
| 2.3.2. Resultados generales | 51 |
| 3. Ensemble Canónico | 55 |
| 3.1. La función de partición | 59 |
| 3.2. Energía y fluctuaciones | 59 |
| 3.3. Entropía | 61 |
| 3.4. Algunas aplicaciones en sistemas simples | 61 |
| 3.5. Función de partición en sistemas clásicos | 64 |
| 3.6. Derivación general de la función de partición | 68 |
| 3.7. Modelo de paramagnetismo | 70 |

| | |
|--|------------|
| 4. Mecánica Estadística en sistemas cuánticos | 77 |
| 4.1. Teoría mecanico-cuántica de ensembles | 80 |
| 4.2. Valor esperado de una cantidad física | 82 |
| 4.3. Estados puros y mezcla estadística | 83 |
| 4.3.1. Ejemplos de matriz densidad en sistemas de espín 1/2 | 86 |
| 4.4. Entropía Estadística | 87 |
| 4.4.1. Propiedades de la entropía | 87 |
| 4.5. Operador densidad en distintos sistemas físicos | 88 |
| 4.6. ejemplo: partícula libre en una caja | 90 |
| 4.7. Matriz densidad del oscilador armónico | 93 |
| 4.8. Máximo de la entropía estadística | 93 |
| 5. Gases cuánticos | 99 |
| 5.1. Criterio de validez del regimen clásico | 99 |
| 5.2. Partículas idénticas | 102 |
| 5.3. Indistinguibilidad en Mecánica Cuántica | 102 |
| 5.4. Degeneración de intercambio para un sistema de 2 partículas | 104 |
| 5.5. Estados de N partículas | 106 |
| 5.5.1. Definición de estados completamente simétricos o antisimétricos | 106 |
| 5.6. Construcción de vectores físicos | 108 |
| 5.7. Estadísticas cuánticas de gases ideales | 111 |
| 5.8. Radiación del cuerpo negro | 112 |
| 5.8.1. Ley de distribución de Planck | 114 |
| 5.9. Distribuciones de Fermi-Dirac y Bose-Einstein | 118 |
| 5.10. límite clásico | 122 |
| 5.11. Límite continuo | 123 |
| 6. Gas de bosones | 127 |
| 6.1. Condensado de Bose-Einstein | 127 |
| 6.1.1. Ecuación de estado a bajas temperatura de gas de Bose | 133 |
| 6.1.2. Capacidad calorífica cerca de la temperatura crítica | 133 |
| 6.2. Gas de Bose a altas temperaturas | 134 |
| 7. Gas de Fermiones | 137 |
| 7.1. Número de partículas, energía de Fermi | 139 |
| 7.2. Correcciones a altas temperaturas | 141 |
| 7.3. El gas de Fermi a bajas temperaturas | 142 |
| 7.3.1. Desarrollo de funciones de Fermi a bajas temperaturas | 145 |
| 7.4. Ecuación térmica de estado | 147 |

Capítulo 1

Introducción

1.1. Nociones generales

Nuestra intuición física se alimenta de la experiencia diaria con el mundo de objetos macroscópicos, es decir, objetos que están compuestos de muchos átomos o moléculas y tienen dimensiones grandes comparadas con las dimensiones atómicas. Lo conocemos como un mundo diverso, que varía de lo inorgánico a lo orgánico y se materializa en gases, líquidos, sólidos, hasta organismos biológicos en múltiples arreglos y realizaciones.

En el contexto de la física, surge la inquietud de saber si es posible entender propiedades fundamentales de los sistemas macroscópicos y, cómo el conocimiento de las teorías microscópicas podrían conducir a la descripción de fenómenos macroscópicos.

Durante el siglo 20, la física logró un avance sin precedentes en la comprensión de la estructura de la materia a escalas atómicas y subatómicas. La mecánica cuántica sentó las bases del conocimiento sobre la estructura de la materia a escala de las dimensiones atómicas ($\sim 10^{-10}$ m). La física de partículas, a través del Modelo Estándar de Weinberg, Salam y Glashow, alcanzó una descripción notable de muchos de los fenómenos observados en el mundo de lo infinitamente pequeño. Se edificó una teoría sólida, respaldada por una cantidad abrumadora de resultados experimentales. Bajo esta descripción, las partículas y las interacciones fundamentales entre ellas se definen en el marco originado por la unión entre la mecánica cuántica, la teoría especial de la relatividad y la física clásica de campos.

Gracias al desarrollo de las teorías microscópicas se ha logrado entender muchas de las propiedades de los constituyentes básicos de la materia. El siguiente paso consiste en explotar este conocimiento para describir el mundo

macroscópico partiendo de la suposición que, en última instancia, las leyes de la física microscópica son suficientes para derivar propiedades de cualquier sistema macroscópico.

Sin embargo, es particularmente difícil derivar las propiedades de los agregados macroscópicos de materia a partir de primeros principios debido al número inmanejable de grados de libertad que intervienen en la descripción de su dinámica.

Por ejemplo, el estudio de una muestra de un gas, considera típicamente $N \sim 10^{23}$ partículas que interactúan entre sí. En un espacio tridimensional, el sistema tendrá $3N$ grados de libertad microscópicos. Sabemos que en mecánica clásica es posible definir la evolución del sistema si se conocen las posiciones y velocidades iniciales de todas las partículas del gas. Para ello habría que resolver un sistema de $3N$ ecuaciones diferenciales, lo cual resulta imposible en la práctica, incluso con la capacidad computacional moderna. Si quisieramos una descripción adecuada para este sistema usaríamos las leyes de la mecánica cuántica y la electrodinámica. Sin embargo este conocimiento resulta igualmente poco útil por la complejidad que encierra un sistema de tal cantidad de grados de libertad.

El reto concreto consiste entonces en entender y predecir el comportamiento de tales sistemas sobre la base de un número reducido de conceptos fundamentales. Este es el problema que abordan desde distintos enfoques la termodinámica y la mecánica estadística.

A lo largo de la historia de la física se han descubierto un gran número de leyes empíricas que gobiernan el comportamiento de distintas sustancias. Un ejemplo muy conocido es la observación experimental que todos los gases tienen un comportamiento universal cuando son lo suficientemente diluidos. El gas ideal es una idealización de este comportamiento asintótico. Boyle encontró una relación universal entre los parámetros que caracterizan al gas ideal:

$$\frac{pV}{N} = \text{cte} \quad (T \text{ constante}) \quad (1.1)$$

Esta ecuación se conoce como la *ley de gases ideales*. Relaciona a la presión p de un gas con su volumen V y el número N de constituyentes del gas.

Otro resultado mucho más reciente, de principios de siglo 20, corresponde a la observación del “color” de un gas de fotones, fenómeno denominado *radiación del cuerpo negro*. Wien encontró una ley empírica que relaciona el color del gas con la temperatura:

$$w_{max} \propto T. \quad (1.2)$$

Este comportamiento fue corroborado por los resultados de Planck, al predecir la distribución de intensidades de radiación del cuerpo negro para diferentes temperaturas. La constante de proporcionalidad en la ley de Wien es $\zeta \frac{k_B}{h}$ donde k_B es la constante de Boltzmann, $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K.

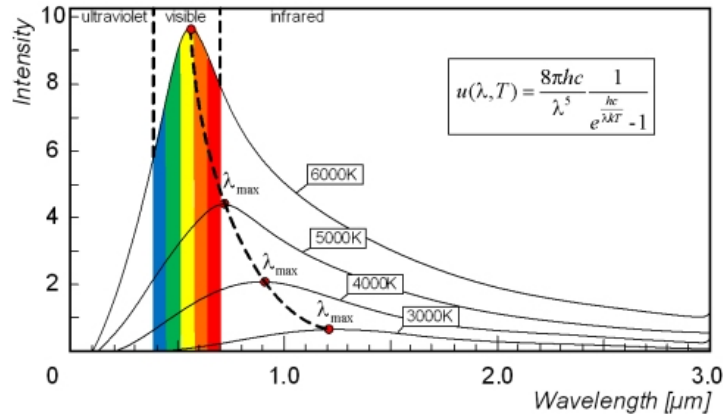


Figura 1.1: Distribución de Planck

La Termodinámica permitió un acercamiento formal adecuado a las propiedades de materia agregada al estudiar el comportamiento de cantidades macroscópicas que se interpretan como promedios de cantidades microscópicas. Gracias a la termodinámica hemos aprendido que no necesitamos saber los detalles microscópicos de un sistema físico para describir el comportamiento de algunas cantidades macroscópicas tales como la energía.

La descripción termodinámica se limita a entender las propiedades más básicas de un sistema macroscópico sobre la base de dos principios también básicos contenidos en la primera y segunda ley de la termodinámica: la conservación de la energía y el incremento de la entropía. La mecánica estadística se traza el reto de ir más allá en la comprensión de propiedades termodinámicas de la materia agregada a partir de las leyes fundamentales que rigen las dinámicas microscópicas. Por otra parte, la mecánica estadística es un formalismo que maneja la complejidad para obtener propiedades macroscópicas de la materia a partir de su descripción microscópica.

La escala de lo microscópico corresponde a la de un átomo o una molécula ($10^{-9}\text{m} - 10^{-10}\text{m}$). La escala de lo macroscópico corresponde a un sistema con al menos 10^8 partículas, es decir escalas de algunos μm^3 de materia.

La materia agregada se manifiesta en una gran variedad de fases: sólidos, líquidos, gases, condensados de Bose-Einstein, cristales líquidos, superflui-

dos y superconductores entre otras. A muy altas temperaturas, los núcleos atómicos de la materia se disuelven en un plasma de quarks y gluones, el estado de la materia en los primeros microsegundos después del Big-Bang.

En general, en cualquiera de estas fases, es difícil obtener promedios termodinámicos de los detalles microscópicos del sistema. Como primera aproximación, la descripción estadística considera sistemas no interactuantes que han alcanzado el equilibrio termodinámico, esto es, sistemas cuyas propiedades macroscópicas quedan descritas por un número acotado de cantidades. Al estar en equilibrio, dichas cantidades tienen, a su vez, promedios constantes.

1.2. Teoría cinética del gas ideal

El sistema más estudiado desde la mecánica estadística es el gas de átomos o moléculas débilmente interactuantes. Las descripciones de tal sistema, en condiciones que llamaremos ideales, se usa como tema introductorio a la mecánica estadística. La teoría cinética de gases fue desarrollada en el siglo 19 a partir de los trabajos anteriores de Bernoulli (1738) y las nuevas contribuciones de Herapath (1821) y Joule (1851), con el objetivo de describir las propiedades macroscópicas de un gas, como la presión, temperatura y viscosidad de un fluido, a partir de la dinámica microscópica de sus constituyentes. Recoge por lo tanto el objetivo principal de la Física Estadística y en ese sentido puede considerarse como una teoría precursora.

Un gas ideal es aquel cuyos componentes, átomos o moléculas, se mueven como partículas libres entre colisión y colisión. Cada colisión se considera además como completamente elástica. Las partículas pueden chocar entre ellas o con las paredes del recipiente. El recorrido libre medio de una partícula se define como la distancia máxima recorrida por una partícula del gas entre dos colisiones, y depende de la densidad n del gas. En primera aproximación se considera únicamente el movimiento traslacional de las moléculas y se desprecian movimientos rotacionales y vibracionales.

Desde luego, resulta imposible describir todos los grados de libertad del sistema mediante las ecuaciones de la mecánica clásica o mecánica cuántica. Se recurre entonces a herramientas estadísticas para describir al sistema, intentando establecer una relación entre el mundo microscópico y el mundo macroscópico descrito por cantidades directamente medibles.

La teoría cinética proporciona una relación entre la presión y temperatura del gas y las colisiones y la energía cinética de las partículas. Concretamente, la fuerza promedio sobre las paredes del recipiente determina la

presión del gas mientras que la energía cinética promedio de las partículas determina la temperatura del gas.

Considérese un gas ideal de N partículas de masa M ocupando un recipiente de volumen $V = L_x \times L_y \times L_z$. Las densidades de número y masa del gas de partículas son respectivamente $n = N/V$ y $\rho = NM/V$.

Calcularemos la fuerza promedio que el gas ejerce sobre las paredes del recipiente. Consideremos una de las paredes, perpendicular al eje x . Cuando una partícula choca contra una pared su velocidad inicial cambia según:

$$\begin{aligned}\vec{v}_i &\rightarrow \vec{v}'_i \\ v'_{ix} &= -v_{ix}\end{aligned}\tag{1.3}$$

Durante la colisión, la partícula le transfiere a la pared un impulso:

$$J_{ix} = 2Mv_{ix}\tag{1.4}$$

Calculemos la probabilidad de que una partícula viajando en dirección x alcance la pared durante un intervalo Δt . La partícula alcanzará la pared si se encuentra a una distancia máxima de $\Delta x_i = v_{ix}\Delta t$ de la pared, o equivalentemente, si se encuentra dentro del volumen

$$\Delta V = A\Delta x_i, \quad \text{con } A = L_y \times L_z\tag{1.5}$$

La probabilidad que la partícula se encuentre en ese volumen es

$$P(\Delta V) = A\Delta x_i/V\tag{1.6}$$

Tomando en cuenta que la partícula puede moverse alejándose o acercándose a la pared, la probabilidad de chocar contra la pared en el intervalo Δt , será entonces

$$\frac{1}{2} \frac{A\Delta x_i}{V} = \frac{1}{2} \frac{Av_{ix}\Delta t}{V}\tag{1.7}$$

La fuerza ejercida sobre la pared por la partícula es

$$F_{ix} = \frac{J_{ix}}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{Av_{ix}\Delta t}{V} = \frac{A}{V} Mv_{ix}^2.\tag{1.8}$$

De modo que la fuerza total ejercida por todas las partículas es

$$F_x = \sum_{i=1}^N F_{ix} = \frac{A}{V} \sum_{i=1}^N Mv_{ix}^2 = \frac{A}{V} N \langle Mv_x^2 \rangle.\tag{1.9}$$

La presión sobre la pared del recipiente es la fuerza perpendicular a la pared por unidad de área, esto es

$$p = \frac{F_x}{A} = \frac{N}{V} \langle M v_x^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle \frac{M}{2} v^2 \rangle. \quad (1.10)$$

En esta última expresión hemos usado la norma de la velocidad $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, junto con criterios de simetría que conducen a la igualdad de las velocidades promedio en cualquiera de las tres direcciones:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \quad (1.11)$$

La relación anterior puede reescribirse como

$$pV = \frac{2}{3} N \langle \frac{M}{2} v^2 \rangle \quad (1.12)$$

que establece que la presión del gas es proporcional al promedio de la energía cinética de las partículas del gas.

En un gas ideal, la temperatura absoluta T del gas es una medida la energía cinética promedio del gas. La temperatura T se define como

$$\frac{3}{2} k_B T = \langle \frac{M}{2} v^2 \rangle \quad (1.13)$$

A menos del factor numérico, la temperatura es igual a la energía cinética promedio del gas de partículas. Definida de esta manera, la temperatura es positiva $T \geq 0$, la igualdad se alcanza en el caso de un gas de partículas en reposo.

Sustituyendo la definición de temperatura en la ecuación donde interviene la presión del gas, se obtiene

$$pV = N k_B T \quad (1.14)$$

Podemos reescribir la ley del gas ideal en términos de la energía promedio del gas. Para un gas monoatómico ideal, sin grados de libertad internos, la energía se reduce a la suma de energías cinéticas de las partículas. Su energía promedio será por lo tanto

$$\langle E \rangle = N \langle \frac{M}{2} v^2 \rangle = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (1.15)$$

o, equivalentemente,

$$pV = \frac{2}{3} \langle E \rangle \quad (1.16)$$

Esta descripción del gas ideal mediante consideraciones básicas de la mecánica de Newton conduce a los conceptos de presión y temperatura. El formalismo de la teoría cinética de gases recoge además el comportamiento universal de los gases ideales, descubierto experimentalmente por Boyle. La mecánica estadística ha extendido el rango de aplicación de la teoría cinética de los gases. Se considera como una teoría fundamental asociada a una nueva constante fundamental, la constante de Boltzmann $K_B \equiv 1,38 \times 10^{-23} m^2 kg \ s^{-2} K^{-1}$. Ha sido exitosa en el cálculo de las propiedades termodinámicas en el equilibrio de gases ideales, de líquidos y sólidos cristalinos, incluyendo gases de bosones y de fermiones. Ha posibilitado también una explicación del segundo principio de la termodinámica y de la presencia de la irreversibilidad.

1.3. Fluctuaciones en equilibrio

Empezaremos por estudiar una de las características esenciales de un sistema en equilibrio.

En un sistema de un número enorme de partículas, las fluctuaciones con respecto de un estado de equilibrio son despreciables.

Considere el ejemplo sencillo de un gas diluido de moléculas idénticas. En un gas diluido, la separación entre las moléculas es grande y la interacción entre ellas es baja. Si el gas es lo suficientemente diluido de tal forma que la interacción entre las moléculas es despreciable, entonces recaemos en la descripción anterior del gas es ideal. La descripción más simple de tal sistema supone que este no interactúa con ningún otro sistema y se lo aísla de cualquier perturbación durante un tiempo considerablemente largo. Sea N el número de partículas en el gas y supongamos que el gas está confinado en una caja de volumen V . Podemos trazar un plano imaginario que separa la caja en dos lados iguales. Denotamos n el número de moléculas en el lado izquierdo y n' el número de moléculas en el lado derecho de la caja. Desde luego,

$$n + n' = N \tag{1.17}$$

Si N es un número enorme, tendremos que $n \simeq n'$. Esto es aproximadamente cierto. El número de moléculas ubicadas en un lado de la caja fluctúa constantemente en el tiempo. De hecho, no hay ninguna barrera que confine a las moléculas en un lado de la caja, y nada impide entonces que todas se encuentren en el lado derecho o izquierdo. Sin embargo, ¿Con qué probabilidad ocurre esto? Para responder a esta pregunta debemos encontrar

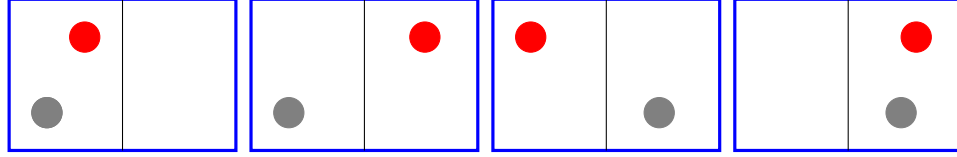


Figura 1.2: Configuraciones posibles de la distribución dos moléculas en las dos mitades de una caja

cuantas maneras existen de distribuir a las moléculas en las dos mitades de la caja. Llamaremos configuraciones a las distintas formas de distribuir a las moléculas en la caja.

Una sola molécula puede encontrarse en dos posibles configuraciones, esto es, puede estar en la mitad derecha o en la mitad izquierda. Dos moléculas se encuentran en $2^2 = 4$ posibles configuraciones. Así, N moléculas se encontrarán en 2^N posibles configuraciones. De las 2^N posibilidades, hay una sola que corresponde a todas las partículas en el lado izquierdo de la caja. Si $P(N)$ denota la probabilidad de encontrar N moléculas en el lado izquierdo de la caja, entonces

$$P(N) = \frac{1}{2^N} \quad (1.18)$$

De forma análoga, la probabilidad que ninguna molécula esté en el lado izquierdo de la caja es

$$P(0) = \frac{1}{2^N} \quad (1.19)$$

La situación más general es aquella en la que n moléculas del gas se localizan en el lado izquierdo de la caja. Sea $C(n)$ en número de configuraciones posibles que n moléculas de un total de N estén del lado izquierdo de la caja. De este modo, la probabilidad de encontrar n moléculas en el lado izquierdo será

$$P(n) = \frac{C(n)}{2^N} \quad (1.20)$$

Si N es una cantidad grande, entonces aún si el valor n es del orden de N o cercano a 0, siempre se verifica que

$$C(n) \ll 2^N. \quad (1.21)$$

Dicho de otro modo, las situaciones tales que $n \gg N/2$ o $n \ll N/2$ corresponden a un número relativamente pequeño de configuraciones. Tales

situaciones se conocen como situaciones *ordenadas*. Por otro lado, la situación en la que hay una distribución uniforme de moléculas tal que $n \simeq n'$, corresponde a un número apreciable de configuraciones. Resulta ilustrativo demostrar que $C(n)$ es máximo cuando $n = N/2$. Una situación de este tipo se llama desornada. En resumen, una distribución uniforme de moléculas en el gas ocurre con mayor frecuencia que las situaciones ordenadas. Si el sistema contiene número enorme de partículas, las fluctuaciones con respecto de un estado de equilibrio son despreciables.

El número de moléculas en una mitad de la caja fluctúa en el tiempo alrededor del valor $N/2$ que ocurre con mayor frecuencia. La fluctuación con respecto de este valor es

$$\Delta n \equiv n - \frac{1}{2}N \quad (1.22)$$

Si N es grande, los valores de n que ocurren con mayor frecuencia son aquellos que satisfacen

$$\Delta n \ll N \quad (1.23)$$

Este resultado pone en relieve la posibilidad de describir un sistema aparentemente complejo desde un punto de vista macroscópico. Individualmente, las moléculas del gas se mueven y su estado cambia en una forma compleja. Sin embargo, desde un punto macroscópico, el estado del sistema no cambia apreciablemente en el tiempo: el número de moléculas de lado izquierdo y derecho de la caja es $\sim N/2$.

1.4. Un sistema análogo: el sistema ideal de espines

El gas ideal de N moléculas ilustra conceptos básicos que se aplican a otros sistemas macroscópicos simples. Uno de ellos es un sistema ideal de N espines. Considere un sistema de N partículas de espín $1/2$ cada una con un momento magnético asociado de magnitud μ_0 . Las partículas pueden ser por ejemplo electrones, nucleones o átomos con un electrón desacoplado. Este es un sistema de naturaleza cuántica, donde la medición de la componente de espín de cada partícula a lo largo de una dirección predefinida puede solamente tener dos posibles valores discretos, a saber, $\pm \hbar/2$. La componente del momento magnético de cada partícula a lo largo de dicha dirección puede ser entonces $\pm \mu_0$. Por simplicidad, se suelen llamar a las dos posibles

direcciones de la componente del espín, espín arriba y espín abajo, respectivamente. Llamamos al sistema de espines ideal si la interacción entre espines es despreciable. Si bien es un sistema cuántico, la cadena ideal de espines es completamente análoga al gas de N moléculas que describimos anteriormente. En el caso del sistema de espines, cada momento magnético interactúa débilmente con los otros momentos magnéticos, provocando cambios ocasionales en su orientación. Si el sistema está aislado y en equilibrio, cada momento magnético tiene igual probabilidad de apuntar hacia arriba o hacia abajo. Al denotar n el número de espines apuntando hacia arriba y n' el número apuntando hacia abajo, la configuración más probable en el equilibrio es $n \simeq n' \simeq N/2$. En tal caso, es muy improbable observar fluctuaciones en que n difiere apreciablemente de $N/2$.

1.5. Formalismo clásico

Un primer paso para buscar generalizaciones del abordaje propuesto por la teoría cinética de gases consiste en introducir el formalismo de la mecánica clásica en el estudio de un sistema de muchas partículas.

Recordemos que la configuración de un sistema clásico de partículas queda completamente caracterizada si se especifica las coordenadas y los momentos generalizados \vec{x}_i, \vec{p}_i de todas las partículas. En el caso de un sistema de N partículas en un espacio físico $3D$, el espacio de fase se define como el espacio generado por las $6N$ coordenadas y momentos que caracterizan al sistema. Un estado microscópico del sistema queda representado por un punto en el espacio de fase y el movimiento del sistema proyecta una curva en el espacio de fase.

En el caso de un sistema con movimiento periódico, la trayectoria en el espacio de fase es cerrada. Citemos, por ejemplo, el resultado conocido de un oscilador armónico en $1D$, cuya energía está dada por

$$\frac{p_x^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega^2 x^2 = E \quad (1.24)$$

Su trayectoria en el espacio de fase es una elipse cuya ecuación está dada por la expresión anterior.

El formalismo para describir la trayectoria de un sistema físico en el espacio de fase descansa en la formulación de Hamilton de la mecánica clásica. En este formalismo, las ecuaciones de segundo orden de Lagrange se transforman en un sistema de ecuaciones de primer orden, a partir de la definición

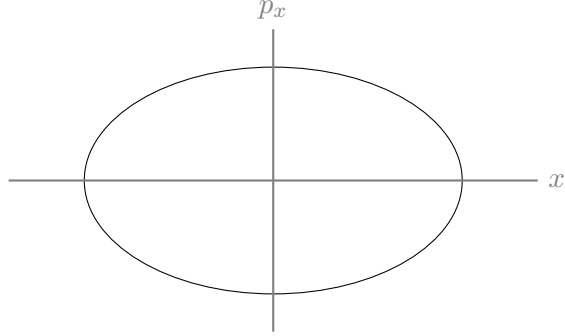


Figura 1.3: Trayectoria en el espacio de fase del oscilador armónico

del momento canónico conjugado

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i}, \quad (1.25)$$

y del Hamiltoniano, en términos de una transformación de Legendre,

$$H = \sum_i p_i \dot{x}_i - L. \quad (1.26)$$

La definición de H responde a la idea de construir una función de $6N$ variables $(x_1, \dots, x_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$. En general, H también depende del tiempo, de modo que

$$dH = \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial x_i} dx_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial H}{\partial t} dt \right) \quad (1.27)$$

Por otro lado, utilizando la expresión de H en términos de $L(x_i, \dot{x}_i, t)$,

$$\begin{aligned} d \left(\sum_i p_i \dot{x}_i - L \right) &= \sum \left(dp_i \dot{x}_i + p_i d\dot{x}_i - \frac{\partial L}{\partial x_i} dx_i - \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} d\dot{x}_i - \frac{\partial L}{\partial t} dt \right) \\ &= \sum \left(dp_i \dot{x}_i - \dot{p}_i d\dot{x}_i - \frac{\partial L}{\partial t} dt \right) \end{aligned} \quad (1.28)$$

en donde la última ecuación se obtiene al usar las ecuaciones de *Euler-Lagrange*. De modo que, comparando con la expresión para dH , se obtiene el conjunto de ecuaciones

$$\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial L}{\partial t}. \quad (1.29)$$

Las ecuaciones anteriores son invariantes ante inversión temporal definida por las transformaciones $t \rightarrow -t, q_i \rightarrow q_i, p_i \rightarrow -p_i$, lo cual expresa la reversibilidad microscópica.

En los casos en los cuales el Hamiltoniano no tiene dependencia explícita del tiempo, el Hamiltoniano es una cantidad conservada. En efecto,

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial H}{\partial t} \\ &= -\dot{p}_i \dot{q}_i + \dot{q}_i \dot{p}_i + \frac{\partial H}{\partial t} \\ &= \frac{\partial H}{\partial t}. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Además, si una coordenada ignorable no aparece en el Lagrangiano, entonces por construcción tampoco aparece en el Hamiltoniano. En este caso el momentum conjugado se conserva.

Si bien hemos hecho una derivación de las ecuaciones de Hamilton a partir de la transformación de Legendre (1.26), los sistemas hamiltonianos pueden plantearse de forma independiente de un Lagrangiano, tal como lo sugiere la analogía de la evolución de un sistema clásico en el espacio de fase con el flujo de un fluido ideal incompresible en el plano cartesiano. Un fluido incompresible es aquel cuya densidad ρ es constante en tiempo y espacio. De acuerdo a la ecuación de continuidad de un fluido con campo de velocidades $\vec{v} = (v_x, v_y)$,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \vec{v} = 0. \quad (1.31)$$

La condición de incompresibilidad es equivalente a $\nabla \cdot \vec{v} = 0$. En efecto, si $\nabla \cdot \vec{v} = 0$, la ecuación de continuidad se reduce a

$$\begin{aligned} \dot{\rho} &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \rho = 0, \\ &= \frac{d\rho}{dt} = 0. \end{aligned} \quad (1.32)$$

De manera que, para un fluido incompresible, la velocidad puede expresarse en términos de un potencial vectorial

$$\vec{v} = \nabla \times \vec{A}. \quad (1.33)$$

Dado que el flujo es bidimensional, sin pérdida de generalidad podemos escribir \vec{A} en términos de un campo escalar de corriente

$$\vec{A} = \psi(x, y) \hat{n}, \quad (1.34)$$

donde \hat{n} es un vector unitario perpendicular al plano (x, y) . De tal manera que

$$v_x = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (1.35)$$

cuya estructura tiene similitud con las ecuaciones de Hamilton. Las líneas de corriente quedan definidas por la ecuación $\psi(x, y) = cte$, siendo el campo de velocidades tangente a ellas. El campo de corriente es una cantidad conservada

$$\begin{aligned} \frac{d\psi}{dt} &= \frac{\partial \psi}{\partial x} v_x + \frac{\partial \psi}{\partial y} v_y \\ &= \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \psi}{\partial x} = 0 \end{aligned} \quad (1.36)$$

El formalismo del sistemas Hamiltonianos forma parte de una teoría más general de flujos en el espacio de fase. Los flujos pueden ser tanto compresibles como incompresibles. Una subclase de flujos en el espacio de fase lo constituye la clase de flujos incompresibles generados por el Hamiltoniano, una función $2f$ dimensional, con f coordenadas generalizadas, análoga a la función de corriente ψ .

Consideremos $H(x, p)$ el Hamiltoniano del sistema de muchas partículas. El argumento (x, p) representa aquí todos los grados de libertad del espacio de fase. La descripción microscópica del sistema necesita una enorme cantidad de información. La evolución temporal está gobernada por las ecuaciones de Hamilton:

$$\frac{\partial H(x, p)}{\partial p_i} = \dot{x}_i, \quad \frac{\partial H(x, p)}{\partial x_i} = -\dot{p}_i, \quad i = 1, \dots, 3N \quad (1.37)$$

Las distintas soluciones con misma energía definen una superficie en el espacio de fase $6N$ dimensional. La ecuación de dicha superficie es

$$H(x, p) = E. \quad (1.38)$$

El par de ecuaciones de Hamilton es equivalente a las ecuaciones de Newton. Podemos verificar la equivalencia, proponiendo esta forma general para el Hamiltoniano:

$$H(x, p) = \sum_a \frac{p_a^2}{2M_a} + \sum_{a>b} V(|\vec{x}_a - \vec{x}_b|). \quad (1.39)$$

que incluye la energía cinética total del sistema de partículas y la energía potencial total suponiendo que está compuesta de la suma de potenciales entre pares de partículas. Las ecuaciones de Hamilton correspondientes son

$$\frac{\partial H}{\partial p_{ai}} = \frac{dx_{ai}}{dt}, \quad \frac{\partial H}{\partial x_{ai}} = -\frac{dp_{ai}}{dt}, \quad a = 1, \dots, N, \quad i = 1, 2, 3. \quad (1.40)$$

las ecuaciones de Hamilton se reducen a

$$\frac{p_{ai}}{M_a} = \frac{dx_{ai}}{dt}, \quad \sum_b F_i^{ab} = \frac{dp_{ai}}{dt} \quad (1.41)$$

donde

$$F_i^{ab} = -\frac{\partial V(|\vec{x}_a - \vec{x}_b|)}{\partial x_{ai}}, \quad (1.42)$$

es la fuerza que la partícula b ejerce sobre la partícula a . Al tomar la derivada de los momentos y combinar ambas ecuaciones se obtiene la ecuación del Newton correspondiente al sistema de N partículas.

$$M_a \frac{d^2 \vec{x}_a}{dt^2} = \frac{d\vec{p}_a}{dt} = \sum_b \vec{F}_{ab} \quad (1.43)$$

Toda cantidad física es función definida sobre el espacio de fase. Ejemplos de estas cantidades físicas son, la energía cinética

$$K(x, p) = \sum_i \frac{p_i^2}{2M_i} \quad (1.44)$$

o el momento total del sistema

$$\vec{P}(x, p) = \sum_i \vec{p}_i. \quad (1.45)$$

Un sistema clásico evoluciona en el espacio de fase de acuerdo con las ecuaciones de Hamilton. Para caracterizar esta evolución es necesario especificar las condiciones iniciales o estado inicial del sistema.

La mecánica estadística describe las probabilidades de cada configuración en el espacio de fase apoyándose en un nuevo concepto: el concepto de ensemble. El ensemble es un conjunto de sistemas con distintas configuraciones de sus componentes internos (microestados), pero idénticos en su descripción macroscópica. *Idénticos* significa que todos los sistemas tienen las mismas

- restricciones externas,
- simetrías,
- constantes de movimiento.

En lugar de considerar un sistema simple durante su evolución temporal, se considera un número enorme de *sistemas idénticos independientes* en un tiempo determinado. La hipótesis detrás de esto es que, en equilibrio, el promedio temporal de un sólo sistema es el mismo que el promedio sobre muchos sistemas independientes, pero idénticos.

En un ensemble, la probabilidad de encontrar un sistema con una configuración particular se caracteriza por una distribución de probabilidad o densidad ρ . La densidad ρ es función de las $6N$ coordenadas que caracterizan al sistema en el espacio de fase

$$\rho(x, p) = \rho(\vec{x}_1, \vec{p}_1, \vec{x}_2, \vec{p}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_N) \geq 0. \quad (1.46)$$

Se normaliza de acuerdo con

$$\frac{1}{\Delta^N} \int d^3x_1 d^3p_1 d^3x_2 d^3p_2 \dots d^3x_N d^3p_N \rho(x, p) = 1 \quad (1.47)$$

donde la integral se extiende sobre todo el espacio de fase accesible al sistema. La medida de integración se vuelve adimensional al definir el volumen unitario Δ del espacio de fase.

Con esta definición de densidad de probabilidad, se puede calcular el promedio en el ensemble de una cantidad física \mathcal{A} , mediante la integral

$$\frac{1}{\Delta^N} \int d^3x_1 d^3p_1 d^3x_2 d^3p_2 \dots d^3x_N d^3p_N \mathcal{A}(x, p) \rho(x, p) \quad (1.48)$$

La evolución temporal del sistema estará caracterizada por el cambio de la densidad de probabilidad en el espacio de fase.

Supongamos el observable físico $\mathcal{A}(x, p)$, donde (x, p) representa el conjunto de coordenadas y momentos generalizados de un sistema de partículas. El promedio temporal del observable y su promedio de ensemble son, respectivamente,

$$\bar{\mathcal{A}} = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} \mathcal{A}(q(t), p(t)) dt, \quad (1.49)$$

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \int_{N_S} \mathcal{A}(q(t), p(t)) dP, \quad (1.50)$$

que, de acuerdo con la hipótesis, son equivalentes en el equilibrio, $\bar{\mathcal{A}} = \langle \mathcal{A} \rangle$.

La física estadística se interesa principalmente en sistemas con un gran número de grados de libertad. La forma explícita de la distribución de densidad ρ , se determina en función de tres escenarios distintos, a saber, los escenarios microcanónico, canónico y gran canónico, que describen exitosamente sistemas experimentales y simulados.

1.5.1. Teorema de Liouville

Hemos comparado la evolución de puntos en el espacio de fase con el flujo de un fluido. Las ecuaciones de Hamilton dictan la evolución de cada punto o estado en el espacio de fase. Una propiedad fundamental del flujo queda descrita por el **Teorema de Liouville** que establece lo siguiente:

Considere una región del espacio de fase que evoluciona en el tiempo. La forma del volumen de esta región cambiará en general, sin embargo su volumen permanecerá constante.

Entonces, si consideramos un volumen infinitesimal

$$V = dx_1 \cdots dx_n dp_1 \cdots dp_n \quad (1.51)$$

moviéndose durante un tiempo infinitesimal dt . El nuevo volumen en el espacio de fase será

$$\tilde{V} = d\tilde{x}_1 \cdots d\tilde{x}_n d\tilde{p}_1 \cdots d\tilde{p}_n = (\det J)V \quad (1.52)$$

donde J es el jacobiano de la transformación definido por el determinante de la matriz $2n \times 2n$. De acuerdo con el teorema de Liouville, el determinante del jacobiano debe ser $\det J = 1$.

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial \tilde{x}_i}{\partial x_j} & \frac{\partial \tilde{x}_i}{\partial p_j} \\ \frac{\partial \tilde{p}_i}{\partial x_j} & \frac{\partial \tilde{p}_i}{\partial p_j} \end{pmatrix} \quad (1.53)$$

Como consecuencia, la densidad ρ de estados accesibles del sistema en el espacio de fase se conserva a lo largo de las trayectorias de evolución, esto es

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (1.54)$$

Consideremos el sistema de ecuaciones Hamiltonianas,

$$\frac{\partial H(x, p)}{\partial p_i} = \dot{x}_i, \quad \frac{\partial H(x, p)}{\partial x_i} = -\dot{p}_i, \quad i = 1, \dots, 3N. \quad (1.55)$$

La velocidad

$$\vec{v} = (\dot{x}, \dot{p}) = \left(\frac{\partial H}{\partial p}, -\frac{\partial H}{\partial x} \right), \quad (1.56)$$

satisface la ecuación

$$\nabla \cdot \vec{v} \equiv \sum_i \left(\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_i \left(\frac{\partial^2 H}{\partial x_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial x_i} \right) = 0. \quad (1.57)$$

Esto significa que el movimiento de puntos en el espacio de fase es equivalente al flujo de un fluido incompresible.

Recordemos que, la ecuación ordinaria de continuidad para un fluido de densidad ρ y velocidad \vec{v} es

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (1.58)$$

Para flujos estacionarios, es decir aquellos en los cuales las propiedades del fluido en un punto no cambian en el tiempo, la ecuación de continuidad se reduce a

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0, \quad (1.59)$$

que, en coordenadas se escribe como

$$\sum_i \left(\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \dot{x}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right) = 0. \quad (1.60)$$

Desarrollando las derivadas obtenemos

$$\sum_i \left(\dot{x}_i \frac{\partial \rho}{\partial x_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) + \rho \sum_i \left(\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (1.61)$$

El primer término de esta ecuación es $\frac{d\rho}{dt}$, mientras que el segundo término es idénticamente nulo, tal como vimos al principio de la discusión. En general, para flujos no necesariamente estacionarios podemos escribir

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial x_i} \right) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0, \quad (1.62)$$

con lo cual, ρ satisface,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}, \quad (1.63)$$

que se conoce como la ecuación de Liouville. Es la ecuación de movimiento fundamental de la densidad clásica $\rho(x, p, t)$.

La condición de equilibrio para el sistema define a la solución estacionaria

$$\{H, \rho\} = 0 \longrightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (1.64)$$

Este resultado se conoce como Teorema de Liouville. Indica que, en el equilibrio, la densidad o función de distribución ρ es constante a lo largo de las trayectorias del sistema en el espacio de fase. Tal definición de equilibrio de la descripción microscópica es compatible con los efectos de una agitación térmica permanente, cuyo comportamiento medio resulta independiente del tiempo y por lo tanto caracteriza un equilibrio termodinámico.

1.6. distribuciones independientes del tiempo

Las distribuciones de probabilidad ρ que no dependen explícitamente del tiempo, esto es $\partial \rho / \partial t = 0$, tienen la forma

$$\rho = \rho(H(x, p)). \quad (1.65)$$

Un ejemplo de tales distribuciones es la distribución de Boltzmann que está definida en sistemas a una temperatura T como

$$\rho = \exp \left(-\frac{H(q, p)}{k_B T} \right) \quad (1.66)$$

, donde k_B es la constante de Boltzmann. Para una partícula libre, la distribución de Boltzmann se escribe como

$$\rho = \exp \left(-m\dot{r}^2 / 2k_B T \right), \quad (1.67)$$

que establece una distribución gaussiana en las velocidades.

1.7. Distribución estadística de velocidades en un fluido

En 1860, Maxwell estableció sobre una base heurística la ley de distribución de velocidades de moléculas de un gas ideal. La distribución de velocidades depende de dos parámetros: la temperatura del gas y la masa de las partículas constituyentes. Maxwell se apoyó de criterios de simetría bajo

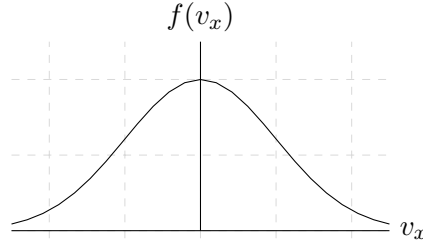


Figura 1.4: Función de distribución de velocidades para la componente v_x

las hipótesis de isotropía de la distribución e independencia estadística de las tres componentes de la velocidad. Posteriormente, con las contribuciones de Boltzmann, se demostró que la distribución de velocidades de Maxwell es válida no sólo para gases ideales, sino también para gases reales o líquidos.

Consideraremos un fluido de N partículas idénticas (átomos o moléculas), de masa m , contenidas en un volumen V y en equilibrio térmico, a temperatura T . El sistema clásico está caracterizado por las posiciones \mathbf{r}_i y las velocidades v_i de las N partículas.

Elegiremos una dirección particular y haremos el cálculo de la distribución de componentes de las velocidades a lo largo de esta dirección. Definimos a la fracción de velocidades entre v_x y $v_x + dv_x$ como la **función de distribución de velocidades** $f(v_x)dv_x$. La distribución de velocidades es proporcional al factor de Boltzmann, esto es

$$f(v_x) \propto e^{-mv_x^2/2k_B T} \quad (1.68)$$

En la figura 1.7 se ilustra la función $f(v_x)$.

La condición de normalización de $f(v_x)$ es

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1. \quad (1.69)$$

Evaluamos la integral gaussiana para obtener la constante de normalización

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv_x e^{-mv_x^2/2k_B T} = \sqrt{\frac{\pi}{m/2k_B T}} = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}} \quad (1.70)$$

de modo que

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/2k_B T}. \quad (1.71)$$

Esta expresión nos permite calcular valores esperados de cantidades físicas, por ejemplo,

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x v_x f(v_x) = 0, \quad (1.72)$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x v_x^2 f(v_x) = \frac{k_B T}{m}. \quad (1.73)$$

Resultados idénticos se obtienen si uno considera las componentes de la velocidad en las direcciones y y z . De modo que la fracción de moléculas con velocidades entre (v_x, v_y, v_z) y $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ es

$$f(v_x)dv_x f(v_y)dv_y f(v_z)dv_z = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} dv_x dv_y dv_z. \quad (1.74)$$

Cada combinación de posiciones y velocidades de las N partículas del fluido define un microestado del sistema. La probabilidad que el sistema esté en el microestado caracterizado por $(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{v}_i\})$ es

$$dP(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{v}_i\}) = C \exp(-\beta E(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{v}_i\})) \prod_i d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{v}_i \quad (1.75)$$

donde, el factor de normalización, C , queda determinado por

$$C^{-1} = \int \prod_i d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{v}_i \exp(-\beta E) \quad (1.76)$$

Esta probabilidad debe evaluarse para energías particulares del sistema. En general, la energía del sistema puede escribirse como

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2 + U(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (1.77)$$

donde, U es un potencial externo que, en esta discusión, consideraremos dependiente únicamente de las posiciones $U \equiv U(\{\mathbf{r}_i\})$ e independiente de las velocidades de las partículas.

Para calcular la probabilidad de obtener una velocidad dada para una de las partículas, es necesario efectuar las integraciones de $3N$ coordenadas y velocidades de las restantes $N-1$ partículas. Al integrar sobre las posiciones, se encuentra

$$\begin{aligned} dP(\{\mathbf{v}_i\}) &= \left(\int C \prod_i^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}_i)) d^3\mathbf{r}_i \right) \prod_i^N \exp(-\frac{1}{2}\beta m \mathbf{v}_i^2) d^3\mathbf{v}_i \\ &= A \prod_i^N \exp(-\frac{1}{2}\beta m \mathbf{v}_i^2) d^3\mathbf{v}_i. \end{aligned} \quad (1.78)$$

En ausencia de interacción,

$$\int d^3\mathbf{r}_i \exp(-\beta U(\mathbf{r}_i)) = V, \quad (1.79)$$

de modo que la cantidad A es proporcional a V^N . Integrando ahora sobre $N - 1$ velocidades

$$\begin{aligned} dP(\{\mathbf{v}\}) &= \left(A \int \prod_{i=1}^{N-1} \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m \mathbf{v}_i^2\right) d^3\mathbf{v}_i \right) \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m \mathbf{v}^2\right) d^3\mathbf{v} \\ &= \mathcal{N} \exp\left(-\frac{m \mathbf{v}^2}{2k_B T}\right) d^3\mathbf{v}. \end{aligned} \quad (1.80)$$

La constante \mathcal{N} queda determinada por la condición de normalización

$$\mathcal{N}^{-1/3} = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \quad (1.81)$$

Al integrar esta última expresión utilizando la identidad

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\pi/a}, \quad (1.82)$$

se obtiene la expresión conocida como la ley de distribución de velocidades de Maxwell,

$$\begin{aligned} dP(\mathbf{v}) &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m \mathbf{v}^2}{2k_B T}\right) d^3\mathbf{v} \\ &= f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \end{aligned} \quad (1.83)$$

Esta ley es válida para todos los fluidos clásicos (gases o líquidos). La probabilidad se descompone entre el producto de tres distribuciones idénticas para las tres componentes de la velocidad

$$dP(\mathbf{v}) = h(v_x)h(v_y)h(v_z)dv_x dv_y dv_z, \quad \text{con} \quad h(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right). \quad (1.84)$$

La extensión de este resultado a todas las partículas del gas es el producto de las distribuciones individuales

$$dP(\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N) = \prod_{i=1}^N dP(\mathbf{v}_i), \quad (1.85)$$

indicando que no hay interdependencia entre las velocidades de distintas partículas del fluido.

De la discusión anterior es sencillo derivar la distribución de rapidez en un fluido, que se refiere a la fracción de moléculas que viajan a módulos de velocidades entre $v = |\mathbf{v}|$ y $v + dv$. En el espacio de velocidades (v_x, v_y, v_z) , las rapidez entre v y $v + dv$, corresponden a un cascarón esférico de radio v y grosor dv . El volumen correspondiente en el espacio de velocidades es

$$4\pi v^2 dv. \quad (1.86)$$

De acuerdo con la ecuación (1.83), la fracción de moléculas con rapidez entre v y $v + dv$ es

$$4\pi v^2 f(v) dv \propto v^2 dv e^{-mv^2/2k_B T} \quad (1.87)$$

El factor de proporcionalidad queda determinado al requerir la normalización de la distribución $f(v)$, esto es

$$\int_0^\infty 4\pi v^2 f(v) dv = 1 \quad (1.88)$$

Del resultado de la integral

$$\int_0^\infty v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{(m/2k_B T)^3}}, \quad (1.89)$$

de manera que

$$F(v) dv = 4\pi f(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv \quad (1.90)$$

Esta última expresión es conocida como la ley de distribución de rapidez de **Maxwell-Boltzmann**, también conocida como distribución de Maxwell.

A partir de esta distribución de probabilidad es posible calcular valores medios de \mathbf{v} y \mathbf{v}^2 :

$$\langle v \rangle = \int_{-\infty}^\infty v F(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{m\pi}} \quad (1.91)$$

$$\langle \mathbf{v}^2 \rangle = \int_{-\infty}^\infty \mathbf{v}^2 F(v) dv = 3\langle v_x^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} \quad (1.92)$$

Un resultado importante que se obtiene de esta discusión es la energía cinética media de una molécula del gas, que está dada por

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (1.93)$$

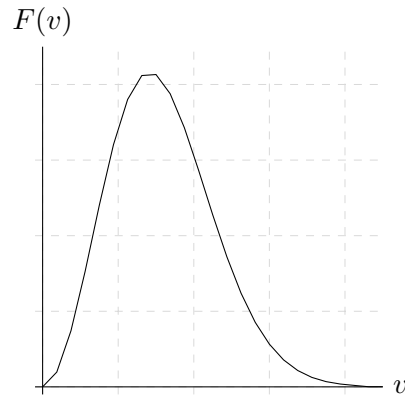


Figura 1.5: Función de distribución de velocidades de Maxwell

El resultado muestra que la energía cinética promedio de una molécula en un gas depende únicamente de la temperatura.

La función de distribución $F(v)$ alcanza su máximo en v_{max} , que se obtiene al requerir

$$\frac{dF}{dv} = 0, \quad (1.94)$$

cuya solución es

$$v_{max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (1.95)$$

En la figura 1.7 se ilustra la función de distribución de Maxwell para una temperatura definida.

Capítulo 2

Ensemble microcanónico

Cuando se realizan observaciones o se experimenta con un sistema físico, los resultados de un experimento único no pueden predecirse con certeza porque resulta intrínsecamente imposible o porque, en la mayor parte de casos, no se dispone de la suficiente información para realizar una predicción. Tal situación debe abordarse bajo una descripción estadística del sistema. El método consiste en considerar un arreglo **-ensemble-** que consiste de un número \mathcal{N} grande de sistemas sujetos a las mismas condiciones. El número \mathcal{N} se considera arbitrariamente grande, es to es $\mathcal{N} \rightarrow \infty$. Si, sobre este arreglo, realizamos mediciones de alguna cantidad cuyos resultados podemos clasificar (por ejemplo el número de partículas de lado izquierdo de la caja del problema del capítulo anterior), entonces la fracción

$$P_r = \frac{\mathcal{N}_r}{\mathcal{N}} \quad (2.1)$$

es la probabilidad de ocurrencia del resultado r del conjunto de resultados posibles. Si bien el resultado de un experimento único no puede ser predicho, el objetivo de la estadística es predecir la probabilidad de ocurrencia de cada uno de los posibles resultados del experimento.

En las discusiones iniciales sobre ensembles, abordaremos sistemas aislados que han sido dejados en relajación por un largo tiempo. Esto garantiza que tanto la energía como el momento se han distribuido entre las muchas partículas.

En tales sistemas la densidad clásica de estados ρ es independiente del tiempo, lo cual es equivalente a que los valores esperados de observables macroscópicas sean independientes del tiempo. Nos referimos entonces a un sistema en equilibrio.

Dado que el sistema se encuentra aislado, la energía se mantiene fija. En realidad, aún con el mejor aislamiento, el sistema experimenta interacciones con el entorno. de modo que la energía fluctúa en un pequeño intervalo $[E, E + \Delta]$, con Δ infinitesimalmente pequeño. Cualquier estado accesible tendrá entonces aproximadamente la misma energía E .

Nuestro objetivo es encontrar la densidad de probabilidad para tal situación física. Los puntos que caracterizan los estados accesibles del sistema en el espacio de fase yacen entre dos hipersuperficies

$$H(x, p) = E, \quad H(x, p) = E + \Delta E \quad (2.2)$$

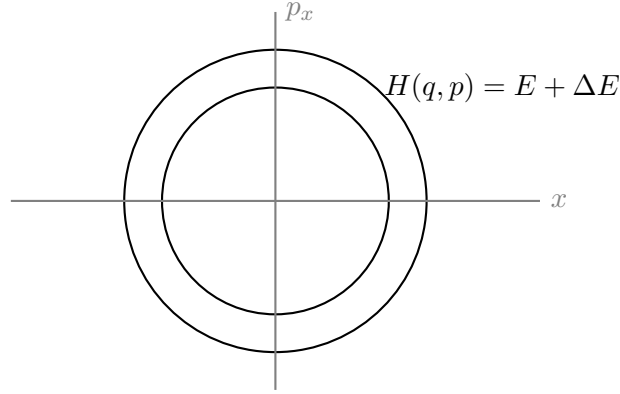


Figura 2.1: Estados accesibles entre E y $E + \Delta E$

Cuando el sistema está en equilibrio, se intuye que ninguna región particular del cascarón de energía tiene un peso estadístico distinto al resto. Este hecho está directamente asociado con el teorema de Liouville. Si hubiera regiones dentro del cascarón de energía con diferentes pesos estadísticos, entonces la densidad de probabilidad ρ dependería de otras cantidades distintas a $H(x, p)$, con lo cual el paréntesis de Poisson $\{H, \rho\}$ no se anularía y tendríamos $\partial\rho/\partial t \neq 0$. En efecto, si la densidad de probabilidad ρ depende únicamente de $H(x, p)$ entonces,

$$\begin{aligned} \{H, \rho\} &= \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial x_i} - \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ &= \frac{\partial \rho}{\partial H} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial x_i} - \frac{\partial H}{\partial x_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) = 0 \end{aligned} \quad (2.3)$$

En el equilibrio, se establece entonces la siguiente suposición fundamental de la Mecánica Estadística: *en un sistema aislado en equilibrio, todos los estados accesibles son equiprobables.*

Los *estados accesibles* se refieren a cualquier estado que puede ser alcanzado a partir de pequeñas perturbaciones.

Denotaremos al número de estados con energía E como $\Omega(E)$

$$\Omega(E) = \text{No. de estados con energía } E. \quad (2.4)$$

Como todos los estados accesibles son igualmente probables, la probabilidad que el sistema con energía fija E se encuentre en uno de estos estados es

$$P = \frac{1}{\Omega(E)}, \quad (2.5)$$

y la probabilidad que el sistema esté en un estado con una energía diferente $E' \neq E$ es cero. La densidad de probabilidad asociada tiene entonces la forma

$$\rho_{mc} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)\Delta E} & E \leq H(x, p) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{elsewhere} \end{cases} \quad (2.6)$$

Tal distribución de probabilidad aplicable a sistemas de energía fija se conoce distribución *microcanónica*. En el límite $\Delta E \rightarrow 0$, la expresión anterior se transforma en

$$\rho_{mc} = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(E - H(x, p)). \quad (2.7)$$

En el ensemble microcanónico, el problema de caracterizar el estado de un sistema podría resolverse calculando el número de estados accesibles $\Omega(E)$.

2.1. Conteo de estados accesibles: ejemplos

Como primer ejemplo, imaginemos una caja con 100 monedas idénticas. Sacudimos la caja de tal manera que las monedas en el interior se voltean varias veces. Cuando abrimos la caja observamos que algunas monedas tienen cara hacia arriba y otras el escudo. En total hay 2^{100} configuraciones probables, que es del orden de 10^{30} . Suponemos cada una de ellas igualmente probables, esto es, cada configuración tiene una probabilidad de

$$P = \frac{1}{2^{100}} \simeq 10^{-30} \quad (2.8)$$

Llamamos a cada una de estas configuraciones probables **microestados** del sistema. Para identificar un microestado es necesario identificar el estado de

cada moneda individualmente. Un **macroestado** se identifica simplemente contando el número de monedas con cara y el número de monedas con escudo, por ejemplo, el macroestado correspondiente a todas las configuraciones posibles con 33 caras y 67 escudos. Denotaremos a este macroestado $(33, 67)$. No todos los macroestados son igualmente probables. La siguiente lista muestra el número de microestados correspondientes a algunos macroestados.

$$\begin{aligned}\Omega(33, 67) &= \frac{100!}{33!67!}, \\ \Omega(50, 50) &= \frac{100!}{(50!)^2}, \\ \Omega(90, 10) &= \frac{100!}{90!10!}, \\ \Omega(100, 0) &= 1 \\ \Omega(0, 100) &= 1.\end{aligned}$$

Los macroestados $(0, 100)$ o $(100, 0)$ solo pueden obtenerse de una manera, de modo que coinciden con microestados. La probabilidad de obtener los macroestados $(0, 100)$ o $(100, 0)$, es del orden de 10^{-30} .

Del ejemplo anterior se desprenden las siguientes observaciones:

- un sistema puede ser descrito por un conjunto grande de microestados igualmente probables,
- Del sistema se miden propiedades del macroestado, en este caso, el número de caras hacia arriba en la caja.

Consideremos otro ejemplo sencillo en el que se puede calcular el número de microestados. Sea un sistema de N partículas (espines) no interactuantes. Cada espín tiene una posición fija y dos estados de energía:

$$E_- = 0, \quad E_+ = \epsilon \quad (2.9)$$

Las partículas prefieren estar en el estado de mínima energía, que denotamos como $|-\rangle$. En otras palabras, hay que pagar un costo de energía ϵ para que cada espín apunte hacia arriba.

Si el sistema tiene N_+ partículas en el estado $|+\rangle$, la energía del sistema es:

$$E = N_+ \epsilon. \quad (2.10)$$

Consideremos ahora que el macroestado del sistema tiene una energía E . Calculemos el número de estados $\Omega(E)$ del sistema total con energía E . El número de maneras de escoger N_+ partículas de un total de N es

$$\Omega(E) = \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!} \quad (2.11)$$

donde el numerador cuenta el número de formas de elegir N partículas, y el denominador elimina del conteo las permutaciones entre los subconjuntos de partículas en un estado u otro, considerando que son indistinguibles.

La pregunta de interés es encontrar, para cada posible valor de N_+ , la probabilidad $P(N_+)$ de que N_+ espines apunten hacia arriba.

Otro ejemplo de conteo de estados es el correspondiente a los estados de una partículas cuánticas libres en una caja de volumen V . Para hacer este cálculo, consideremos una caja cúbica de lado L . Recurramos a la ecuación de Schrödinger para caracterizar los estados de una partícula

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = \epsilon\psi \quad (2.12)$$

En la frontera se satisfacen las condiciones de Dirichlet ($\psi = 0$). Esta condición origina un espectro discreto de autovalores de energía. Escribiendo explícitamente el laplaciano, obtenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi = \epsilon\psi. \quad (2.13)$$

Al separar variables se obtiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y}\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2}\right)\psi = \epsilon. \quad (2.14)$$

Definiendo $\epsilon = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z$, al separar variables obtenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = \epsilon_x \quad (2.15)$$

o bien, definiendo $k_x^2 \equiv (2m\epsilon_x)/\hbar^2$,

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + k_x^2 X = 0 \quad (2.16)$$

y ecuaciones análogas en y y z . Sabemos que la solución general para X es

$$X = A \sin k_x x + B \cos k_x x \quad (2.17)$$

Sujeta a las condiciones de frontera $X(0) = 0, X(L) = 0$, se obtiene

$$\begin{aligned} B &= 0 \\ k_x L &= n_x \pi, \end{aligned} \quad (2.18)$$

con lo cual, despejando ϵ_x , obtenemos

$$\epsilon_x = \frac{k_x^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n_x^2 \pi^2 \hbar^2}{8\pi^2 m L^2} = \frac{n_x^2 \hbar^2}{8m L^2} \quad (2.19)$$

Los autovalores son enteros ($n_x = 0, 1, 2, \dots$). Integrando al resultado las otras dos componentes, la energía de la partícula confinada en la caja es entonces

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{8m L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.20)$$

El número de microestados distintos para una partícula de energía ϵ equivale al número de soluciones independientes de la ecuación

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{8m L^2 \epsilon}{\hbar^2} \quad (2.21)$$

En términos del volumen $V = L^3$, obtenemos

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{8m V^{2/3} \epsilon}{\hbar^2}. \quad (2.22)$$

Definamos a esta cantidad como $\Omega(1, \epsilon, V)$. Por extensión, para el caso de un gas de N partículas y energía E , $\Omega(N, E, V)$ es el número de soluciones independientes de la ecuación

$$\sum_{i=1}^N n_{xi}^2 + n_{yi}^2 + n_{zi}^2 = \frac{8m V^{2/3} E}{\hbar^2}. \quad (2.23)$$

De las expresiones anteriores se concluye que el volumen V y la energía E aparecen en la expresión de Ω en la forma

$$\Omega(N, V, E) = \Omega(N, V^{2/3} E). \quad (2.24)$$

Quisieramos entonces evaluar Ω , el número de microestados correspondientes a un macroestado. Gráficamente, $\Omega(N, V, E)$ es el número de puntos de la red que yacen en la superficie de una esfera $3N$ -dimensional, de radio $\sqrt{\epsilon}$, donde

$$\epsilon = \frac{8m V^{2/3} E}{\hbar^2} = \sum_{i=1}^N n_{xi}^2 + n_{yi}^2 + n_{zi}^2 \quad (2.25)$$

Para obtener una estimación de esta cantidad, calcularemos primero $\Sigma_N(\epsilon)$, el número de puntos de la red que yacen sobre o dentro de la superficie $3N$ -Dimensional de radio $\sqrt{\epsilon}$

$$\Sigma_N(\epsilon) = \sum_{\epsilon' \leq \epsilon} \Omega(\epsilon') \quad (2.26)$$

Explícitamente,

$$\Sigma_N(\epsilon) = \int_{\sum n_{xi}^2 + n_{yi}^2 + n_{zi}^2 \leq \epsilon} \prod_i^{3N} dn_i / \text{Volumen unitario}. \quad (2.27)$$

Equivalentemente, $\Sigma_N(\epsilon)$ es el número de estados con energía menor a E .

De manera general, calculemos el volumen de una esfera n -dimensional de radio R . Consideremos en este espacio n -dimensional, el vector posición, \vec{r} , de componentes (x_1, \dots, x_n) .

El elemento de volumen dV_n en este espacio es

$$d^n r = \prod_{i=1}^n dx_i. \quad (2.28)$$

El “volumen” V_n de una esfera de radio R está dado por

$$V_n(R) = \int_{0 \leq \sum x_i^2 \leq R^2} \prod_{i=1}^n dx_i. \quad (2.29)$$

Sabemos que

$$V_n(R) = C_n R^n \quad (2.30)$$

donde C_n es una constante definida por la dimensionalidad del espacio. Para evaluar C_n usamos la identidad

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \pi^{1/2}, \quad (2.31)$$

multiplicando n integrales similares, obtenemos

$$\begin{aligned} \pi^{n/2} &= \int_{x_n} \cdots \int_{x_i} \exp(\sum x_i^2) \prod_{i=1}^n dx_i \\ &= \int_0^{\infty} \exp(-R^2) n C_n R^{n-1} dR \end{aligned} \quad (2.32)$$

en donde hemos transformado variables usando $R^2 = \sum_i^n x_i^2$. De manera que

$$\prod_i^n dx_i = dV_n(R) = nC_n R^{n-1} dR. \quad (2.33)$$

Podemos evaluar la integral directamente

$$\pi^{n/2} = nC_n \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = \left(\frac{n}{2}\right)! C_n, \quad (2.34)$$

de donde despejamos la constante C_n

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2}\right)!} = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)}. \quad (2.35)$$

Podemos escribir el volumen de una esfera en el espacio n -dimensional como

$$V_n(R) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)} R^n \quad (2.36)$$

Para el caso del espacio de $3N$ dimensiones obtenemos

$$\Sigma_{3N}(\epsilon) = C_{3N} R^{3N} / \Delta \quad (2.37)$$

donde Δ denota el volumen de un estado en el espacio de fase. Sustituyendo R por el valor encontrado para el caso de partículas confinadas en una caja de volumen V , se obtiene

$$\Sigma_{3N}(\epsilon) = \frac{C_{3N}}{\Delta} \left(\frac{V}{h^3} (8mE)^{3/2} \right)^N, \quad (2.38)$$

con $C_{3N} = \pi^{3N/2} / (3N/2)!$

Estamos interesados únicamente en la región positiva de la esfera $3N$ dimensional porque los valores negativos de los números cuánticos n_x, n_y, n_z no corresponden a nuevas funciones de onda. Por lo tanto, el volumen de interés se obtiene al dividir (2.38) por 2^{3N} . El resultado buscado es entonces

$$\begin{aligned} \Sigma_{3N}(\epsilon) &= \frac{C_{3N}}{\Delta} \left(\frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right)^N, \\ &= \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{(3N/2)!} \end{aligned} \quad (2.39)$$

donde el volumen unitario $\Delta = 1$ en el espacio (n_x, n_y, n_z) .

La cuantización de la energía de las partículas confinadas da origen a la definición del volumen que ocupa 1 estado en el espacio de momentos. Sabemos que las condiciones de contorno en la función de onda dan origen a la restricción

$$k_x = \frac{p_x}{\hbar} = \frac{n_x \pi}{L}. \quad (2.40)$$

Despejando p_x , se obtiene

$$p_x = \frac{n_x \pi \hbar}{2L\pi} = \frac{n_x \hbar}{2L} \quad (2.41)$$

Los estados de momento forman una red cúbica en el espacio de momentos $3N$ – dimensional. Cada arista de la red tiene una longitud

$$\Delta p_x = \frac{\hbar}{2L}, \quad (2.42)$$

De manera que el volumen unitario en el espacio de fase es

$$\Delta_{ph} = \left(\frac{\hbar}{2L}\right)^{3N} L^{3N} = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^{3N} \sim \hbar^{3N}. \quad (2.43)$$

Hay, sin embargo, una consideración adicional que debe tomarse en cuenta en el cálculo del volumen unitario. Las partículas en el gas son idénticas y por lo tanto se consideran indistinguibles. En un sistema de 2 partículas, en un espacio unidimensional, es estado de la partícula **1** en (x, p) y la partícula **2** en (x', p') , es el mismo que la partícula **1** en (x', p') y la partícula **2** en (x, p) , esto es

$$\psi_1(x, p)\psi_2(x', p') = \psi_1(x', p')\psi_2(x, p) \quad (2.44)$$

De este modo, hay una duplicación del volumen que corresponde a un estado unitario, con lo cual, en este caso particular

$$\Delta_{ph} = 2\hbar^2. \quad (2.45)$$

Por extensión, en el caso de N partículas en $3 - D$, hay $N!$ configuraciones de partículas en volúmenes de \hbar^{3N} cada una, que juntas, corresponden a **1** único estado. El volumen correspondiente a **1** único estado cuántico es entonces

$$\hbar^{3N} N! \equiv \text{Volumen de 1 estado en espacio de fase.} \quad (2.46)$$

En el espacio de números cuánticos $\Delta = \Delta_{ph}/h^{3N} = N!$. Sustituyendo en la expresión para el número de estados con energía menor o igual a E ,

$$\Sigma_{3N}(\epsilon) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{(3N/2)!} \quad (2.47)$$

Resta por definir el número de estados a una energía específica a partir de esta expresión. En realidad, el número de estados a una energía específica E es cero para la mayor parte de valores de E , debido a que la esfera no toca, en general, puntos discretos. Definimos una función suave $\Omega(E)$ contando número de estados en una pequeña banda de energía ΔE . Definiendo

$$\Omega = \frac{d\Sigma_n}{dE} \Delta E \quad (2.48)$$

podemos calcular fácilmente Ω , dado que, conocemos la dependencia de Σ_n con respecto de la energía

$$\Sigma_N \propto E^{3N/2}. \quad (2.49)$$

De modo que

$$\frac{d\Sigma_n}{dE} \Delta E \propto \frac{3N}{2} E^{3N/2-1} \Delta E. \quad (2.50)$$

En lugar de estimar Ω , estimaremos $\ln(\Omega)$ que, como veremos, está directamente relacionado con la entropía termodinámica del sistema. De acuerdo con la última expresión

$$\ln \Omega \simeq \ln \Sigma_N + \ln \left(\frac{3N \Delta E}{2E} \right) \quad (2.51)$$

El primer término de la expresión de $\ln \Omega$ es $O(N)$, mientras que el segundo término es despreciable si uno elige ΔE como una pequeña fracción de la energía ($\Delta E \ll E$). Aunque $\Delta E/E \ll 1$, su valor no debe tender a 0 puesto que en tal caso $\ln \Omega \rightarrow -\infty$. En muchas situaciones físicas, el orden de magnitud de $\Delta E/E$ es $O(N^{-1/2})$ de modo que $\ln \Delta E/E$ es $O(\ln N)$, que es despreciable frente a N . De esta manera,

$$\begin{aligned} \ln \Omega &\simeq \ln \Sigma_N \\ &= \ln C_{3N} + N \ln \frac{V}{h^3} + \frac{3N}{2} \ln(8mE) - \ln(h^{3N} N!) \end{aligned} \quad (2.52)$$

2.2. Entropía

2.2.1. Entropía e información

Comenzaremos por introducir el concepto de entropía de sistemas termodinámicos de una manera ilustrativa, relacionándolo primero con el concepto de información. Dicha asociación proviene de los trabajos de Claude Shannon (1916-2001), quien propuso una definición de entropía que cuantifica cuánta incertidumbre o ausencia de información tenemos de un sistema antes de hacerle cualquier medición. A esta cantidad se le conoce como entropía de Shannon. Comenzaremos con el siguiente montaje. Disponemos de tres recipientes con pelotas de diferentes colores, cada uno de estos recipientes es un sistema que quisiéramos caracterizar con la información disponible.



a)



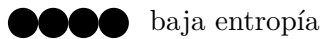
b)



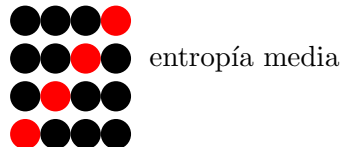
c)

El concepto de entropía de Shannon de cada sistema está relacionada con el número de arreglos distintos. Suponemos que las pelotas de mismo color son indistinguibles entre sí, con lo cual, en cada caso tendremos los siguientes arreglos:

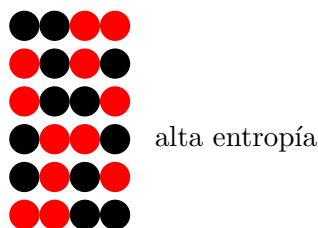
- a) Hay un sólo arreglo posible



- b) Hay cuatro arreglos distintos



- c) Hay seis arreglos distintos



En este ejemplo, una manera intuitiva de introducir el concepto de entropía es definiéndola como el número de arreglos distintos en cada sistema. De acuerdo con esta definición, el sistema a) tendrá la más baja entropía, el sistema b) tendrán una entropía media y el sistema c) tendrá la más alta entropía de los tres.

Podemos reformular esta definición de una manera más precisa con ayuda del concepto de información o conocimiento. Supongamos que, de cada recipiente, tomamos una pelota de forma aleatoria. ¿Cuánto se sabe de antemano acerca del color de la pelota que tomamos? En cada uno de los tres casos sabemos lo siguiente:

- a) Sabemos con seguridad que tomaremos una pelota negra. Nuestro conocimiento del resultado es, por lo tanto, alto.
- b) Sabemos que tomaremos una pelota negra con alta probabilidad y una pelota roja con menor probabilidad. Tenemos un conocimiento intermedio del resultado
- c) Sabemos que tomaremos una pelota negra o roja con la misma probabilidad, de tal manera que tenemos un conocimiento bajo acerca del resultado.

Los conceptos de conocimiento y entropía introducidos en este ejemplo tienen medidas inversas. Así, un conocimiento alto del sistema equivale a una baja entropía. Un conocimiento medio del sistema equivale a una entropía media, y un conocimiento bajo del sistema equivale a una alta entropía.

La pregunta que surge es si se puede cuantificar las medidas de conocimiento o entropía. Vamos a reformular este problema en términos de un juego. Supondremos que tenemos una urna con el siguiente arreglo que permanece oculto,



El juego consiste en sacar una pelota de la urna, anotar su color y el orden en que la sacamos, y luego la volvemos a colocar en el recipiente.

Si obtenemos la misma configuración que está en el recipiente entonces ganamos el juego. Si por el contrario obtenemos cualquier otra configuración, perdemos.



Siguiendo estas reglas sencillas, ¿cuál de los tres sistemas iniciales será el mejor para jugar? Es obvio que el mejor sistema para jugar es aquel en el que todas las pelotas tienen el mismo color. En tal sistema ganaremos siempre. Intuitivamente podemos pensar que si en la urna, el sistema tiene una pelota roja y tres negras, entonces, tendremos una posibilidad intermedia de ganar y si el sistema tiene dos pelotas negras y dos rojas, nuestras posibilidades de ganar serán aún más bajas. En cada caso, las posibilidades de ganar el juego pueden estimarse de manera exacta introduciendo el cálculo de probabilidades. Consideremos que la urna contiene el sistema que tomamos inicialmente como ejemplo, y calculemos la probabilidad de ganar. En cada tiraje, las probabilidades son

- probabilidad que la primera sea negra: $3/4$
- probabilidad que la segunda sea negra: $3/4$
- probabilidad que la tercera sea negra: $3/4$
- probabilidad que la cuarta sea roja: $1/4$

De manera que la probabilidad de ganar es $P = \frac{3}{4} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{4} = 0,105$. Esto es, la probabilidad de ganar es de alrededor de un $\sim 10\%$.

La siguiente tabla muestra el resumen de las probabilidades de ganar con las tres configuraciones propuestas inicialmente:

| Urnas | P(negra) | P(roja) | P(ganar) | entropía |
|-------|----------|---------|----------|----------|
| | 1 | 0 | 1 | menor |
| | $3/4$ | $1/4$ | 0.105 | media |
| | $1/2$ | $1/2$ | 0.0625 | mayor |

Con el uso de probabilidades podemos cuantificar nuestro conocimiento sobre las configuraciones en la urna y de esta manera intentar una definición de la medida de entropía.

Esta discusión fue el origen del problema que culminó con la teoría matemática de la comunicación de Claude Shannon, en 1948. En su tratado, Shannon define una medida de entropía que, tal como veremos, está estrechamente relacionada con la entropía de Boltzmann.

La idea detrás de la entropía de Shannon consiste en intentar parametrizar la ausencia de información. Ilustraremos esto con un ejemplo sencillo. Consideremos el problema de ubicar la posición de la reina en un tablero de ajedrez. Reformularemos el problema preguntando cuántas preguntas binarias son necesarias para ubicar a la reina.

En el peor de los casos requerimos 63 preguntas con respuestas sí o no. En promedio se necesitarán 32 preguntas para ubicar a la reina. Pero podemos buscar una mejor estrategia para disminuir el número de preguntas binarias necesarias para ubicar a la reina. En efecto, si partimos el tablero en mitades y nos concentramos después de cada pregunta en la mitad correcta, entonces logramos reducir el número de preguntas binarias a seis.

$$64 \xrightarrow[1]{} 32 \xrightarrow[2]{} 16 \xrightarrow[3]{} 8 \xrightarrow[4]{} 4 \xrightarrow[5]{} 2 \xrightarrow[6]{} 1. \quad (2.53)$$

Dado que $2^6 = 64$, necesitamos entonces seis preguntas binarias para localizar a la reina

$$\log_2 64 = 6. \quad (2.54)$$

Esta estrategia es óptima porque minimiza el número promedio de preguntas binarias. La ubicación de la reina podrá almacenarse en la respuesta a seis preguntas binarias. Nuestra ausencia de información se cuantifica en 6 bits, o dicho de otra manera, la información guardada en bits codifica respuestas a preguntas binarias.

$$\text{Ausencia de información} = 6 \text{ bits}. \quad (2.55)$$

¿Qué ocurre si el contenido de la información no es un número entero de bits? Por ejemplo, imaginemos que la reina sólo puede encontrarse en tres posiciones. Siguiendo el resultado anterior, suponemos que el déficit o ausencia de información es

$$I_3 = \log_2 3 \simeq 1,585 \text{ bits} \quad (2.56)$$

Veamos si esta cantidad coincide con la estrategia óptima de separar el tablero en dos por cada pregunta binaria. Cuando el tablero consiste de 3 casillas, preguntamos ¿Está la reina en la primera casilla? Sabemos que $1/3$

| | | |
|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|

de los casos la reina estará en la primera casilla. En tal caso necesitamos una sola pregunta para ubicarla. $2/3$ de los casos estará en la segunda o tercera casilla. En tal caso necesitaremos dos preguntas en total para ubicarla. De modo que, el número promedio de preguntas binarias necesarias para ubicarla es

$$\frac{1}{3}(1) + \frac{2}{3}(2) = \frac{5}{3} \simeq 1,667 \text{ preguntas binarias.} \quad (2.57)$$

La fracción $5/3/I_3 \simeq 1,05$. Vemos que el número promedio de preguntas binarias no coincide con I_3 , aunque sí tiene un valor cercano. De hecho, cuando el número de posibilidades de ubicación de la reina aumenta, estos dos valores se acercan. Por ejemplo, en 5 ubicaciones posibles seguimos la siguiente estrategia para optimizar el número de preguntas binarias.

Preguntamos inicialmente si la reina está en la posición 1 o 2. Entonces tendremos las siguientes posibilidades:

- $\frac{2}{5}$ de los casos estará en 1 o 2. Dado el caso, se necesitarán dos preguntas para ubicar a la reina.
- $\frac{3}{5}$ de los casos no estará en 1 o 2. Dado el caso, de acuerdo con el caso de 3 casillas, se necesitarán $\frac{5}{3}$ preguntas adicionales para ubicarla.

En resumen, en promedio necesitamos

$$\frac{2}{5}(2) + \frac{3}{5} \left(1 + \frac{5}{3}\right) = \frac{12}{5} \text{ preguntas binarias.} \quad (2.58)$$

En este caso la fracción del promedio con respecto a I_5 es

$$\frac{\frac{12}{5}}{I_5} \simeq 1,03. \quad (2.59)$$

A medida que el número n de posibles ubicaciones crece, el promedio de preguntas binarias se aproxima cada vez más a I_n . Definimos entonces, el déficit de información como

$$I = \log_2 \Omega, \quad (2.60)$$

en donde Ω es el número de posibles ubicaciones de la reina. A cada ubicación la podemos considerar un **estado** del sistema (reina).

2.2.2. Entropía de Boltzmann

En 1877 Boltzmann enunció un postulado básico para un sistema aislado a partir del cual estableció un puente entre la descripción macroscópica y la descripción microscópica del sistema. Llamó a la nueva cantidad *Entropía*, y la definió a partir del número de microestados accesibles al sistema. La entropía S de Boltzmann o entropía estadística de un sistema está dada por

$$S = k_B \ln \Omega(E), \quad (2.61)$$

donde $\Omega(E)$ es el número de microestados entre E y $E + dE$. La constante k_B es arbitraria a priori. Gibbs generalizó esta definición y estableció que para un ensemble general, conviene definir a la entropía como

$$S = -k \sum_{[n]} \rho[n] \ln \rho[n], \quad (2.62)$$

$\rho[n]$ se refiere a la distribución de probabilidad asociada a la probabilidad de encontrar el sistema en el estado n .

De acuerdo con la definición de Boltzmann, el cálculo de la entropía de un macroestado particular se resuelve determinando $\Omega(E)$, esto es, el número total de ocurrencias del macroestado a partir de las múltiples configuraciones de los componentes microscópicos del sistema. Hemos visto que el ensemble microcanónico es el marco para la aplicación de la hipótesis de equiprobabilidad de todos los microestados accesibles al sistema. En este esquema, entonces, la probabilidad de ocurrencia de uno de esos microestados es $P = 1/\Omega(E)$.

El concepto de entropía estadística está estrechamente relacionado con el déficit de información. Regresamos al ejemplo del tablero de ajedrez para ilustrar esta conexión. Dividamos el tablero en 3 regiones

| | |
|---|---|
| 2 | 3 |
| 1 | |

La reina está localizada en una de las 64 posiciones con igual probabilidad. Una vez colocamos la reina en una posición, perdemos la distinción

de las casillas y sólo podemos decir en qué región está. En promedio, para localizarla, necesitaremos

$$\frac{1}{2}(1) + \frac{1}{2}(2) = \frac{3}{2} \quad (2.63)$$

preguntas binarias. En este caso $I = 3/2$. De acuerdo con la definición anterior de entropía, ¿cuál es la entropía correspondiente? Las probabilidades de encontrar a la reina en la región 1 es $1/2$ y de encontrarla en la región 2 o 3 son $1/4$ y $1/4$, respectivamente.

| | |
|-----|-----|
| 1/4 | 1/4 |
| 1/2 | |

Según la definición, la entropía del sistema es

$$\begin{aligned}
 S &= -k \sum_i \rho[i] \log \rho[i] \\
 &= -k \left(\frac{1}{2} \log \frac{1}{2} + \frac{2}{4} \log \frac{1}{4} \right) \\
 &= -k \left(\frac{1}{2} \log_2 \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \log_2 \frac{1}{4} \right) \log 2 \\
 &= k \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \log 2 \\
 &= \frac{3}{2} k \log 2 = Ik \log 2 \quad (2.64)
 \end{aligned}$$

El hecho que el valor de I aparezca en esta expresión no es una coincidencia. Si denotamos por P_i a la probabilidad de tener un sistema con contenido de información I_i , entonces, el contenido de información promedio de un sistema con Ω microestados equiprobables está dado por

$$\begin{aligned}
 \langle I \rangle &= \sum_i P_i I_i \\
 &= - \sum_i P_i \log_2 P_i \quad (2.65)
 \end{aligned}$$

donde $P_i = 1/\Omega$. La expresión de $\langle I \rangle$ tiene una estructura similar a S . A $\langle I \rangle$ se le conoce como entropía de Shannon y está relacionada con la entropía estadística mediante

$$S = \langle I \rangle k_B \log 2 / \log e \quad (2.66)$$

El caso particular $\rho[n] = \rho = cte = 1/\Omega$, donde Ω es el número de arreglos o microestados posibles del sistema, se reduce a

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_n \rho \ln \rho \\ &= -k_B \left(\sum_n \rho \right) \ln \rho \\ &= -k_B \ln \frac{1}{\Omega} = k_B \ln \Omega. \end{aligned} \quad (2.67)$$

La última ecuación coincide exactamente con la definición de entropía de Boltzmann.

2.2.3. Entropía del gas ideal

Retomemos los resultados del conteo de microestados $\Omega(E)$ de un gas de partículas cuánticas libres en una caja de volumen V :

$$\ln \Omega(E) = \ln C_{3N} + N \ln \frac{V}{h^3} + \frac{3N}{2} \ln(8mE) - \ln(h^{3N} N!) \quad (2.68)$$

La entropía de Boltzmann para este sistema está dada por

$$S = k_B \ln \Omega(E) \quad (2.69)$$

En la siguiente sección definiremos la temperatura de un sistema estadístico a partir de condiciones de equilibrio. Veremos que la temperatura se define como

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}. \quad (2.70)$$

Utilicemos ahora esta la relación para el caso del gas ideal. Calculemos $\partial S / \partial E$:

$$\frac{\partial k_B \ln \Omega}{\partial E} = \frac{3}{2} N k_B \frac{1}{E} \quad (2.71)$$

Despejando E obtenemos

$$E = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (2.72)$$

que es la expresión de energía del gas ideal que se había derivado en la teoría cinética de gases.

2.2.4. Equilibrio térmico

Empezaremos a discutir el problema de interacción térmica entre sistemas, que es uno de los fenómenos más comunes en la naturaleza. Particularmente, nos referiremos a las condiciones que deben satisfacerse cuando dos sistemas que interactúan térmicamente se encuentran en equilibrio. La respuesta a este problema conduce a resultados generales y a una definición precisa de temperatura absoluta de un sistema. Además veremos que este abordaje delinea métodos prácticos para calcular propiedades de cualquier sistema macroscópico en equilibrio.

Consideremos dos sistemas A_1 y A_2 que son libres de intercambiar energía entre ellos. La energía así transferida se conoce como calor. Podemos también describirlos como un sólo sistema subdividido en dos subsistemas A_1 y A_2 con energías respectivas E_1 y E_2 . Apliquemos la condición de equiprobabilidad de estados a un sistema combinado. Supongamos que el sistema A_1 puede estar en cualquiera de los $\Omega_1(E_1)$ microestados, e igualmente, que el sistema A_2 puede estar en cualquiera de los $\Omega_2(E_2)$ microestados. El número de microestados del sistema compuesto es

$$\begin{aligned} \Omega(E, E_1) &= \Omega(E_1, E_2) \\ &= \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2) \\ &= \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1), \end{aligned} \quad (2.73)$$

en donde E es la energía del sistema compuesto

$$E = E_1 + E_2. \quad (2.74)$$

Estamos usando el hecho que los subsistemas intercambian energía de tal manera que llegan al equilibrio luego de transcurrido un tiempo suficientemente largo. Durante este tiempo, el sistema pasa por todos sus posibles microestados y gasta el mismo tiempo en cada uno de ellos. ¿Cómo se distribuye la energía entre estos dos subsistemas?

La energía de equilibrio de cada subsistema es aquella que maximiza el número de microestados $\Omega(E)$ del sistema combinado. Esta suposición

es equivalente a decir que el macroestado con el número más grande de microestados es el más probable.

La probabilidad $P(E_1, E - E_1)$, de ocurrencia de un estado particular correspondiente a una energía E_1 del subsistema 1 es

$$P(E_1, E - E_1) = \frac{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)}{\Omega_{Tot}(E_1)}, \quad (2.75)$$

donde

$$\Omega_{Tot}(E_1) = \sum_{E_1} \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1) \quad (2.76)$$

Cuando el sistema alcanza el equilibrio, la energía correspondiente de cada subsistema maximiza el número de estados $\Omega_{Tot}(E_i)$. De tal manera que, usando la restricción debemos examinar la ecuación

$$\frac{d}{dE_1}(\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)) = 0, \quad (2.77)$$

que, se reescribe como

$$\Omega_2(E_2)\frac{d\Omega_1(E_1)}{dE_1} + \Omega_1(E_1)\frac{d\Omega_2(E_2)}{dE_2}\frac{dE_2}{dE_1} = 0 \quad (2.78)$$

o bien, dado que $dE_2 = -dE_1$, se simplifica en

$$\frac{1}{\Omega_1}\frac{d\Omega_1}{dE_1} - \frac{1}{\Omega_2}\frac{d\Omega_2}{dE_2} = 0, \quad (2.79)$$

de manera que encontramos la relación

$$\frac{d \ln \Omega_1}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega_2}{dE_2}. \quad (2.80)$$

La condición anterior define la división más probable de energía entre dos sistemas que son libres de intercambiar energía.

Equivalentemente, en el equilibrio, la energía maximiza a la entropía del sistema combinado.

Teniendo en cuenta la restricción $E = E_1 + E_2$, la condición de equilibrio se traduce en

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(E, E_1)}{\partial E_1} &= 0 \\ &= \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2(E - E_1)}{\partial E_1} \end{aligned} \quad (2.81)$$

o bien,

$$\begin{aligned}\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} &= -\frac{\partial S_2(E - E_1)}{\partial E_1} \\ &= \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2}.\end{aligned}\tag{2.82}$$

La condición de equilibrio consiste en que la derivada parcial de la entropía con respecto de la energía tome el mismo valor en los dos sistemas en contacto.

La temperatura T de un sistema es una cantidad que, intuitivamente, se ha usado para establecer el equilibrio termodinámico de un sistema. A la luz de la discusión anterior sobre el estado con mayor probabilidad de ocurrencia, $\frac{\partial S}{\partial E}$ debe tener la interpretación de una función de la temperatura. En Mecánica estadística, la temperatura se define como

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}\tag{2.83}$$

De esta manera, cuando dos sistemas con igual temperatura son puestos en contacto, la entropía del sistema compuesto es máxima, y por lo tanto, ambos subsistemas permanecerán con la misma energía y no habrá intercambio de energía en el proceso.

El hecho que se defina como una función monótonamente decreciente con la temperatura tiene su explicación en la *segunda ley de la termodinámica*, que establece que la entropía del sistema combinado debe crecer. Expliquemos esto considerando que inicialmente los dos sistemas poseen temperaturas ligeramente diferentes. En tal caso, intercambiarán energía. La ley de conservación de la energía asegura que la cantidad de energía que el primer sistema pierde es ganada por el segundo sistema y viceversa. Considerando que, cuando A_1 y A_2 se ponen en contacto, el sistema compuesto sufre un cambio de entropía pequeño y $\delta E_1 = -\delta E_2$, se puede escribir

$$\begin{aligned}\delta S &= \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E} \delta E_1 + \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E} \delta E_2 \\ &= \left(\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E} - \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E} \right) \delta E_1 \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta E_1\end{aligned}\tag{2.84}$$

El cambio de entropía del sistema combinado $\delta S > 0$, implica que si $T_1 > T_2$, entonces $\delta E_1 < 0$, con lo cual, la energía fluye del sistema con mayor

temperatura hacia el sistema con menor temperatura, tal como lo esperado intuitivamente.

La forma exacta de la definición de temperatura a partir de la entropía del sistema se determina al estudiar la temperatura de un sistema con el que se está familiarizado. El gas ideal constituye un excelente laboratorio para tal efecto.

2.3. Fluctuaciones con respecto al equilibrio

2.3.1. Ejemplo preliminar

Consideremos una red de N espines $1/2$, idénticos, sin interacción mutua, y sometidos a un campo magnético \mathbf{B} . La cantidad que mide el estado macroscópico del sistema es la magnetización m , definida como

$$m = \frac{M}{N\mu} = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N}. \quad (2.85)$$

El número de microestados para cualquier magnetización es: $\Omega = 2^N$. Por otra parte, el número de microestados con una magnetización m es

$$\Omega(m) = \frac{N!}{\left(\frac{1+m}{2}N\right)! \left(\frac{1-m}{2}N\right)!} \quad (2.86)$$

De este modo, la probabilidad de que el sistema tenga una magnetización m es

$$P(m) = \frac{\Omega(m)}{\Omega} \simeq \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \exp\left(-\frac{Nm^2}{2}\right) \quad (2.87)$$

donde se ha utilizado la fórmula de Stirling a primer orden en $m \ll 1$. La distribución de probabilidad obedece entonces a una ley gaussiana, cuyo valor medio es nulo y el ancho es $\sigma = \frac{1}{\sqrt{N}}$.

Recordemos que la distribución Gaussiana de valor medio μ y ancho σ , está dada por la función

$$g(x) = \sqrt{\frac{1}{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right] \quad (2.88)$$

Las fluctuaciones de una cantidad intensiva, que no depende del tamaño ni de la cantidad de materia del sistema, son siempre del orden $1/\sqrt{N}$. Para un sistema macroscópico en el cual N es un número muy grande, las fluctuaciones son muy débiles y el valor promedio de dicha cantidad coincide con el valor observado.

2.3.2. Resultados generales

Calcularemos la variación de la entropía máxima del sistema compuesto con respecto al valor de la energía E_1 del subsistema A_1 .

Supondremos que la entropía del sistema compuesto es máxima cuando $E_1 = \tilde{E}_1$.

El logaritmo de la probabilidad de ocurrencia de un estado en el que el sistema A_1 tiene una energía definida E_1 , es proporcional a la entropía del sistema combinado. En efecto, recordemos que

$$\ln P(E_1, E - E_1) \propto \ln(\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)) \propto S = k_B \ln \Omega(E_1) \quad (2.89)$$

Evaluaremos entonces la variación de esta probabilidad con respecto al valor más probable de la energía $E_1 = \tilde{E}_1$. La entropía del sistema combinado puede ser desarrollada alrededor del máximo \tilde{E}_1 . Para $(E - \tilde{E}_1)$ pequeño

$$\begin{aligned} S(E_1) &= S(\tilde{E}_1) + \left(\frac{\partial S}{\partial E_1} \right)_{\tilde{E}_1} (E - \tilde{E}_1) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E_1^2} \right)_{\tilde{E}_1} (E - \tilde{E}_1)^2 + \\ &\quad O((E_1 - \tilde{E}_1)^3). \end{aligned} \quad (2.90)$$

La primera derivada es igual a cero, y la segunda es negativa debido a que la entropía tiene un máximo en \tilde{E}_1 .

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E_1} \right|_{\tilde{E}_1} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial E_1^2} \right|_{\tilde{E}_1} < 0. \quad (2.91)$$

Podemos describir la segunda derivada desplegando la contribución tanto del sistema 1 como del sistema 2:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial E_1^2} &= \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_1^2} \\ &= k_B \left(\frac{\partial \beta_1}{\partial E_1} + \frac{\partial \beta_2}{\partial E_2} \right) \\ &= -k_B \lambda_0, \quad \text{con } \lambda_0 > 0 \end{aligned} \quad (2.92)$$

En la última ecuación se ha introducido la cantidad positiva λ_0 . Definida así, se verifica que $\partial^2 S / \partial E_1^2$ es negativo.

Por otro lado, regresando a la expresión de la entropía del sistema completo

$$S = S(E_1) = k_B \ln \Omega(E_1) \quad (2.93)$$

y derivando dos veces con respecto de E_1 , se obtiene

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial E_1} &= k_B \frac{\Omega'(E_1)}{\Omega(E_1)} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial E_1^2} &= k_B \frac{\Omega''\Omega - (\Omega')^2}{\Omega^2}.\end{aligned}\quad (2.94)$$

Sustituyendo en la ecuación inicial, obtenemos una ecuación para Ω

$$\Omega''\Omega - \Omega'^2 = -\lambda_0\Omega^2, \quad (2.95)$$

que tiene solución del tipo

$$\Omega = Ce^{-\lambda_0 f(E_1)}. \quad (2.96)$$

La función $f(E_1)$ se determina al sustituir la función propuesta para Ω en la ecuación diferencial. Notemos que

$$\begin{aligned}\Omega' &= -\lambda_0 f'(E_1)\Omega \\ \Omega'' &= -\lambda_0 f''(E_1)\Omega + \lambda_0^2 (f'(E_1))^2 \Omega\end{aligned}\quad (2.97)$$

Sustituyendo en la ecuación diferencial y luego de simplificar se obtiene

$$f''(E) = 1, \quad (2.98)$$

lo cual significa que

$$f(E_1) = \frac{E_1^2}{2} + C_1 E_1 + C_0 \quad (2.99)$$

y,

$$\Omega(E_1) = Ce^{-\lambda_0(E_1^2/2 + C_1 E_1 + C_0)}. \quad (2.100)$$

Por otra parte, sabemos que $\Omega(E_1)$ es máximo en $\Omega(\tilde{E}_1)$. En consecuencia, el polinomio cuadrático dentro de la exponencial debe tener un valor mínimo en $E_1 = \tilde{E}_1$. Elegimos a la constante C como el valor de $\Omega(E_1)$ evaluado en $E_1 = \tilde{E}_1$.

El valor máximo de $\Omega(E_1)$ se alcanza cuando $f'(E_1)$ se anula y el argumento de la exponencial es idénticamente nulo

$$\begin{aligned}f'(\tilde{E}_1) = 0 &\longrightarrow C_1 = -\tilde{E}_1 \\ f(\tilde{E}_1) = 0 &\longrightarrow C_0 = \frac{1}{2}\tilde{E}_1^2\end{aligned}\quad (2.101)$$

de manera que

$$\Omega(E_1) = \Omega(\tilde{E}_1) e^{-\lambda_0 \frac{1}{2}(E_1 - \tilde{E}_1)^2} \quad (2.102)$$

La probabilidad de ocurrencia del estado compuesto por el subsistema 1 con energía E_1 y el subsistema 2 con energía $E_2 = E - E_1$ es una función gaussiana alrededor del estado de equilibrio \tilde{E}_1 .

$$P(E_1, E - E_1) \simeq P(\tilde{E}_1, E - \tilde{E}_1) e^{-\frac{\lambda_0}{2}(E_1 - \tilde{E}_1)^2}. \quad (2.103)$$

Su ancho $\Delta E = \frac{1}{\sqrt{\lambda_0}}$ depende de parámetros del sistema total, según

$$\Delta E = 1 / \sqrt{-\left(\frac{\partial \beta_1}{\partial E_1} + \frac{\partial \beta_2}{\partial E_2} \right)} \quad (2.104)$$

de modo que

$$\Delta E \sim \frac{1}{\sqrt{-\frac{\partial \beta}{\partial E}}}. \quad (2.105)$$

Pero $\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E}$; en el caso particular de un sistema de partículas N no interactuantes, confinadas en un volumen V , hemos visto que

$$\Omega(E) \sim E^N, \quad \text{y} \quad S \sim k_N \ln E. \quad (2.106)$$

(la dependencia exacta de Ω con la energía y el volumen es $\Omega \equiv \Omega(V^N, E^{3N/2})$). En tal sistema, β es del orden $\beta \sim N/E$, por lo tanto

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} \sim -\frac{N}{E^2}, \quad (2.107)$$

de modo que el ancho relativo varía como el recíproco del número total de partículas

$$\frac{\Delta E}{\tilde{E}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (2.108)$$

Dados los valores típicos de N , las fluctuaciones de energía del sistema alrededor del valor de equilibrio son prácticamente nulas.

En conclusión, cuando un sistema alcanza el equilibrio a una energía \tilde{E} a través de intercambio con un reservorio de calor, las fluctuaciones con respecto al valor de equilibrio son, en la práctica, despreciables.

Capítulo 3

Ensemble Canónico

El ensemble microcanónico describe sistemas que tienen una energía fija E . Bajo este esquema el problema básico consiste en determinar el número de microestados distintos Ω , accesibles al sistema. A partir de las expresiones asintóticas de estas cantidades se puede derivar la termodinámica del sistema.

Sin embargo, para la gran mayoría de problemas físicos Ω es sencillamente imposible de determinar. Además tratar a la energía E del sistema como fija no siempre esta es apropiado porque la energía de un sistema es una cantidad difícilmente medible y fluctúa constantemente mientras el sistema interactúa con el entorno. Un parámetro de control más manejable es la temperatura del sistema. La alternativa es entonces tratar con sistemas de temperatura fija, y deducir cantidades promedio, como la energía a partir de esta restricción.

Los modelos de tal situación consideran sistemas en contacto con un reservorio de temperatura, que mantiene una temperatura de equilibrio T . El término “reservorio” significa que la energía del sistema es despreciable comparada con la del reservorio. En particular, el sistema puede libremente absorber o donar energía al reservorio sin que éste último sufra cambios en su temperatura.

Ilustraremos esta situación considerando un sistema A_R con energía E_R y un sistema A , de mucho menor dimensión, con una energía E . En conjunto, $A + A_R$ conforman un sistema A_0 con energía E_0 . Cuando los dos sistemas son llevados a contacto térmico, el sistema mayor actúa como un reservorio de temperatura con energía

$$E_R = E_0 - E \simeq E_0. \quad (3.1)$$

La energía E del sistema A es muy pequeña con relación a E_0

$$E \ll E_0. \quad (3.2)$$

Con buena aproximación, el desarrollo del logaritmo del número de microestados accesibles al reservorio cuando el sistema A tiene una energía E_i es

$$\begin{aligned} \ln \Omega_R(E_0 - E_i) &= \ln \Omega_R(E_0) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E_R} \right)_{E_0} E_i \\ &= \ln \Omega_R(E_0) - \beta E_i \end{aligned} \quad (3.3)$$

donde hemos definido

$$\beta_R \equiv \left. \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E_R} \right|_{E_0}. \quad (3.4)$$

Cuando se alcanza el equilibrio, el parámetro β del sistema menor se ajusta al parámetro β_R del reservorio, que a su vez toma un valor cercano al parámetro β_0 del sistema combinado.

La ecuación (3.3) es equivalente a

$$\Omega_R(E_0 - E_i) = \Omega_R(E_0) e^{-\beta E_i}. \quad (3.5)$$

La entropía estadística y, en consecuencia, el parámetro β del sistema mayor son cercanas a aquellas del sistema total

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_R}{\partial E_R} \right)_{E_0-E} &= \left(\frac{\partial S_R}{\partial E_0} \right) + O(E) \\ &\simeq \frac{\partial S_0}{\partial E_0} + O(E) \\ &\simeq k_B \beta_0. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Consideremos la probabilidad P_i de que un *microestado específico* i del sistema A , de energía E_i , sea producido. Esta probabilidad solamente depende de las propiedades del reservorio de temperatura, y es igual a

$$P_i = \frac{\Omega_R(E_0 - E_i)}{\sum_i \Omega_R(E_0 - E_i)} \quad (3.7)$$

donde el numerador es el número de microestados del reservorio con energía $E_0 - E_i$, y el denominador es la suma de todas las cantidades de microestados correspondientes a todas las energías admisibles del reservorio.

El número de microestados del sistema combinado Reservorio-Sistema, está dado por la suma de todos los estados del sistema

$$\Omega_{total} = \sum_i \Omega_R(E_0 - E_i) \equiv \sum_i \exp(S_R(E_0 - E_i)/k_B). \quad (3.8)$$

donde hemos usado el hecho que,

$$S_R(E_0 - E_i) = k_B \ln \Omega_R(E_0 - E_i). \quad (3.9)$$

Notar que la suma anterior es sobre *todos los microestados* y no sobre los niveles de energía del sistema. De esta cuenta están incluidos dentro de Ω_R estados de energía degenerados.

Dado que $E_i \ll E_0$, podemos desarrollar la entropía en la exponencial

$$\Omega_{total} \simeq \sum_i \exp\left(\frac{S_R(E_0)}{k_B} - \frac{\partial S_R}{\partial E_0} \frac{E_i}{k_B}\right). \quad (3.10)$$

Sabemos que

$$\frac{\partial S_R}{\partial E_0} = k_B \beta_0 = \frac{1}{T}, \quad (3.11)$$

de modo que

$$\Omega_{total} = e^{S_R(E_0)/k_B} \sum_i e^{-E_i/k_B T}. \quad (3.12)$$

Al sustituir este resultado en la expresión de la probabilidad P_i de que un microestado específico i del sistema A de energía E_i sea producido, se obtiene

$$P_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_i e^{-E_i/k_B T}} \quad (3.13)$$

Esta distribución de probabilidad se conoce como *la distribución de Boltzmann*, conocida también como la distribución de probabilidad de estados en el ensemble canónico.

Nótese que no es necesario conocer $S_R(E_0)$ para el reservorio. Toda la influencia sobre el sistema está incluida en la temperatura T .

La supresión exponencial significa que es muy improbable que los estados con energía $E_i \gg k_B T$ estén poblados. Sin embargo, todos los estados con energía $E_i \ll k_B T$ tienen alta probabilidad de estar ocupados. En el límite cuando $T \rightarrow 0$, la distribución de Boltzmann fuerza al sistema a estar

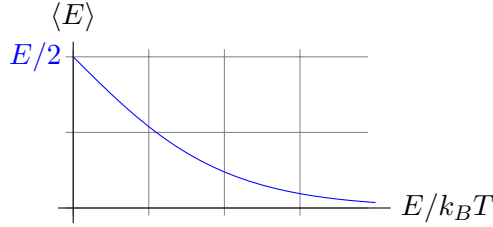


Figura 3.1: El promedio de la energía como función de $E/k_B T$ en un sistema de dos estados.

en su estado fundamental; todos los estados con mayor energía tienen una probabilidad de ocurrencia despreciable.

A manera de ejemplo, consideremos un sistema de dos estados, uno con energía 0 y otro con energía $E > 0$. Nos preguntamos cuál es el promedio de la energía del sistema.

Para responder a la pregunta, usamos la distribución de Boltzmann para calcular las probabilidades de que el sistema esté en cada uno de los estados de energía. Para el estado más bajo tenemos

$$P(0) = \frac{1}{1 + e^{-\beta E}}. \quad (3.14)$$

Para el estado más alto tenemos

$$P(E) = \frac{e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}}. \quad (3.15)$$

La energía promedio del sistema será entonces

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= 0 \cdot P(0) + E \cdot P(E) \\ &= E \frac{e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}} \\ &= \frac{E}{1 + e^{\beta E}}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

El promedio de la energía es una función de la temperatura que tiene los siguientes rasgos: cuando T es muy baja, $k_B T \ll E$, de modo que $\beta E \gg 1$ y $\langle E \rangle \rightarrow 0$. Esto significa que el sistema se encuentra con alta probabilidad en su estado fundamental. Cuando T es alta, $k_B T \gg E$, de modo que $\beta E \ll 1$ y $\langle E \rangle \rightarrow E/2$, lo cual significa que ambos estados están igualmente ocupados.

3.1. La función de partición

En la derivación anterior, hay cantidades que aparecen con frecuencia. Por tal motivo es común introducir nueva notación. El factor inverso de la temperatura se denota universalmente como

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (3.17)$$

y el factor de normalización que aparece en la distribución de Boltzmann se escribe como

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (3.18)$$

En esta notación, la probabilidad de encontrar el sistema en el estado $|n\rangle$ es

$$P(n) = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \quad (3.19)$$

El factor de normalización Z es una de las cantidades más importantes de la Mecánica Estadística. Contiene toda la información del sistema. Z se conoce como la *Función de Partición*. Una de las propiedades básicas de Z es que, para sistemas independientes, las funciones de partición se multiplican. Supongamos que tenemos 2 sistemas que no interactúan entre sí. La energía del sistema combinado es la suma de energías de los sistemas individuales. Entonces, la función de partición del sistema combinado es

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n,m} e^{-\beta(E_n^{(1)} + E_m^{(2)})} \\ &= \sum_{n,m} e^{-\beta E_n^{(1)}} e^{-\beta E_m^{(2)}} \\ &= Z_1 Z_2 \end{aligned} \quad (3.20)$$

3.2. Energía y fluctuaciones

Empecemos a ver qué información está contenida en la función de partición. La energía media en el ensemble canónico es

$$\langle E \rangle = \sum_n P(n) E_n = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n}, \quad (3.21)$$

Notemos que $\langle E \rangle$ puede escribirse como

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_n e^{-\beta E_n}, \quad (3.22)$$

que puede ser expresada en términos de la función de partición como

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \quad (3.23)$$

Podemos también calcular la dispersión de energías en torno al promedio. Esta dispersión es capturada por la varianza

$$\Delta E^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2. \quad (3.24)$$

Ya expresamos la energía media en términos de la función de partición. De manera análoga,

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= \sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n} \\ &= \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \end{aligned} \quad (3.25)$$

En términos de la función de partición, la dispersión de energía se escribe como

$$\begin{aligned} \Delta E^2 &= \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \\ &= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \end{aligned} \quad (3.26)$$

De esta ecuación se obtiene un resultado interesante al contrastarla con la definición de capacidad calorífica en el ensemble canónico

$$C_V = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dT} \quad (3.27)$$

La fluctuación de la energía puede ser expresada como

$$\Delta E^2 = k_B T^2 C_V \quad (3.28)$$

La capacidad calorífica C_V mide la respuesta de un sistema al cambio de temperatura. Dicho en otras palabras, C_V es la capacidad que tiene un sistema particular para disipar o absorber energía. La ecuación anterior relaciona C_V a las fluctuaciones de energía de los sistemas en equilibrio. Este es un ejemplo básico del resultado general conocido como *teorema de fluctuación/disipación*.

3.3. Entropía

Al sustituir la distribución de Boltzmann

$$P(n) = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \quad (3.29)$$

en la definición de Gibbs, $S = -k_B \sum P(n) \ln P(n)$, se obtiene

$$S = -\frac{k_B}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \ln \left(\frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \right) \quad (3.30)$$

3.4. Algunas aplicaciones en sistemas simples

a) Sistema de dos estados

Consideremos un sistema con dos estados de energía, a saber, $-\Delta/2$ y $\Delta/2$. La función de partición correspondiente es

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = e^{-\beta \Delta/2} + e^{\beta \Delta/2} = 2 \cosh \left(\frac{\beta \Delta}{2} \right) \quad (3.31)$$

A partir de Z , podemos determinar la energía interna del sistema de dos estados:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\Delta}{2} \tanh \left(\frac{\beta \Delta}{2} \right). \quad (3.32)$$

Además, la capacidad calorífica C_V es

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = k_B \left(\frac{\beta \Delta}{2} \right)^2 \text{sech}^2 \left(\frac{\beta \Delta}{2} \right). \quad (3.33)$$

En el límite de altas temperaturas, $\beta \rightarrow 0$, la energía media se anula, $\langle E \rangle \rightarrow 0$. Por el contrario, a bajas temperaturas, $\langle E \rangle \rightarrow -\Delta/2$, esto es, el sistema tiende a su estado fundamental (ver Fig. 3.4). En el caso de la capacidad calorífica, a bajas temperaturas $T \rightarrow 0$, la capacidad calorífica $C_V \rightarrow 0$. A altas temperaturas, $T \rightarrow \infty$,

$$C_V \rightarrow \frac{\Delta^2}{4k_B T^2} \quad (3.34)$$

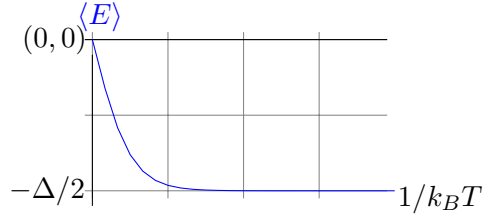


Figura 3.2: El promedio de la energía como función de $1/k_B T$ en un sistema de dos estados.

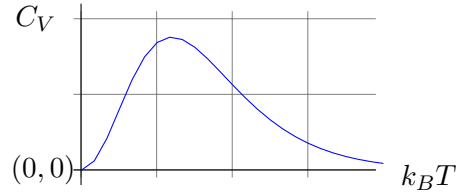


Figura 3.3: Capacidad calorífica como función de $k_B T$ en un sistema de dos estados.

b) **El Oscilador armónico simple**

La energía del sistema es $(n + 1/2)\hbar\omega$, con $n = 0, 1, \dots$. La función de partición correspondiente es

$$\begin{aligned} Z &= \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega} \sum_{n=0} e^{-n\beta\hbar\omega} \\ &= \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \end{aligned} \quad (3.35)$$

y,

$$\ln Z = -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}). \quad (3.36)$$

La energía media del oscilador armónico simple es

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) \end{aligned} \quad (3.37)$$

La ecuación anterior es la formula de Planck para la energía media de un oscilador a temperatura T .

Si consideramos un sistema de N osciladores armónicos independientes, la función de partición del sistema será

$$Z_N = Z^N, \quad (3.38)$$

de manera que la energía promedio será N veces la energía de un oscilador

$$\begin{aligned} \langle E_N \rangle &= -\frac{\partial \ln Z^N}{\partial \beta} \\ &= -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) \end{aligned} \quad (3.39)$$

Por otro lado la capacidad calorífica, C , del sistema está dada por

$$C = \frac{d\langle E_N \rangle}{dT} = \frac{N\hbar^2\omega^2}{k_B T^2} \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \quad (3.40)$$

Es útil evaluar la energía del sistema en distintos regímenes de $k_B T$ frente a $\hbar\omega$, que es la escala natural del problema. En el régimen $k_B T \gg \hbar\omega$,

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \simeq \frac{k_B T}{\hbar\omega} + \dots, \quad (3.41)$$

de modo que $\langle E_N \rangle \rightarrow Nk_B T$.

El resultado corresponde al límite clásico, que se cumple debido a que $k_B T$ es mucho mayor a la separación entre niveles cuánticos. Es además una consecuencia del teorema de equipartición, que establece que si en un sistema clásico, la energía del sistema es la suma de d modos cuadráticos y si el sistema está en contacto con un reservorio a temperatura T , entonces la energía promedio del sistema está dada por $d \times \frac{1}{2} k_B T$.

En este límite la capacidad calorífica, C , es

$$\lim_{k_B T \gg \hbar\omega} C = N \frac{\hbar^2\omega^2}{k_B T^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^2 = Nk_B, \quad (3.42)$$

resultado que coincide con el resultado clásico.

Para el caso de bajas temperaturas, esto es, $\hbar\omega \gg k_B T$, la energía y la capacidad calorífica serán, respectivamente,

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + e^{-\beta\hbar\omega} \right) \\ C &= N \frac{\hbar^2\omega^2}{k_B T^2} e^{-\beta\hbar\omega} \rightarrow 0.\end{aligned}\tag{3.43}$$

La capacidad calorífica en el límite de bajas temperaturas es mucho menor a la de altas temperaturas.

En cuanto a la entropía S , cuando $T \rightarrow 0$, el sistema tiende a ocupar su estado fundamental correspondiente a todos los osciladores con una energía $\hbar\omega$. Hay una sola configuración del estado fundamental de N osciladores, por lo tanto cabría esperar que la entropía se anule.

c) **Niveles de energía rotacionales de una molécula diatómica**

La energía cinética rotacional de una molécula con momento de inercia I está dada por $\hat{J}^2/2I$, donde \hat{J} es el operador momento angular total. Los autovalores de \hat{J}^2 están dados por $\hbar^2 J(J+1)$, donde $J = 0, 1, 2, \dots$. Los niveles de energía de este sistema están dados por

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1),\tag{3.44}$$

cada uno con degeneración $2J+1$. La función de partición correspondiente es

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta \hbar^2 J(J+1)/2I}\tag{3.45}$$

donde el factor $2J+1$ toma en cuenta la degeneración de cada nivel.

3.5. Función de partición en sistemas clásicos

El lenguaje usado en las secciones anteriores es muy general. Se aplica tanto a sistemas en los cuales los efectos mecanico-cuánticos son apreciables, como a sistemas clásicos. En el caso particular de sistemas clásicos, el formalismo puede ser escrito en el lenguaje del *espacio de fase*.

Recordemos que, en el espacio de fase, la distribución de probabilidad o *densidad de probabilidad*, $\rho(p, q)$, denota la probabilidad de encontrar al

sistema en el punto (p, q) . De esta forma, el promedio de una cantidad $f(p, q)$ se escribe

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(p, q) \rho(p, q) d^{3N} q d^{3N} p}{\int \rho(p, q) d^{3N} q d^{3N} p}. \quad (3.46)$$

Obviaremos, por ahora, la dependencia temporal de $\rho(q, p)$. Las situaciones de equilibrio corresponden a una densidad de probabilidad independiente del tiempo.

En el ensemble canónico, la densidad de probabilidad es

$$\rho(p, q) \propto \exp(-\beta H(q, p)), \quad (3.47)$$

de manera que

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(p, q) e^{-\beta H} d^{3N} q d^{3N} p}{\int e^{-\beta H} d^{3N} q d^{3N} p} \quad (3.48)$$

Cuando las partículas del sistema son distinguibles, el denominador de la expresión anterior es la función de partición del sistema. En caso de ser indistinguibles se debe incluir un factor de normalización que tiene en cuenta el volumen en el espacio de fase ocupado por 1 estado. Este volumen es igual a

$$N! h^{3N}. \quad (3.49)$$

Incluyendo dicho factor de normalización, la expresión para la función de partición es

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H} d^{3N} q d^{3N} p. \quad (3.50)$$

Gas Ideal. A manera de ejemplo, considérese un gas ideal con N moléculas idénticas, sin grados de libertad internos, confinados en un espacio de volumen V , con una temperatura de equilibrio T . Despreciando las interacciones intermoleculares, la energía del sistema es

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N p_i^2 / 2m, \quad (3.51)$$

de modo que la función de partición del sistema será

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_i p_i^2 / 2m} d^{3N} q d^{3N} p. \quad (3.52)$$

Las integraciones sobre coordenadas espaciales es trivial y dan como resultado un factor V^N . La integración sobre momentos se realiza notando que la integral puede escribirse como un producto de integrales idénticas

$$\begin{aligned}
 Z_N &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left[\int_0^\infty e^{-\beta p^2/2m} (4\pi p^2) dp \right]^N \\
 &= \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} (2m\pi k_B T)^{3/2} \right]^N \\
 &= \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} (2m\pi/\beta)^{3/2} \right]^N.
 \end{aligned} \tag{3.53}$$

Podemos calcular la energía interna del gas a través de la expresión

$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[N \ln \frac{V}{h^3} + \frac{3N}{2} \ln \frac{2m\pi}{\beta} - \ln N! \right] \\
 &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{3N}{2} \ln \frac{\beta}{2m\pi} \right) = \frac{3}{2} N K_B T
 \end{aligned} \tag{3.54}$$

El resultado, coincide con el cálculo previo hecho bajo el formalismo de la teoría cinética de gases que da lugar al teorema de equipartición de la energía. Confirma también que la temperatura del ensemble canónico es idéntica a la temperatura que definimos anteriormente como el promedio de energía cinética de un gas ideal. La cantidad $K_B T$ es una unidad de energía por grado de libertad.

La varianza de la energía es

$$\begin{aligned}
 (\Delta H)^2 &= \frac{\partial^2 \ln Z(\beta)}{\partial \beta^2} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} (3/2 N K_B T) = \frac{3N}{2} N \frac{1}{\beta^2},
 \end{aligned} \tag{3.55}$$

de modo que la razón

$$\frac{\Delta H}{\langle H \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{3.56}$$

El resultado implica que en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$, las fluctuaciones de energía son suprimidas como $\frac{1}{\sqrt{N}}$.

Consideremos ahora a la entropía del gas ideal clásico. De acuerdo con la definición de Gibbs, la versión continua de la entropía es

$$S = -k_B \int \rho(q, p) \ln \rho(q, p) d^{3N}q d^{3N}p. \quad (3.57)$$

Para el gas ideal clásico se obtiene,

$$S = -k_B \int d^{3N}q d^{3N}p \exp(-\beta H(q, p)) [\ln Z(\beta) + \beta H(q, p)], \quad (3.58)$$

que se reduce a la expresión

$$S = \frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln \left[\frac{V}{\Delta} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} \right] \quad (3.59)$$

Osciladores armónicos. Considérese ahora un sistema de N osciladores armónicos independientes. Algunos problemas físicos que se basan en este modelos son; 1) la teoría de la radiación de cuerpo negro, 2) la teoría de vibraciones en la red (fonones).

Empecemos por la situación clásica. El Hamiltoniano de cualquiera de los osciladores es

$$H(q_i, p_i) = \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 + \frac{1}{2m} p_i^2 \quad ((i = 1, 2, \dots N). \quad (3.60)$$

La función de partición del oscilador armónico simple es

$$\begin{aligned} Z_1(\beta) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq dp}{h} \exp \left[-\beta \left(\frac{1}{2} m \omega^2 q^2 + \frac{1}{2m} p^2 \right) \right] \\ &= \frac{1}{h} \left(\frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} = \frac{1}{\beta \hbar \omega}. \end{aligned} \quad (3.61)$$

En la integración, se ha usado la identidad

$$\int e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \quad (3.62)$$

Dado que el sistema completo contiene N osciladores independientes, la función de partición del sistema será

$$Z_N(\beta) = [Z_1(\beta)]^N = (\beta \hbar \omega)^{-N}. \quad (3.63)$$

En el cálculo, se ha supuesto que los osciladores son distinguibles (esto no es el caso con fotones y fonones).

Cabe mencionar que la función de partición es adimensional. Esto se observa claramente en las expresiones de Z_1 o Z_N . En efecto,

$$Z_1 = \frac{k_B T}{\hbar \omega} \quad (3.64)$$

De esta expresión, interpretamos también la función de partición como una medida de la cantidad de modos excitados del oscilador a una temperatura T .

Calcularemos para este sistema la energía promedio y fluctuaciones de energía.

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = N k_B T \quad (3.65)$$

Por otro lado

$$(\Delta E)^2 = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = N (k_B T)^2, \quad (3.66)$$

de modo que la razón entre las fluctuaciones de energía y la energía promedio del sistema es

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{k_B T}{\sqrt{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (3.67)$$

3.6. Derivación general de la función de partición

Anteriormente, discutimos que un sistema en equilibrio termodinámico toma la configuración de máxima entropía (2da ley de la termodinámica). Dicho de otra manera, el equilibrio termodinámico se caracteriza por aquel macroestado que tiene asociado un mayor número de microestados. El problema de encontrar la función de partición de un sistema puede tratarse como un problema de optimización de la entropía, teniendo en cuenta restricciones adicionales a las que está sujeto el sistema en estudio. En el ensemble canónico, un sistema está sujeto a las siguientes restricciones:

1. Las probabilidades están normalizadas a la unidad:

$$\sum_i p_i = 1 \quad (3.68)$$

2. La energía promedio del sistema está fija:

$$\langle E \rangle = \sum_i p_i E_i \equiv U \quad (3.69)$$

Recurrimos al método de multiplicadores de Lagrange para optimizar la entropía. Sea \mathcal{L} la función

$$\mathcal{L} = S - \lambda_1 \left(\sum_i p_i - 1 \right) + \lambda_2 \left(\sum_i p_i E_i - U \right). \quad (3.70)$$

donde λ_i son multiplicadores de Lagrange. Variando esta función con respecto a una de las probabilidades p_j , se se obtiene

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_j} = -k_B \ln p_j - k_B - \lambda_1 - \lambda_2 E_j = 0 \quad (3.71)$$

Despejando para p_j

$$\begin{aligned} p_j &= \exp \left(\frac{-k_B - \lambda_1 - \lambda_2 E_j}{k_B} \right) \\ &= \frac{e^{-\lambda_2 E_j / k_B}}{e^{(1+\lambda_1/k_B)}} \end{aligned} \quad (3.72)$$

Comparando este resultado con la distribución de Boltzmann, identificamos a la función de partición Z

$$Z = e^{(1+\lambda_1/k_B)} \quad (3.73)$$

La expresión para λ_1 se obtiene al sustituir ese resultado en la primera restricción

$$1 = \sum_i p_i = \frac{\sum_i e^{-\lambda_2 E_i / k_B}}{e^{(1+\lambda_1/k_B)}} \quad (3.74)$$

de modo que

$$\lambda_1 = k_B \left[\ln \left(\sum_i \exp(-\lambda_2 E_i / k_B) \right) - 1 \right] \quad (3.75)$$

y

$$Z = \sum_i \exp(-\lambda_2 E_i / k_B) \quad (3.76)$$

En términos de Z , la entropía se escribe como

$$S = -\lambda_2 U + k_B \ln Z. \quad (3.77)$$

La expresión para λ_2 se obtiene al usar la definición de temperatura a partir de la entropía. Notemos que

$$\frac{\partial S}{\partial U} = -\lambda_2 \equiv \frac{1}{T}. \quad (3.78)$$

3.7. Modelo de paramagnetismo

Estudiemos un sistema de N dipólos magnéticos, cada uno con momento magnético μ . En presencia de un campo magnético externo \mathbf{B} , los dipólos experimentan un torque que los fuerza a alinearse en dirección del campo.

La agitación térmica ofrece resistencia a esta tendencia y, en equilibrio, el resultado de esta doble dinámica es provocar una *magnetización* parcial. La situación límite, $T \rightarrow 0$ corresponde a una orientación completa de todos los dipólos, independientemente de la magnitud del campo aplicado. Por otro lado, cuando $T \rightarrow \infty$, los momentos dipolares tienen una orientación completamente al azar, lo cual significa una magnetización promedio nula del sistema. A temperaturas intermedias, el estado es regulado por el parámetro $\mu N/k_B T$.

Se puede plantear un modelo de paramagnetismo, considerando en primera aproximación, N dipólos idénticos, mutuamente no interactuantes. La única energía que es necesario tomar en consideración es el potencial de los dipólos en presencia del campo magnético externo \mathbf{B} :

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^N E_i \\ &= - \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot \mathbf{B} = -\mu B \sum_{i=1}^N \cos \theta_i. \end{aligned} \quad (3.79)$$

La función de partición del sistema está dada por

$$Z_N(\beta) = [Z_1(\beta)]^N, \quad (3.80)$$

donde

$$Z_1(\beta) = \sum_{\theta} \exp(\beta \mu B \cos \theta). \quad (3.81)$$

El momento magnético promedio estará en la dirección del campo \mathbf{B} . Su magnitud es

$$\begin{aligned} M_Z &= N \langle \mu \cos \theta \rangle \\ &= N \frac{\sum_{\theta} \mu \cos \theta e^{\beta \mu B \cos \theta}}{\sum_{\theta} e^{\beta \mu B \cos \theta}} \\ &= \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1(\beta). \end{aligned} \quad (3.82)$$

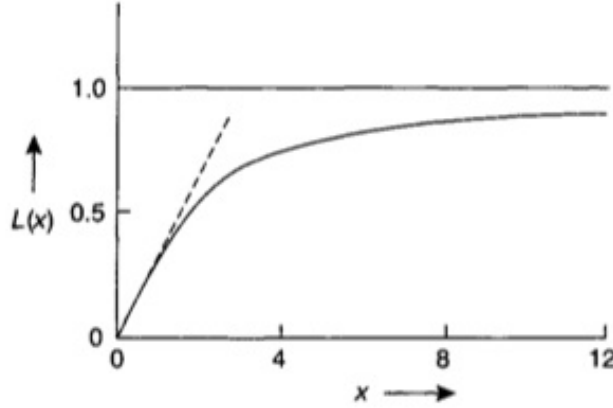


Figura 3.4: La función de Langevin

De manera que, para determinar el grado de magnetización en el sistema, todo lo que hay que hacer es evaluar la función de partición para el dipolo simple.

Presentaremos primero el cálculo clásico, usando como elemento de ángulo sólido a $\sin\theta d\theta d\phi$. La función de partición se escribe entonces como

$$Z_1(\beta) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\beta\mu B \cos\theta} \sin\theta d\theta d\phi = \frac{4\pi \sinh(\beta\mu B)}{\beta\mu B}. \quad (3.83)$$

Al tomar el logaritmo y derivar con respecto de B , obtenemos

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_z &\equiv \frac{M_z}{N} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1(\beta) \\ &= \mu \left[\coth(\beta\mu B) - \frac{1}{\beta\mu B} \right] = \mu L(\beta\mu B), \end{aligned} \quad (3.84)$$

donde $L(x)$ es la llamada *función de Langevin*

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x}. \quad (3.85)$$

La cantidad $\beta\mu B$ está asociada con la intensidad de la energía potencial μB con respecto a la energía cinética $k_B T$.

Denotando N_0 a la cantidad de dipolos por unidad de volumen en el sistema, la magnetización, es decir, el momento magnético medio por unidad

de volumen está dado por

$$(M_z)_0 = N_0 \bar{\mu}_z = N_0 \mu L(x), \quad \text{con } x = \beta \mu B. \quad (3.86)$$

En el caso de campos magnéticos demasiado fuertes, tales que $x \gg 1$, la función $L(x)$ es casi igual a 1. El sistema adquiere el estado de saturación magnética:

$$\bar{\mu}_z \simeq \mu, \quad (M_z)_0 \simeq N_0 \mu. \quad (3.87)$$

En el caso de temperaturas tan altas que $x \ll 1$, la función de Langevin $L(x)$ puede escribirse como

$$L(x) \simeq \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \cdots \quad (3.88)$$

En la aproximación más baja, tenemos

$$(M_z)_0 \simeq \frac{N_0 \mu^2}{3k_B T} B. \quad (3.89)$$

En este límite, la susceptibilidad magnética del sistema está dada por

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\partial (M_z)_0}{\partial B} \simeq \frac{N_0 \mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (3.90)$$

Este comportamiento es conocido como la *ley de Curie* del paramagnetismo. A la constante de proporcionalidad C se le denomina la *constante de Curie*.

Resolvamos ahora el problema del paramagnetismo tomando en cuenta efectos cuánticos. La gran diferencia con relación al abordaje clásico es que el momento dipolar magnético μ y su componente μ_z en la dirección del campo aplicado, no pueden tener valores arbitrarios.

De forma muy general, hay una relación directa entre el momento magnético μ de un dipolo y su momento angular

$$\mu = \left(g \frac{e}{2mc} \right) \mathbf{L} \quad (3.91)$$

donde $L^2 = l(l+1)\hbar^2$, $l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ o $0, 1, 2$. La cantidad $ge/2mc$ se refiere a la razón giromagnética del dipolo, g es el factor de Landé. La siguiente tabla resume los valores de g en distintos casos:

Podemos escribir entonces

$$\mu^2 = g^2 \mu_B^2 j(j+1) \quad (3.92)$$

| | |
|---|--|
| $g=2$ | Momento angular es debido sólo al espín de electrones |
| $g=1$ | Momento angular es debido sólo al movimiento orbital |
| $g = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}$ | combinación de momentos angulares, s y l son los números cuánticos de espín y momento angular, respectivamente |

Cuadro 3.1: Factores de Landé

donde $\mu_B (= e\hbar/2mc)$ es el magnetón de Bohr. La componente μ_z del momento magnético en dirección del campo aplicado está dada por

$$\mu_z = g\mu_B m, \quad \text{con } m = -j, -j+1, \dots, j-1, j. \quad (3.93)$$

El número de orientaciones permitidas para un dado valor de j es $2j+1$. Al definir la función de partición deben tomarse en cuenta cada uno de estos $2j+1$ estados. Explicitamente, para el caso del dipólo simple, la función de partición es

$$Z_1(\beta) = \sum_{m=-j}^j \exp(\beta g\mu_B m B), \quad (3.94)$$

o, introduciendo el paámetro $x = \beta(g\mu_B j)B$, la función de partición se escribe como

$$\begin{aligned} Z_1(\beta) &= \sum_{m=-j}^j e^{mx/j} = \frac{e^{-x} (e^{(2j+1)x/j} - 1)}{e^{x/j} - 1} \\ &= \frac{e^{(2j+1)x/2j} - e^{-(2j+1)x/2j}}{e^{x/2j} - e^{-x/2j}} \\ &= \sinh \left[\left(1 + \frac{1}{2j} \right) x \right] / \sinh \left(\frac{x}{2j} \right). \end{aligned} \quad (3.95)$$

Utilizando las expresiones del caso clásico, derivamos el momento magnético promedio del sistema

$$\begin{aligned} M_z = N\bar{\mu}_z &= \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1(\beta) \\ &= N(g\mu_B j) \left[\left(1 + \frac{1}{2j} \right) \coth \left(1 + \frac{1}{2j} \right) x - \frac{1}{2j} \coth \left(\frac{x}{2j} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.96)$$

Resulta conveniente expresar el momento magnético promedio del sistema en función de la *función de Brillouin* (de orden j), definida como

$$B_j(x) = \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \coth\left(1 + \frac{1}{2j}\right)x - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{x}{2j}\right) \quad (3.97)$$

La figura (3.5) muestra la función de Brillouin $B_j(x)$ para algunos valores del número cuántico j .

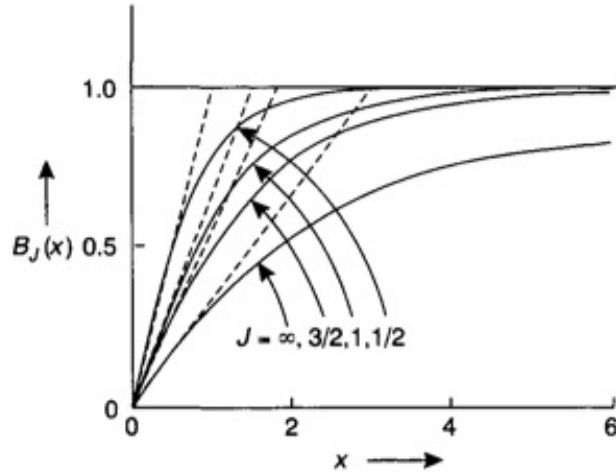


Figura 3.5: La función de Brillouin

En el régimen de campos intensos y bajas temperaturas, $x \gg 1$, la función $B_j(x) \simeq 1$, para todo valor de j . Esto corresponde a un estado de saturación magnética. En el régimen de altas temperaturas y campos débiles, $x \ll 1$, la función B_j se puede escribir a orden lineal en x como

$$B_j = \frac{1}{3}(1 + 1/j)x + \dots, \quad (3.98)$$

de tal manera que el momento magnético promedio del sistema está dado por

$$\bar{\mu}_z \simeq \frac{(g\mu_B j)^2}{3k_B T} \left(1 + \frac{1}{j}\right) B = \frac{g^2 \mu_B^2 j(j+1)}{3k_B T} B \quad (3.99)$$

Al calcular la susceptibilidad, de nuevo se cumple el comportamiento de la ley de Curie, como $\chi \equiv 1/T$, sin embargo, la constante de Curie cambia a

$$C_j = \frac{N_0 g^2 \mu_B^2 j(j+1)}{3k} = \frac{N_0 \mu^2}{3k} \quad (3.100)$$

Consideremos el caso particular $j = 1/2$, que permite únicamente dos orientaciones o estados por espín. Con $g = 2$, el momento magnético promedio es

$$\bar{\mu}_B B_{1/2}(x) = \mu_B \tanh x. \quad (3.101)$$

Para $x \gg 1$, el momento magnético promedio es cercano a μ_B . En el otro extremo, Para $x \ll 1$, $\mu_z \simeq \mu_B x$. La constante de Curie es, en este caso,

$$C_{1/2} = \frac{N_0 \mu_B^2}{k} \quad (3.102)$$

Capítulo 4

Mecánica Estadística en sistemas cuánticos

Con el objetivo de abordar la descripción de sistemas mecanico-cuánticos, presentaremos las bases de la mecánica estadística aplicada a dichos sistemas en el lenguaje de ensembles. Al considerar los efectos cuánticos, incluiremos el lenguaje de operadores y vectores de estado, o bien, funciones de onda. Hay cambios significativos en las descripciones cuánticas. En particular, cuando estudiamos el comportamiento de sistemas no interactuantes, como el gas ideal, los cálculos muestran que el comportamiento del sistema se aleja notoriamente del comportamiento clásico. Y cuando se incluyen interacciones, el patrón es aún más complejo. Haremos, inicialmente, un pequeño repaso de mecánica cuántica.

Estados cuánticos. A todo sistema físico se le asocia un espacio de Hilbert \mathcal{H} , donde los elementos, denotados por $|\phi\rangle$ representan los estados del sistema. El espacio \mathcal{H} es generado por una base ortonormal $\{|U_n\rangle\}$, que satisface las relaciones de ortonormalidad,

$$\langle u_n | u_m \rangle = \delta_{nm}, \quad (4.1)$$

y de completitud

$$\sum_n |u_n\rangle \langle u_n| = I. \quad (4.2)$$

La descomposición de estados sobre la esta base es

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_n \langle u_n | \psi \rangle |u_n\rangle \\ &= \sum_n c_n |u_n\rangle \end{aligned} \quad (4.3)$$

Si \hat{A} es un observable, con elementos de matriz

$$\langle u_n | A | u_m \rangle = A_{nm}, \quad (4.4)$$

el valor medio de A en el instante t es

$$\begin{aligned} \langle A \rangle(t) &= \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle \\ &= \sum_{n,m} c_n^*(t) c_m(t) A_{nm} \end{aligned} \quad (4.5)$$

La evolución temporal del estado $|\psi\rangle$ es gobernada por la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle \quad (4.6)$$

cuya solución formal está dada por

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle, \quad (4.7)$$

donde \hat{U} es el operador evolución temporal que satisface también la ecuación de Schrödinger.

Los coeficientes $c_n(t)$ aparecen en los valores medios a través de expresiones cuadráticas del tipo

$$c_n^*(t) c_p(t). \quad (4.8)$$

Estos son los elementos de matriz del operador $|\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|$.

En efecto, proyectando en los vectores base,

$$\langle u_n | \psi(t) \rangle \langle \psi(t) | u_m \rangle = c_m^*(t) c_n(t). \quad (4.9)$$

De acuerdo con esto, es natural introducir el operador $\hat{\rho}(t)$ definido como

$$\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|. \quad (4.10)$$

$\hat{\rho}$ se conoce como Operador Densidad; está representado en la base $\{|u_n\rangle\}$ por una matriz cuyos elementos son

$$\rho_{nm} = \langle u_n | \rho(t) | u_m \rangle = c_m^*(t) c_n(t) \quad (4.11)$$

Al especificar $\hat{\rho}(t)$ se está caracterizando el estado cuántico de un sistema. Toda la información sobre el macro estado está contenida en este operador. Esto es, permite obtener **todas** las predicciones físicas que pueden ser calculadas sobre el estado $|\psi(t)\rangle$. La suma de los elementos diagonales de la matriz densidad es

$$\sum_n |c_n(t)|^2 = \sum_n \rho_{nn}(t) = \text{Tr} \hat{\rho}(t) = 1. \quad (4.12)$$

Adicionalmente, el valor esperado de un observable puede expresarse a través del operador densidad

$$\begin{aligned} \langle A \rangle(t) &= \sum_{n,m} c_n^*(t) c_m(t) A_{nm} \\ &= \sum_{n,m} \langle u_m | \rho(t) | u_n \rangle \langle u_n | A | u_m \rangle \\ &= \sum_m \langle u_m | \rho(t) A | u_m \rangle \\ &= \text{Tr}[\hat{\rho}(t) A]. \end{aligned} \quad (4.13)$$

La evolución temporal del operador densidad puede deducirse de la ecuación de Schrödinger

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} &= \left(\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \right) \langle \psi(t)| + |\psi(t)\rangle \left(\frac{d}{dt} \langle \psi(t)| \right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} H(t) |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| + \frac{1}{-i\hbar} |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| H(t) \\ &= \frac{1}{i\hbar} [H(t), \hat{\rho}(t)] \end{aligned} \quad (4.14)$$

Por otra parte, la probabilidad de encontrar el sistema en un estado con autovalor a_n es

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(a_n) &= \langle \psi(t) | P_n | \psi(t) \rangle \\ &= \text{Tr}(P_n \hat{\rho}(t)) \end{aligned} \quad (4.15)$$

donde P_n es el proyector en el subespacio generado por $|u_n\rangle$.

4.1. Teoría mecanico-cuántica de ensembles

El estado macroscópico de un sistema está representado por un ket que no describe un único microestado (también llamado estado puro), sino un ensemble estadísticos de estados preparados en las mismas condiciones. Un macroestado surge entonces como el ensemble de microestados posibles $|\phi_i(t)\rangle$ con una probabilidad de ocurrencia P_i . Dicho de otra forma, P_i es la probabilidad que el sistema sea descrito por el ket $|\phi_i(t)\rangle$. Naturalmente,

$$\sum_i P_i = 1. \quad (4.16)$$

Hay entonces dos tipos de probabilidades a tener en cuenta. Una es la probabilidad cuántica asociada a un microestado, y la otra es la probabilidad estadística asociada a la mezcla de microestados.

Para explicar con mayor detalle, refirámonos a los estados de un sistema proyectados sobre la base de autoestados de posición. Trabajaremos entonces con funciones de onda. Consideremos un *ensemble* de N sistemas idénticos, donde $N \gg 1$. Estos sistemas están caracterizados por un hamiltoniano común \hat{H} . A cualquier instante de tiempo t , el estado físico del k -ésimo sistema en el ensemble queda determinado por la función de onda $\psi^k(r_i, t)$, donde r_i designa las coordenadas de posición relevantes del sistema. k es el índice de uno de los N sistemas del ensemble estadístico.

La variación temporal de $\psi^k(t)$ está dada por la ec. de Schrödinger

$$\hat{H}\psi^k = i\hbar \frac{\partial \psi^k}{\partial t}. \quad (4.17)$$

Al introducir un conjunto completo de funciones ortonormales ϕ_n ,

$$\psi^k(t) = \sum_n a_n^k(t) \phi_n, \quad (4.18)$$

donde los coeficientes a_n^k están dados por

$$a_n^k(t) = (\phi_n, \psi^k(t)) = \int \phi_n^* \psi^k(t) d\tau, \quad (4.19)$$

donde $d\tau$ es el elemento de volumen del espacio de coordenadas. La condición de ortonormalidad se escribe

$$\int \phi_n^* \phi_m d\tau = \delta_{nm}. \quad (4.20)$$

La variación temporal los coeficientes de fourier del desarrollo está dada por

$$\begin{aligned}
 i\hbar\dot{a}_n^k(t) &= i\hbar \int \phi_n^* \dot{\psi}^k(t) d\tau \\
 &= \int \phi_n^* \hat{H} \psi^k(t) d\tau \\
 &= \int \phi_n^* \hat{H} \left\{ \sum a_m^k \phi_m \right\} d\tau \\
 &= \sum_m \int a_m^k(t) \phi_n^* \hat{H} \phi_m d\tau \\
 &= \sum_m H_{nm} a_m^k(t)
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

donde,

$$H_{nm} = \int \phi_n^* \hat{H} \phi_m d\tau \tag{4.22}$$

El significado físico de $a_n^k(t)$, es la amplitud de probabilidad de que el k -ésimo sistema esté en el estado ϕ_n . Para todo valor de k , es decir para todo sistema del ensemble, se debe cumplir la condición de normalización de probabilidad

$$\sum_n |a_n^k(t)|^2 = 1. \tag{4.23}$$

Introducimos ahora el operador de densidad $\hat{\rho}(t)$ para el ensemble estadístico, definido por los elementos de matriz

$$\rho_{mn}(t) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N a_m^k (a_n^k)^*. \tag{4.24}$$

Nótese que, comparando esta expresión con el operador densidad de un sistema puro, el operador de un ensemble estadístico es el promedio de operadores densidad de sistemas puros o microestados. $\rho_{mn}(t)$ es el promedio de la cantidad $a_m(t)a_n^*(t)$, y cumple además con

$$\sum_n \rho_{nn} = 1. \tag{4.25}$$

El elemento de matriz ρ_{nn} representa la probabilidad de que un sistema elegido al azar en el instante t sea encontrado en el estado ϕ_n .

Tal como hemos mencionado anteriormente, hay un doble proceso de promedio, a saber, el promedio estadístico en el ensemble, y el promedio probabilístico de estados.

El operador densidad obedece la siguiente ecuación de evolución

$$i\hbar\dot{\rho} = [\hat{H}, \rho]. \quad (4.26)$$

En efecto, si calculamos la variación temporal de los elementos de matriz, obtenemos

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\rho}_{mn}(t) &= \frac{1}{N} \sum_k \left[i\hbar(\dot{a}_m^k (a_n^k)^* + a_m^k (\dot{a}_n^k)^*) \right] \\ &= \frac{1}{N} \sum_k \left[i\hbar \left\{ \sum_l H_{ml} a_l^k \right\} (a_n^k)^* + -a_m^k \left\{ \sum_l H_{nl}^* (a_l^k)^* \right\} \right] \\ &= \sum_l \{ H_{ml} \rho_{ln} - \rho_{ml} H_{ln} \} \\ &= [\hat{H}, \rho]_{mn} \end{aligned} \quad (4.27)$$

En la demostración hemos usado el hecho que el operador Hamiltoniano es hermítico, esto es

$$H_{nl}^* = H_{ln} \quad (4.28)$$

4.2. Valor esperado de una cantidad física

Determinemos el valor esperado de una cantidad física G . Su operador asociado es \hat{G} . Utilizando el doble promedio estadístico y cuántico

$$\langle G \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \int (\psi^k)^* \hat{G} \psi^k d\tau. \quad (4.29)$$

En términos de los coeficientes de fourier, esta integral se escribe como

$$\begin{aligned} \langle G \rangle &= \frac{1}{N} \sum_k \sum_{m,n} \int (a_n^k)^* a_m^k \phi_n^* \hat{G} \phi_m d\tau \\ &= \frac{1}{N} \sum_k \sum_{m,n} (a_n^k)^* a_m^k \int \phi_n^* \hat{G} \phi_m d\tau \\ &= \frac{1}{N} \sum_k \left[\sum_{m,n} (a_n^k)^* a_m^k G_{nm} \right], \end{aligned} \quad (4.30)$$

con

$$G_{nm} = \int \phi_n^* \hat{G} \phi_m d\tau. \quad (4.31)$$

Esta expresión se puede reescribir usando la definición de matriz densidad

$$\langle G \rangle = \sum_{n,m} \rho_{mn} G_{nm} = \sum_m (\hat{\rho} \hat{G})_{mm} = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{G}). \quad (4.32)$$

En el caso en que el conjunto ψ^k no está normalizado, el valor esperado es

$$\langle G \rangle = \frac{\text{Tr}(\hat{\rho} \hat{G})}{\text{Tr} \hat{\rho}} \quad (4.33)$$

4.3. Estados puros y mezcla estadística

Los vectores de estado $|\psi\rangle$ en el espacio de Hilbert describen estados puros o microestados. Un estado puro tiene un carácter probabilístico de origen cuántico. Cuando los estados puros son bloques para construir un macroestado se les llama también microestados. Son descripciones idealizadas que no pueden caracterizar mezclas estadísticas que definimos como superposiciones incoherentes de estados. Entonces, a diferencia de los estados puros, que consisten en superposiciones coherentes de estados base (ocurren todos ellos al mismo tiempo), en una mezcla estadística puede ocurrir ya sea un estado u otro, pero no dos o más al mismo tiempo.

Considérese un ensemble, de objetos en los estados $\{|\psi_i\rangle\}$. Si todos los objetos estuvieran en el mismo estado, el ensemble sería representado por un estado puro.

El estado puro es una superposición de autoestados de un operador hermitico

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle. \quad (4.34)$$

donde $\hat{A}|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle$.

El conjunto $\{|u_n\rangle\}$ es un conjunto completo ortonormal de autoestados del operador \hat{A} . El valor esperado de un observable \hat{A} para un estado puro es

$$\begin{aligned} \langle \hat{X} \rangle_\psi &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle u_n | \hat{A} | u_m \rangle \\ &= \sum_n |c_n|^2 a_n \end{aligned} \quad (4.35)$$

El estado puro se caracteriza por una matriz densidad

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (4.36)$$

en términos de la cual el valor esperado del operador \hat{A} se escribe como

$$\langle\hat{A}\rangle = \text{Tr}[\hat{\rho}\hat{A}]. \quad (4.37)$$

En el caso de un sistema macroscópico, con un gran número de componentes, el estado producido no es un estado puro. En general es un estado que no está completamente definido porque ni el estado inicial ni \hat{H} son conocidos de forma exacta, de manera que las imprecisiones introducen una fuente de incertidumbre en la evolución del estado. La falta de información sobre el estado inicial y el desconocimiento del hamiltoniano exacto introducen una fuente de incertidumbre, de origen estadístico. Un sistema macroscópico es conocido como una mezcla estadística. La mezcla estadística queda representada por un estado que describe un ensemble estadístico de posibles microestados $|\psi_i\rangle$ preparados en las mismas condiciones, cada uno con una probabilidad de ocurrencia P_i . Desde luego, se satisface

$$\sum P_i = 1 \quad (4.38)$$

La mezcla estadística se representa entonces como una superposición de microestados, pesada por las probabilidades de ocurrencia P_i . La matriz densidad de la mezcla es el promedio de las matrices densidad de microestados individuales

$$\hat{\rho}_m = \sum_i P_i \hat{\rho}_i = \sum_i P_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad (4.39)$$

El valor esperado del operador \hat{A} es

$$\langle\hat{A}\rangle_m = \text{Tr}[\hat{\rho}_m \hat{A}] \quad (4.40)$$

donde podemos expresar el valor esperado de la mezcla como una suma pesada de valores esperados de sus estados puros constituyentes

$$\langle\hat{A}\rangle_m = \sum_i P_i \langle\psi_i|\hat{A}|\psi_i\rangle \quad (4.41)$$

Las expresiones anteriores son, en efecto, equivalentes, como puede mostrarse

al observar que

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{A} \rangle_m &= \text{Tr} [\hat{\rho}_m \hat{A}] \\
 &= \text{Tr} \left[\sum_i P_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{A} \right] \\
 &= \sum_n \sum_i P_i \langle u_n | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{A} | u_n \rangle \\
 &= \sum_i P_i \langle \psi_i | \hat{A} \sum_n | u_n \rangle \langle u_n | \psi_i \rangle \\
 &= \sum_i P_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle.
 \end{aligned} \tag{4.42}$$

El operador $\hat{\rho}_m$ tiene la propiedad de hermiticidad y positividad $\rho \geq 0$. Satisface también la condición de normalización de la probabilidad $\text{Tr} \hat{\rho} = 1$. Sin embargo, a diferencia de un estado puro, la matriz densidad ρ_m no es idempotente.

$$\rho_m^2 \neq \rho_m. \tag{4.43}$$

La traza $\text{Tr} \rho^2$ es una buena medida de la mezcla de una matriz densidad. Es igual a 1 para estados puros y es estrictamente inferior a 1 para estados mezcla. Calculemos la traza de ρ_m^2 :

$$\begin{aligned}
 \text{Tr} \rho_m^2 &= \sum_n \langle u_n | \sum_i \sum_j P_i P_j |\psi_i\rangle \langle \psi_i | \psi_j \rangle \langle \psi_j | u_n \rangle \\
 &= \sum_{i,j} P_i P_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle \sum_n \langle \psi_j | u_n \rangle \langle u_n | \psi_i \rangle \\
 &= \sum_{i,j} P_i P_j |\langle \psi_i | \psi_j \rangle|^2 \\
 &\leq \sum_{i,j} P_i P_j \|\psi_i\|^2 \|\psi_j\|^2 = \sum_i P_i \sum_j P_j = 1
 \end{aligned} \tag{4.44}$$

De acuerdo con estos resultados, establecemos la siguiente definición. **Definición:** Un estado de un sistema físico se llama un **estado puro** si $\text{Tr}(\rho^2) = 1$. En cualquier otro caso, el estado se llama **estado mezcla** o mezcla estadística.

En una mezcla estadística, hay dos niveles de probabilidad a tener en cuenta: uno cuántico asociado al microestado, y otro estadístico, asociado a la mezcla de microestados. El promedio estadístico de un observable es

$$\begin{aligned}
\langle \hat{A} \rangle_\psi &= \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \sum_i P_i \langle \hat{A} \rangle_{\psi_i} \\
&= \sum_i P_i |c_n^i|^2 \langle u_n | \hat{A} | u_n \rangle
\end{aligned} \tag{4.45}$$

Los elementos de matriz del operador densidad de una mezcla estadística tienen interpretación física. En efecto, observemos que

$$\begin{aligned}
(\rho_m)_{nn} &= \sum_j P_j (\rho_j)_{nn} \\
&= \sum_j P_j \langle u_n | \rho_j \rangle \langle \rho_j | u_n \rangle
\end{aligned} \tag{4.46}$$

$$= \sum_j P_j |c_n^j|^2. \tag{4.47}$$

Esta cantidad es la probabilidad de encontrar al sistema en el estado $|u_n\rangle$. Por otra parte, los elementos fuera de la diagonal, llamados coherencias, son

$$(\rho_m)_{nl} = \sum_j P_j c_n^j (c_l^j)^*. \tag{4.48}$$

Estos elementos son una medida de coherencia entre dos de los estados base. Siempre es posible elegir una base en la que ρ_m es diagonal.

4.3.1. Ejemplos de matriz densidad en sistemas de espín 1/2

$$\begin{aligned}
\rho_1 &= \frac{|+\rangle + |-\rangle}{\sqrt{2}} \frac{\langle +| + \langle -|}{\sqrt{2}}, & \rho_1 &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \\
\rho_2 &= |+\rangle \langle +|, & \rho_2 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\
\rho_3 &= \frac{3}{4} |+\rangle \langle +| + \frac{1}{4} |+\rangle \langle -| + \frac{1}{4} |-\rangle \langle +| + \frac{1}{4} |-\rangle \langle -|, & \rho_3 &= \begin{pmatrix} \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix} \\
\rho_4 &= \frac{3}{4} |+\rangle \langle +| + \frac{1}{4} |-\rangle \langle -|, & \rho_4 &= \begin{pmatrix} \frac{3}{4} & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{4.49}$$

4.4. Entropía Estadística

La entropía estadística se define como

$$S = -k_B \langle \ln \hat{\rho} \rangle \quad (4.50)$$

En mecánica cuántica, podemos usar los resultados de la sección anterior para escribir

$$S = -k_B \text{Tr}[\hat{\rho} \ln \hat{\rho}] = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad (4.51)$$

en donde la última igualdad corresponde a la selección de una base en la que el operador densidad es diagonal, con valores propios P_i . Esta cantidad mide la falta de información sobre el sistema.

4.4.1. Propiedades de la entropía

- positiva definida: $P_\alpha < 1 \rightarrow S > 0$
- mínimo: Si el estado del sistema se conoce con certeza $S = 0$
- máximo: Si los estados son equiprobables $P_\alpha = 1/\Omega$, $S = k_B \ln \Omega$ es el máximo de S

Supongamos que todo lo que sabemos sobre $\{P_\alpha\}$ es que están normalizados

$$\sum_\alpha P_\alpha = 1, \quad (4.52)$$

esto impone una restricción en los valores de P_α .

Ahora busquemos el extremo de la entropía S con respecto de la distribución $\{P_\alpha\}$ sujeto a la restricción

$$\sum_\alpha P_\alpha = 1. \quad (4.53)$$

Usaremos el método general de multiplicadores de Lagrange. Sea una función $f(\{x_k\})$ de k variables, junto con un conjunto de restricciones, $g_j(\{x_k\}) = a_j$. Busquemos los puntos $\{x_k\}$ que extremizan f . El procedimiento de Lagrange consiste en

1. Formar la combinación $(df - \sum \lambda_j dg_j)$ donde los λ_j son multiplicadores de Lagrange. El extremo satisface

$$df = \sum_j \lambda_j dg_j = 0. \quad (4.54)$$

2. Buscar los valores estacionarios con respecto a variaciones arbitrarias de los dx_k . Esto es equivalente a resolver

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} - \sum_j \lambda_j \frac{\partial g_j}{\partial x_i} = 0 \quad (4.55)$$

3. Expresar los parámetros λ_j en función de los a_j , sustituyendo la solución $\{x_k\}$ en las restricciones $g_j(\{x_i\}) = a_j$.

Volviendo al problema, estamos buscando el extremo de

$$S = -k_B \sum_{\alpha} P_{\alpha} \ln P_{\alpha} \quad (4.56)$$

sujeto a $\sum P_{\alpha} = 1$.

Definimos \dots

4.5. Operador densidad en distintos sistemas físicos

Ahora que hemos definido el operador densidad debemos evaluarlo en distintas situaciones físicas, bajo los distintos esquemas estadísticos como el esquema microrcanónico o el canónico. En un sistema en equilibrio tendremos $\partial\rho/\partial t = 0$, de manera que,

$$\text{sistema en equilibrio:} \quad [H, \rho] = 0. \quad (4.57)$$

Un condición suficiente para el equilibrio es que el operador densidad satisfaga $\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H}, \hat{C}_1, \hat{C}_2, \dots)$, con \hat{C}_i cantidades conservadas, es decir observables que conmutan con el hamiltoniano.

Este resultado es muy importante porque indica que $\hat{\rho}$ y \hat{H} son diagonales en la misma base, esto es, los estados para los cuales la matriz densidad es diagonal son autoestados de energía que denotaremos $|n\rangle$, de modo que, para un operador \hat{A} tendremos,

$$\rho = \sum_n p_n |n\rangle\langle n|, \quad \text{y} \quad \langle \hat{A} \rangle = \sum_n p_n \langle n | \hat{A} | n \rangle. \quad (4.58)$$

Ensemble microcanónico: los pesos p_n están dados por

$$p_n = \begin{cases} 1/\Omega & \text{para } \Omega \text{ estados accesibles} \\ 0 & \text{cualquier otro estado} \end{cases} \quad (4.59)$$

Ensemble canónico: los pesos p_n están dados por

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}, \quad (4.60)$$

que puede escribirse como

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr} e^{-\beta \hat{H}}}, \quad (4.61)$$

Considere un Hamiltoniano \hat{H} con espectro discreto acotado por debajo. El operador densidad en la distribución canónica es

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr} e^{-\beta \hat{H}}} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{n=1}^{\infty} |n\rangle \langle n| e^{-\beta E_n}, \end{aligned} \quad (4.62)$$

con

$$\begin{aligned} Z = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta E_n} &= \text{Tr} \left(\sum_{n=1}^{\infty} |n\rangle \langle n| e^{-\beta E_n} \right) \\ &= \text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right). \end{aligned} \quad (4.63)$$

En consecuencia, $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$. El valor esperado de un observable \hat{A} en el ensemble canónico es

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{A} \hat{\rho}). \quad (4.64)$$

En particular, la energía promedio es

$$\begin{aligned} U &= \langle \hat{H} \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \text{Tr} \left(\hat{H} e^{-\beta \hat{H}} \right) \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \end{aligned} \quad (4.65)$$

La entropía se escribe como

$$\begin{aligned} S &= -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \\ &= -k_B \text{Tr} \left\{ \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} (-\beta \hat{H} - \ln Z) \right\} \\ &= \frac{U}{T} + k_B \ln Z \end{aligned} \quad (4.66)$$

4.6. ejemplo: partícula libre en una caja

Consideremos el caso de una partícula, de masa m , en una caja cúbica de lado L . El Hamiltoniano de la partícula está dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 \quad (4.67)$$

Las autofunciones del Hamiltoniano que satisfacen condiciones periódicas en la frontera son

$$\phi(x+L, y, z) = \phi(x, y+L, z) = \phi(x, y, z+L) = \phi(x, y, z) \quad (4.68)$$

están dadas por

$$\phi_n = \frac{1}{L^{3/2}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}). \quad (4.69)$$

Los autovalores correspondientes de E son

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (4.70)$$

donde $k = (k_x, k_y, k_z) = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$. Los números cuánticos n_x, n_y, n_z son enteros y el índice de los estados de energía es n , definido a través de $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$. Evaluaremos ahora la matriz densidad $\hat{\rho}$ en la representación de coordenadas.

En un ensemble canónico, la probabilidad de que un sistema elegido al azar posea una energía E_r es

$$P(E_r) = \frac{\exp(-\beta E_r)}{Z}, \quad Z = \sum_r \exp(-\beta E_r) \quad (4.71)$$

La matriz densidad en la representación de energía es

$$\rho_{mn} = \rho_n \delta_{mn} \quad (4.72)$$

donde $\rho_n = P(E_n)$, con $n = 0, 1, 2, \dots$. Formalmente, podemos representar el operador densidad como

$$\rho = \sum_n |\phi_n\rangle P(E_n) \langle \phi_n|, \quad (4.73)$$

donde $|\phi_n\rangle$ es el vector de estado en la representación de energías cuya función de onda correspondiente es ϕ_n . Verifiquemos que el operador densidad

definido en términos de autoestados de energía tiene los elementos de matriz esperados:

$$\begin{aligned}\rho_{mn} &= \langle \phi_m | \hat{\rho} | \phi_n \rangle \\ &= \sum_k \langle \phi_m | \phi_k \rangle P(E_k) \langle \phi_k | \phi_n \rangle \\ &= \delta_{mn} P(E_n)\end{aligned}\quad (4.74)$$

donde hemos usado el hecho que el conjunto de autofunciones es ortonormal.

Teniendo en cuenta que los vectores $|\phi_k\rangle$ son autovectores del Hamiltoniano, podemos escribir el operador $\hat{\rho}$ como

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &= \sum_k |\phi_k\rangle P(E_k) \langle \phi_k| \\ &= \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \sum_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k|\end{aligned}\quad (4.75)$$

pero, dado que los autovectores forman un conjunto ortonormal completo, $\sum_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k| = 1$, de modo que

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})} \quad (4.76)$$

En la representación de coordenadas, la función de partición canónica se escribe como

$$\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) = \int \langle r | e^{-\beta \hat{H}} | r \rangle d^3 r \quad (4.77)$$

para determinar esta integral, calculemos el elemento de matriz $\langle r | e^{-\beta \hat{H}} | r' \rangle$, proyectando sobre el espacio generado por los autoestados de energía:

$$\begin{aligned}\langle r | e^{-\beta \hat{H}} | r' \rangle &= \sum_n \langle r | e^{-\beta \hat{H}} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | r' \rangle \\ &= \sum_n e^{-\beta E_n} \phi_n(r) \phi_n^*(r')\end{aligned}\quad (4.78)$$

Sustituyendo ahora las expresiones para las autofunciones y autovalores ϕ_n y E_n , correspondientes a una partícula en una caja de lado L , obtenemos

$$\begin{aligned}\langle r | e^{-\beta \hat{H}} | r' \rangle &= \frac{1}{L^3} \sum_k \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m} + i \vec{k} \cdot (r - r') \right] \\ &\sim \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m} + i \vec{k} \cdot (r - r') \right] d^3 k, \quad (4.79)\end{aligned}$$

donde hemos reemplazado una suma sobre valores discretos por una suma continua en el espacio k . Para realizar el conteo de estados hemos dividido sobre el volumen que ocupa un estado en el espacio k .

Realizando la integral se obtiene,

$$\langle r | e^{-\beta \hat{H}} | r' \rangle = \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2\beta\hbar^2} |\vec{r} - \vec{r}'|^2 \right] \quad (4.80)$$

A partir de esta expresión calculamos la función de partición de una partícula confinada en una caja de volumen V :

$$\begin{aligned} \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) &= \int \langle r | e^{-\beta \hat{H}} | r \rangle d^3r \\ &= V \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (4.81)$$

Utilizamos este resultado para escribir los elementos de la matriz densidad en la representación de coordenadas

$$\begin{aligned} \rho_{rr'} &= \langle r | \hat{\rho} | r' \rangle = \frac{1}{V} \exp \left[-\frac{m}{2\beta\hbar^2} |\vec{r} - \vec{r}'|^2 \right] \\ &= \langle r | \hat{\rho} | r' \rangle = \frac{1}{V} \exp \left[-\frac{\pi}{\lambda^2} |\vec{r} - \vec{r}'|^2 \right] \end{aligned} \quad (4.82)$$

donde $\lambda = \sqrt{\hbar^2/2\pi m k_B T}$ se conoce como la *longitud de onda térmica*. La matriz es simétrica entre los estados $|r\rangle$ y $|r'\rangle$. El elemento diagonal $\langle r | \hat{\rho} | r \rangle$ representa la densidad de probabilidad de que una partícula esté en la vecindad de r . Un elemento no diagonal es una medida de la probabilidad de una transición espontánea entre las coordenadas r, r' . Estas transiciones se restringen a regiones espaciales de la escala de la longitud de onda térmica. Para altas temperaturas, las transiciones son despreciables. Pero para bajas temperaturas, la longitud de onda térmica se vuelve grande, con lo cual los efectos cuánticos empiezan a ser dominantes.

El valor esperado del Hamiltoniano es

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \text{Tr}(\hat{H} \hat{\rho}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2mV} \int \nabla^2 \exp \left[-\frac{m}{\beta\hbar^2} |\vec{r} - \vec{r}'|^2 \right] d^3r \\ &= \frac{3}{2} k_B T \end{aligned} \quad (4.83)$$

4.7. Matriz densidad del oscilador armónico

Derivaremos ahora la matriz densidad del oscilador armónico unidimensional en la representación de coordenadas. Recordaremos las expresiones de las autofunciones de energía en la representación de coordenadas:

$$\psi_n = \left(\frac{Mw}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{H_n(x)}{\sqrt{2^n n!}} \exp \left\{ -\frac{1}{2}x^2 \right\} \quad (4.84)$$

donde q es la posición y se ha introducido la variable estándar

$$x = \sqrt{\frac{Mw}{\hbar}} q. \quad (4.85)$$

Los polinomios de Hermite H_n se definen a partir de

$$\begin{aligned} H_n(x) &= (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \\ &= \frac{e^{x^2}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} (-2iu)^n \exp(-u^2 + 2ixu) du \end{aligned} \quad (4.86)$$

Los autovalores de energía correspondientes a las autofunciones ψ_n son

$$E_n = \hbar w \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (4.87)$$

En el esquema canónico, el operador densidad en la representación de energía es diagonal, y es igual a

$$\begin{aligned} \langle m | \hat{\rho} | n \rangle &= \rho_n \delta_{mn} \\ \rho_n &= \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\beta \hbar w \left(n + \frac{1}{2} \right) \right\} \end{aligned} \quad (4.88)$$

con

$$Z(T, V, 1) = \left[2 \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \hbar w \right) \right]^{-1} \quad (4.89)$$

4.8. Máximo de la entropía estadística

En las mezclas estadísticas, la información del sistema se obtiene a partir de datos de naturaleza estadística. Los valores esperados de observables son, por ejemplo, promedios de los valores esperados individuales de cada sistema perteneciente al ensemble. Hemos visto que en el ensemble canónico,

la temperatura de un sistema se fija a través de la interacción con un baño de calor. La energía del sistema está fija sólo en promedio y puede fluctuar libremente alrededor del promedio. En estos casos, el estado del sistema está caracterizado por el conocimiento de valores esperados $\langle \hat{A}_i \rangle$ correspondientes a observables \mathcal{A}_i .

La información accesible, o las condiciones que se imponen al estado de un sistema quedan reflejadas por las restricciones sobre el operador densidad $\hat{\rho}$. En el espacio de Hilbert considerado para describir al sistema, el operador densidad no es arbitrario sino que debe satisfacer la restricción

$$\text{Tr}[\hat{\rho}\hat{A}_i] = \langle \hat{A}_i \rangle. \quad (4.90)$$

Sin embargo, esta restricción no basta para determinar $\hat{\rho}$ completamente. La mejor propuesta para $\hat{\rho}$ está provista por el principio de *Máxima entropía estadística*: entre todos los operadores densidad $\hat{\rho}$ compatibles con la información accesible, se debe representar al sistema por el macroestado con mayor entropía $S(\hat{\rho})$.

De acuerdo con ello, para determinar $\hat{\rho}$, se debe maximizar la entropía estadística respetando las restricciones mínimas

$$\text{Tr}[\hat{\rho}\hat{A}_i] = \langle \hat{A}_i \rangle, \quad \text{Tr}\hat{\rho} = 1 \quad (4.91)$$

Elegimos una base arbitraria $|k\rangle$ del espacio de Hilbert. Usando el método de multiplicadores de Lagrange, para maximizar la entropía respetando las restricciones anteriores se requiere que la siguiente expresión sea estacionaria:

$$-k_B \text{Tr}\hat{\rho} \ln \hat{\rho} - \sum \lambda_i \text{Tr}\hat{\rho}\hat{A}_i - \lambda_0 \text{Tr}\hat{\rho}, \quad (4.92)$$

Redefiniendo los multiplicadores de Lagrange para absorber la constante k_B , el problema consiste en requerir que la siguiente expresión sea estacionaria

$$-\text{Tr}\hat{\rho} \ln \hat{\rho} - \sum \lambda_i \text{Tr}\hat{\rho}\hat{A}_i - \lambda_0 \text{Tr}\hat{\rho}, \quad (4.93)$$

Es decir, frente a la variación $\delta\hat{\rho}$, se requiere:

$$0 = -\text{Tr} \left[\delta\hat{\rho} \left(\ln \hat{\rho} + 1 + \sum_i \lambda_i \hat{A}_i + \lambda_0 \right) \right] \quad (4.94)$$

Al proyectar la ecuación sobre la base del espacio de Hilbert, se obtiene

$$0 = \sum_{k,k'} \langle k | \delta\hat{\rho} | k' \rangle \langle k' | \left(\ln \hat{\rho} + 1 + \sum_i \lambda_i \hat{A}_i + \lambda_0 \right) | k \rangle. \quad (4.95)$$

Todos los elementos de matriz $\langle k|\delta\hat{\rho}|k'\rangle$ pueden variar de forma independiente, lo cual implica que $\langle k'|\left(\ln\hat{\rho} + 1 + \sum_i \lambda_i \hat{A}_i + \lambda_0\right)|k\rangle = 0$ para cualquier k, k' . El operador cuyos elementos de matriz son todos nulos es el operador 0, por lo tanto, $\hat{\rho}$ debe satisfacer

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &= \exp\left[-\left(\sum_i \lambda_i \hat{A}_i + \lambda_0 + 1\right)\right] \\ &= \frac{1}{Z} \exp\left[-\sum_i \lambda_i \hat{A}_i\right]\end{aligned}\quad (4.96)$$

con $Z = \exp(\lambda_0 + 1)$. Al sustituir $\hat{\rho}$ en la restricción de normalización $\text{Tr}\hat{\rho} = 1$, se obtiene la expresión para Z ,

$$Z = \text{Tr}\left[\exp\left(-\sum_i \lambda_i \hat{A}_i\right)\right]\quad (4.97)$$

La distribución $\hat{\rho}$ es la distribución de equilibrio de Boltzmann-Gibbs para ensembles canónicos. Representa la forma general de los operadores densidad en el equilibrio termodinámico para un sistema cuyas observables referidas a los operadores \hat{A}_i están determinadas por promedios.

La función Z es la función de partición del sistema, que permite calcular de manera simple los valores promedio de las observables.

$$\begin{aligned}\langle \hat{A}_i \rangle = \text{Tr}\hat{\rho}\hat{A}_i &= \frac{1}{Z} \text{Tr}\left[\hat{A}_i \exp\left(-\sum_j \lambda_j \hat{A}_j\right)\right] \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \text{Tr}\left[\exp\left(-\sum_j \lambda_j \hat{A}_j\right)\right], \\ &= -\frac{\partial}{\partial \lambda_i} \ln Z\end{aligned}\quad (4.98)$$

donde se ha usado el hecho que el cambio infinitesimal

$$\delta \text{Tr} f(\hat{A}) = \text{Tr}\left[\delta \hat{A} f'(\hat{A})\right]\quad (4.99)$$

La entropía de equilibrio S correspondiente a la distribución de Boltzmann-

Gibbs, se escribe como

$$\begin{aligned} S &= -k_B \text{Tr} \left[\hat{\rho} \ln \left(\frac{1}{Z} \text{Tr} \left[\exp(-\sum_j \lambda_j \hat{A}_j) \right] \right) \right] \\ &= k_B \left(\ln Z + \sum_j \lambda_j \langle \hat{A}_j \rangle \right) \end{aligned} \quad (4.100)$$

De esta expresión se identifica a S/k_B como la transformada de Legendre de $-\ln Z$. Los promedios $\langle \hat{A}_j \rangle$ son los conjugados de $\{\lambda_i\}$.

Al derivar S con respecto de un valor promedio $\langle \hat{A}_m \rangle$, obtenemos

$$\frac{\partial S}{\partial \langle \hat{A}_m \rangle} = k_B \lambda_m \quad (4.101)$$

En el caso del ensemble canónico, el valor de $\hat{\rho}$ queda restringido por $\text{Tr}[\hat{\rho}\hat{H}] = \langle E \rangle$. Observando la última ecuación, identificamos a λ_m con

$$\lambda_E = \frac{1}{k_B T} = \beta \quad (4.102)$$

En el caso del ensemble gran canónico, tenemos la restricción adicional $\text{Tr}[\hat{\rho}\hat{N}] = \langle N \rangle$, con lo cual hay un nuevo multiplicador de lagrange que está relacionado con el potencial químico

$$\frac{\partial S}{\partial \langle \hat{N} \rangle} = k_B \lambda_N, \quad \lambda_N = -\frac{\mu}{k_B T} \quad (4.103)$$

Ejercicio 1: Demostrar que en la representación de coordenadas el operador densidad del oscilador armónico se escribe como

$$\begin{aligned} \langle q' | \hat{\rho} | q \rangle &= \frac{1}{Z} \left(\frac{Mw}{\pi \hbar} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{1}{2} (x^2 + x'^2) \right) \\ &\times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} \exp \{ -\beta \hbar w (n + 1/2) \} H_n(x) H_n(x') \end{aligned} \quad (4.104)$$

Ayuda: Insertar dos veces un conjunto completo de autofunciones de energía:

$$\begin{aligned} \langle q' | \hat{\rho} | q \rangle &= \sum_{n,m} \langle q' | n \rangle \langle n | \hat{\rho} | m \rangle \langle m | q \rangle \\ &= \sum_{n,m} \psi_n(q') \psi_m(q) \langle n | \hat{\rho} | m \rangle \end{aligned} \quad (4.105)$$

Ejercicio 2: Considere un electrón de espín $\hbar\hat{\sigma}/2$ y momento magnético μ_B . En presencia de un campo magnético externo, el hamiltoniano del sistema es

$$\hat{H} = -\mu_B(\hat{\sigma} \cdot \vec{B}) \quad (4.106)$$

- Determine la matriz densidad suponiendo que, al considerar un ensemble, la probabilidad de elegir un sistema con energía determinada es igual al factor de Boltzmann. Trabaje en la base de autoestados del Hamiltoniano.
- Obtenga el valor esperado para σ_z . Trabaje en la base de autoestados del Hamiltoniano.
- Obtenga la entropía de un sistema conformado por N electrones en presencia del campo magnético.

Ejercicio 3: Sea el operador \hat{A} , cuyos autoestados $\{|a_i\rangle\}$ conforman una base ortonormal del espacio de estados. Sea otro operador \hat{B} con una base ortonormal de autoestados $\{|b_i\rangle\}$, tal que $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$. Supondremos que p_1 y p_2 son dos números reales y positivo tales que $p_1 + p_2 = 1$.

- Considere dos sistemas idénticos. El primero se encuentra en el estado dado por el vector $\Psi = \sqrt{p_1}|a_1\rangle + \sqrt{p_2}|a_2\rangle$, y el segundo está descrito por el operador densidad $\hat{D} = |a_1\rangle p_1 \langle a_1| + |a_2\rangle p_2 \langle a_2|$. Encontrar, en ambos sistemas, las probabilidades $P(a_1)$ y $P(a_2)$ de medir los autovalores a_1 y a_2 , respectivamente.
- Escribir el operador densidad \vec{D}' que tenga el mismo contenido físico que el ket $|\Psi\rangle$. Calcular los elementos de la representación matricial de este operador. Escribir las probabilidades $P'(a_1)$ y $P'(a_2)$ en términos de las anteriores.

Ejercicio 4: Considere un sistema con momento angular total igual a 1. Elija una base correspondiente a los tres autovectores de la componente z del momento angular J_z con autovalores $+1, 0, -1$, respectivamente. Dado un ensemble descrito por la matriz densidad

$$\rho = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.107)$$

- Describe ρ un estado puro o una mezcla estadística?

- b) Cuál es el valor esperado de J_z ?
 - c) Cuál es la desviación estándar en la medición de J_z ?
-

Capítulo 5

Gases cuánticos

5.1. Criterio de validez del regimen clásico

Según la mecánica cuántica, una partícula de momentum p tiene asociada una longitud de onda de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m\epsilon}} \quad (5.1)$$

donde ϵ denota la energía cinética traslacional de la partícula. El criterio de validez del régimen clásico se basa en la comparación de la longitud de onda de De Broglie con relación a la distancia promedio de separación entre las partículas del gas. Si la separación promedio d es muy grande comparada con λ , entonces los efectos ondulatorios de interferencia entre las ondas de De Broglie de distintas partículas será insignificante. En tal caso, las partículas obedecen con excelente aproximación a la mecánica newtoniana. Cuando $d \simeq \lambda$, los efectos de interferencia se vuelen importantes. El gas entra entonces en el regimen cuántico.

Podemos estimar la longitud de onda de De Broglie de un gas en equilibrio térmico a temperatura T . La energía cinética promedio del gas es

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (5.2)$$

De modo que la longitud de onda λ es

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}} = \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{1/2} \left(\frac{h^2}{2\pi mk_B T} \right)^{1/2}. \quad (5.3)$$

Por otro lado, la distancia promedio entre partículas puede estimarse a partir de la densidad del gas. En efecto, si suponemos que hay N partículas

en el gas, confinadas en un volumen V , la distancia promedio entre partículas será

$$d = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}. \quad (5.4)$$

La condición de validez del límite clásico se escribe entonces como

$$\lambda^3 \ll d^3, \quad (5.5)$$

o, equivalentemente,

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} \lambda^3 &\ll 1 \\ \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{3/2} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} &\ll 1. \end{aligned} \quad (5.6)$$

El criterio de validez del régimen clásico puede reformularse en términos de la ocupación de estados.

La probabilidad que una partícula se encuentre en un estado específico s de movimiento traslacional es

$$p_s = \frac{1}{Z_1} \exp(-\beta \epsilon_s). \quad (5.7)$$

Si el gas contiene N partículas, el número promedio $\langle n_s \rangle$ de moléculas en el estado traslacional s está dado por

$$\langle n_s \rangle = N p_s. \quad (5.8)$$

Una condición suficiente para el régimen clásico es que los números de ocupación en cada estado sean pequeños, es decir, que muchos de los estados de 1 partícula estén vacíos, algunos contengan una partícula y un número insignificante contengan más de una partícula. De modo que,

$$\langle n_s \rangle \ll 1, \quad \forall s \quad (5.9)$$

Utilizando la expresión de la función de partición de una partícula Z_1

$$Z_1 = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (5.10)$$

el criterio de validez del régimen clásico se escribe como

$$\langle n_s \rangle = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \exp(-\beta \epsilon_s) \ll 1. \quad (5.11)$$

Esta relación se cumple para todo s si

$$\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \ll 1, \quad (5.12)$$

que es equivalente a la condición $\lambda^3 \ll d^3$. Ciertamente, la condición se cumple en el límite $h \rightarrow 0$, que es el límite clásico usado por Maxwell y Boltzmann.

Cuando hicimos la descripción de un gas idea hablamos sobre la indistinguibilidad de las partículas. El tratamiento de partículas indistinguible consistió, hasta ahora, en introducir el factor $1/N!$ en la función de partición

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!}. \quad (5.13)$$

Esta aproximación es válida en el regimen clásico, es decir siempre y cuando se verifique la condición

$$n\lambda_t^3 \ll 1. \quad (5.14)$$

con $n = V/N$. La condición se satisface para todos los gases y líquidos a temperatura ambiente. Por ejemplo, para un gas de O_2 de masa 5×10^{-26} kg y de distancia interatómica típica $d \simeq 40\text{\AA}$ a una temperatura $T = 300\text{K}$, el valor es $n\lambda_t^3 \equiv 7 \times 10^{-8}$.

Pero la condición deja de ser cierta para un gas a temperatura muy baja, y su comportamiento es esencialmente cuántico. El comportamiento cuántico de gases ha sido corroborado experimentalmente desde la última década del siglo XX. En 1995, E. Cornell, W. Ketterle y C. Wieman observaron un efecto puramente cuántico conocido como la condensación de Bose-Einstein en un gas diluido de Rubidio a 100nK . El estudio significó el premio Nobel de 2001. Más tarde, varios científicos, entre ellos, D. Jin, W. Ketterle, J. E. Thomas, observaron un comportamiento cuántico asociado a gases de fermiones, conocido como degeneración de un gas de Fermi.

Hay otros sistemas físicos que han sido objeto de mucho estudio que también requieren descripciones cuánticas. Uno de ellos son los electrones de conducción en un metal de masa muy débil y densidad muy elevada tampoco satisfacen la condición del regimen clásico, incluso a temperatura ordinaria. Por otro lado, el helio líquido ^4He cerca de su punto de ebullición $T \simeq 4,2\text{K}$ tampoco satisface la condición del regimen clásico. Es común llamarlo líquido cuántico.

5.2. Partículas idénticas

Las partículas fijas de misma naturaleza son indistinguibles a través de sus coordenadas. Por otra parte, las partículas de misma naturaleza (idénticas), como protones, electrones en movimiento, susceptibles de colisionar, son indistinguibles ante mediciones.

En Mecánica Clásica, la presencia de partículas idénticas en un sistema no causa ningún inconveniente en la descripción de la evolución de los estados. La razón es que en la descripción clásica de estado, cada partícula se mueve a lo largo de una trayectoria definida, lo cual permite seguirle la huella a cada partícula a lo largo de la evolución del sistema.

Consideremos un sistema de dos partículas. Para describir el estado físico, llamamos $\vec{r}_1(t), \vec{v}_1(t)$ a la posición y velocidad de la partícula 1 en el tiempo t , y $\vec{r}_2(t), \vec{v}_2(t)$, la posición y la velocidad de la partícula 2 en el tiempo t . El estado del sistema queda especificado por la posición y velocidad inicial de cada partícula.

$$\begin{aligned}\vec{r}_1(t_0) &= \vec{r}_{10}, & \vec{r}_2(t_0) &= \vec{r}_{20} \\ \vec{v}_1(t_0) &= \vec{v}_{10}, & \vec{v}_2(t_0) &= \vec{v}_{20}.\end{aligned}\tag{5.15}$$

La evolución del sistema está descrita por

$$\vec{r}_1(t); \quad \vec{r}_2(t)\tag{5.16}$$

El hecho que las dos partículas sean idénticas significa que el sistema permanece invariante si cambian los papeles de las partículas. Esto es, el lagrangiano $L(\vec{r}_1, \vec{v}_1, \vec{r}_2, \vec{v}_2)$ y el hamiltoniano $H(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2)$ permanece invariante ante el intercambio de índices 1 y 2. En tal caso, el tratamiento del sistema puede ser individual: en el instante inicial se puede elegir uno de los estados matemáticos iniciales, e ignorar la existencia del otro. De esta manera, el tratamiento del sistema es como si las 2 partículas fueran de naturaleza distinta.

5.3. Indistinguibilidad en Mecánica Cuántica

La situación es muy distinta en Mecánica Cuántica, desde el hecho que las partículas en esta nueva descripción ya no tienen trayectorias definidas. Se pierde entonces la pista de la evolución de las partículas. Todo lo que podemos decir es que hay cierta probabilidad de encontrar a la partícula en tal lugar, y que existe una probabilidad no nula de detectar la partícula en

una región del espacio en la que la otra partícula también tiene una probabilidad distinta de cero de estar. En Mecánica Cuántica, las funciones de onda de las partículas son susceptibles de colisionar, se traslapan y después de la colisión es imposible saber cuál es cuál. En el ejemplo mostrado en la figura siguiente, hay dos trayectorias que podrían haber ocurrido a partir de la configuración inicial. El vector de estado correspondiente a cada caso es distinto uno del otro. Sin embargo, los dos se refieren al mismo estado físico, porque es imposible imaginar una medición más completa que distinga a las dos partículas. Surge entonces una ambigüedad. Para calcular la probabilidad de detección, debemos usar la trayectoria 1,2, o ambas?

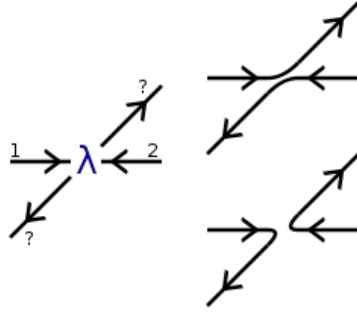


Figura 5.1: Partículas indistinguibles

Cuando hay N partículas indistinguibles, el hamiltoniano del sistema permanece inalterado frente a permutaciones entre dos partículas. Esto significa que si \hat{P} es un operador permutación, el hamiltoniano \hat{H} conmuta con él $[\hat{P}, \hat{H}] = 0$. Los operadores \hat{P} y \hat{H} tienen entonces la misma base de autovectores.

Cualquier permutación de N partículas puede ser descompuesta en productos de intercambios entre 2 partículas. De modo que para caracterizar el operador permutación, es suficiente con estudiar las propiedades del operador que intercambia 2 partículas \hat{P}_{12}

$$\hat{P}_{12}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1). \quad (5.17)$$

El operador \hat{P}_{12} satisface

$$\hat{P}_{12}\hat{P}_{12}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (5.18)$$

de modo que

$$(\hat{P}_{12})^2 = 1, \quad \hat{P}_{12} = \hat{P}_{12}^{-1}, \quad (5.19)$$

Sea $e^{i\alpha}$ el autovalor de \hat{P}_{12} . Este satisface la condición

$$(e^{i\alpha})^2 = 1 \longrightarrow e^{i\alpha} = \pm 1 \quad (5.20)$$

La descripción se divide en 2 casos:

caso 1:

$$e^{i\alpha} = 1 \quad \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (5.21)$$

caso 2:

$$e^{i\alpha} = -1 \quad \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (5.22)$$

el autoestado es antisimétrico ante el intercambio de partículas 1 y 2.

5.4. Degeneración de intercambio para un sistema de 2 partículas

Consideremos un sistema compuesto de 2 partículas idénticas de espín $1/2$. En la discusión tendremos en cuenta únicamente los grados de libertad de espín. Supongamos que la componente z de uno de ellos es $+\hbar/2$, mientras que la del otro es $-\hbar/2$. Describimos matemáticamente el sistema mediante un vector de estado $|\epsilon_1, \epsilon_2\rangle$, con $\epsilon_1, \epsilon_2 = \pm$. La base ortonormal para describir al estado del sistema es

$$\{|+, +\rangle, |+, -\rangle, |-, +\rangle, |-, -\rangle\}. \quad (5.23)$$

Al igual que en el ejemplo de mecánica clásica, hay dos distintos estados matemáticos, a saber,

$$|\epsilon_1 = +, \epsilon_2 = -\rangle, |\epsilon_1 = -, \epsilon_2 = +\rangle \quad (5.24)$$

que pueden asociarse al mismo estado físico. De hecho, estos 2 estados generan un subespacio cuyos vectores normalizados tienen la forma

$$\alpha|+, -\rangle + \beta|-, +\rangle, \quad (5.25)$$

con $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Por el principio de superposición, todos los vectores $\alpha|+, -\rangle + \beta|-, +\rangle$ pueden representar uno de los estados $|\epsilon_1 = +, \epsilon_2 = -\rangle$ o $|\epsilon_1 = -, \epsilon_2 = +\rangle$. A esto se le denomina "degeneración por intercambio".

El problema esencial de esta degeneración radica en que distintos vectores que describen el mismo estado físico, conllevan a predicciones físicas distintas, dependientes del vector elegido.

Necesitamos un ingrediente adicional para remover la indeterminación relacionada con la degeneración de intercambio.

Consideremos de nuevo el operador intercambio entre dos partículas. Los autovalores de \hat{P}_{12} son ± 1 . Si ψ es autovector de \hat{P}_{12} con autovalor $+1$, se le llama, autovector simétrico. Por el contrario, si ψ es autovector de \hat{P}_{12} con autovalor -1 , se le llama, autovector antisimétrico. Denotaremos a los autovectores simétricos y antisimétricos respectivamente como $|\psi_S\rangle$ y $|\psi_A\rangle$.

Hemos visto que el operador de intercambio satisface $\hat{P}_{12} = \hat{P}_{12}^{-1}$. Mostremos ahora que P_{12} es hermítico. Escribamos un elemento de matriz del operador de intercambio en la base elegida anteriormente,

$$\begin{aligned}\langle \epsilon_{a'}, \epsilon_{b'} | \hat{P}_{12} | \epsilon_a, \epsilon_b \rangle &= \langle \epsilon_{a'}, \epsilon_{b'} | \epsilon_b, \epsilon_a \rangle \\ &= \delta_{a'b} \delta_{b'a}.\end{aligned}\quad (5.26)$$

Por otro lado

$$\begin{aligned}\langle \epsilon_{a'}, \epsilon_{b'} | \hat{P}_{12}^\dagger | \epsilon_a, \epsilon_b \rangle &= (\langle \epsilon_a, \epsilon_b | \hat{P}_{12} | \epsilon_{a'}, \epsilon_{b'} \rangle)^* \\ &= (\langle \epsilon_a, \epsilon_b | \epsilon_{b'}, \epsilon_{a'} \rangle)^* \\ &= \delta_{ab'} \delta_{ba'}.\end{aligned}\quad (5.27)$$

Con lo cual

$$\hat{P}_{12} = \hat{P}_{12}^\dagger. \quad (5.28)$$

A partir del operador de intercambio podemos construir proyectores sobre espacios ortogonales que contienen vectores simétricos y antisimétricos, respectivamente.

Considérese a los operadores

$$\begin{aligned}S &= \frac{1}{2}(1 + \hat{P}_{12}) \\ A &= \frac{1}{2}(1 - \hat{P}_{12})\end{aligned}\quad (5.29)$$

Los operadores S y A tienen características de proyectores. En efecto:

$$\begin{aligned}S^2 &= \frac{1}{4}(1 + 2\hat{P}_{12}) = S \\ A^2 &= \frac{1}{4}(1 - 2\hat{P}_{12} + 1) = A\end{aligned}\quad (5.30)$$

Además $S = S^\dagger$ y $A = A^\dagger$. Los operadores S y A son proyectores sobre espacios ortogonales:

$$SA = AS = 0, \quad (5.31)$$

de modo que estos subespacios son suplementarios

$$S + A = 1. \quad (5.32)$$

Si $|\psi\rangle$ es un vector arbitrario, $S|\psi\rangle$ es un vector simétrico y $A|\psi\rangle$ un vector antisimétrico:

$$\hat{P}_{12}S|\psi\rangle = \frac{1}{2}(1 + \hat{P}_{12})|\psi\rangle \quad (5.33)$$

$$= S|\psi\rangle \quad (5.34)$$

$$\hat{P}_{12}A|\psi\rangle = -A|\psi\rangle \quad (5.35)$$

5.5. Estados de N partículas

Cuando un sistema incluye varias partículas idénticas, sólo ciertos vectores en el espacio de estados pueden describir estados físicos. Esta es una consecuencia del hecho que un mero intercambio de las partículas, no conlleva a un nuevo microestado del sistema. En consecuencia, la función de onda debe construirse de tal forma que sea insensible a cualquier intercambio de sus argumentos. Si P es un operador permutación, entonces se debe cumplir que $|\langle\psi|\psi\rangle|^2 = |\langle\psi|P^2|\psi\rangle|^2$. De acuerdo con esta restricción, los estados físicos están descritos por funciones de onda completamente simétricas o completamente antisimétricas con respecto a la permutación de partículas. En la naturaleza existen dos categorías de partículas correspondientes: bosones y fermiones.

Los bosones se describen en términos de estados simétricos mientras que los fermiones se describen mediante estados antisimétricos.

$$\begin{aligned} \text{bosones} &\rightarrow \text{estados simétricos} \\ \text{fermiones} &\rightarrow \text{estados antisimétricos} \end{aligned} \quad (5.36)$$

5.5.1. Definición de estados completamente simétricos o antisimétricos

Sea P_α una permutación arbitraria asociada a un sistema de N partículas. El subíndice α representa una permutación simétrica arbitraria. Un estado completamente simétrico satisface

$$P_\alpha|\psi_S\rangle = |\psi_S\rangle, \quad (5.37)$$

mientras que un estado completamente antisimétrico satisface

$$P_\alpha |\psi_A\rangle = \epsilon_\alpha |\psi_A\rangle \text{ con } \begin{cases} \epsilon_\alpha = 1, & P_\alpha \text{ es permutación par} \\ \epsilon_\alpha = -1, & P_\alpha \text{ es permutación impar} \end{cases} \quad (5.38)$$

El conjunto de vectores completamente simétricos es un subespacio vectorial $\mathcal{H}_S \in \mathcal{H}$. De manera análoga, \mathcal{H}_A , el conjunto de vectores completamente antisimétricos es un subespacio de \mathcal{H} .

Considérese los dos operadores

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} P_{\alpha} \\ A &= \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} P_{\alpha}. \end{aligned} \quad (5.39)$$

Las sumas son realizadas sobre $N!$ permutaciones de los primeros N enteros y $\epsilon_{\alpha} = \pm 1$.

Demostraremos que los operadores S y A son proyectores en \mathcal{H}_S , y \mathcal{H}_A , respectivamente. De ser así, S es un operador simetrizador y A un operador antisimetrizador.

De acuerdo a sus definiciones, S y A son operadores hermíticos

$$S^\dagger = S, \quad A^\dagger = A \quad (5.40)$$

Si P_β es un operador de permutación arbitrario entonces

$$\begin{aligned} P_\beta S &= \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} P_\beta P_{\alpha} \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\gamma} P_{\gamma} = S \end{aligned} \quad (5.41)$$

donde, se ha usado el hecho que $P_\gamma = P_\beta P_\alpha$ es una permutación del grupo de permutaciones.

De la misma manera, se demuestra que

$$S P_\beta = S \quad (5.42)$$

Por otra parte

$$\begin{aligned}
 P_\beta A &= \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} P_{\beta} P_{\alpha} \\
 &= \frac{1}{N!} \sum_{\gamma} (\epsilon_{\beta} \epsilon_{\gamma}) P_{\gamma} \\
 &= \frac{1}{N!} \epsilon_{\beta} \sum_{\gamma} \epsilon_{\gamma} P_{\gamma} \\
 &= \epsilon_{\beta} A
 \end{aligned} \tag{5.43}$$

donde se ha definido $P_{\gamma} \equiv P_{\beta} P_{\alpha}$ y $\epsilon_{\gamma} = \epsilon_{\alpha} \epsilon_{\beta}$.

Dadas las relaciones anteriores

$$\begin{aligned}
 P_{\beta} S|\psi\rangle &= S|\psi\rangle \\
 P_{\beta} A|\psi\rangle &= \epsilon_{\beta} A|\psi\rangle
 \end{aligned} \tag{5.44}$$

de modo que S y A son los operadores simetrizador y antisimetrizador, respectivamente.

5.6. Construcción de vectores físicos

Describiremos ahora las reglas de construcción del vector físico (único) correspondiente al estado físico de un sistema de N partículas. Los pasos para la construcción se enumeran a continuación

1. Numerar las partículas de forma arbitraria y construir el vector $|U\rangle$ correspondiente al estado físico considerado y al número otorgado a las partículas.
2. Aplicar S o A a $|U\rangle$ dependiendo si las partículas son fermiones o bosones.
3. Normalizar el vector obtenido

Consideremos un sistema compuesto por 2 partículas idénticas. Supongamos que una de las partículas del sistema está en el estado caracterizado por $|\psi\rangle$ y la segunda, en el estado caracterizado por $|\chi\rangle$. Los dos kets $|\psi\rangle$ y $|\chi\rangle$ son distintos. Etiquetemos cada estado del sistema de la siguiente manera

$$|U\rangle = |1 : \psi; 2 : \chi\rangle \tag{5.45}$$

Si las partículas son bosones, simetrizamos el estado $|U\rangle$,

$$S|U\rangle = \frac{1}{2}(|1 : \psi; 2 : \chi\rangle + |1 : \chi; 2 : \psi\rangle). \quad (5.46)$$

Si las partículas son fermiones, antisimetrizamos el estado $|U\rangle$,

$$A|U\rangle = \frac{1}{2}(|1 : \psi; 2 : \chi\rangle - |1 : \chi; 2 : \psi\rangle). \quad (5.47)$$

Si suponemos que los estados $|\psi\rangle$ y $|\chi\rangle$ son ortogonales, la constante de normalización tanto para $S|U\rangle$ como para $A|U\rangle$ se obtiene al sustituir el factor $1/2$ por $1/\sqrt{2}$.

El vector ket normalizado es para ambos casos

$$|\psi, \chi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1 : \psi; 2 : \chi\rangle + \epsilon|1 : \chi; 2 : \psi\rangle) \quad (5.48)$$

con $\epsilon = \pm 1$ corresponde a bosones y fermiones, respectivamente.

Supongamos que los dos estados individuales $|\psi\rangle$ y $|\chi\rangle$ son idénticos, entonces

$$|U\rangle = |1 : \psi; 2 : \psi\rangle \quad (5.49)$$

es un vector simétrico. Si las dos partículas son bosones, entonces el estado $|U\rangle = |1 : \psi; 2 : \psi\rangle$ es el estado físico asociado al caso en que los 2 bosones se encuentran en el mismo estado individual.

Si, por otro lado, las 2 partículas son fermiones, antisimetrizamos $|U\rangle$

$$A|U\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1 : \psi; 2 : \psi\rangle - |1 : \psi; 2 : \psi\rangle) = 0 \quad (5.50)$$

En consecuencia, no hay ningún estado en el espacio de Hilbert \mathcal{H}_A que pueda describir la situación física en la que 2 fermiones se encuentran en el mismo estado individual $|\psi\rangle$. Este es el contenido del **Principio de Exclusión de Pauli**.

Consideremos ahora el caso de 3 partículas. El estado físico queda definido al especificar los 3 estados individuales

$$|\psi\rangle, |\chi\rangle, |w\rangle. \quad (5.51)$$

El estado $|U\rangle$ puede definirse como

$$|U\rangle = |1 : \psi; 2 : \chi; 3 : w\rangle. \quad (5.52)$$

Si las tres partículas son bosones, simetrizamos

$$\begin{aligned}
 S|U\rangle &= \frac{1}{3!} \sum_{\alpha} P_{\alpha}|U\rangle \\
 &= \frac{1}{6} (|1 : \psi; 2 : \chi; 3 : w\rangle + |1 : w; 2 : \psi; 3 : \chi\rangle + |1 : \chi; 2 : w; 3 : \psi\rangle \\
 &\quad + |1 : \psi; 2 : w; 3 : \chi\rangle + |1 : \chi; 2 : \psi; 3 : w\rangle + |1 : w; 2 : \chi; 3 : \psi\rangle)
 \end{aligned} \tag{5.53}$$

y luego se normaliza sustituyendo $1/6$ por $1/\sqrt{6}$.

Si 2 de los estados son iguales, entonces $S|U\rangle$ se reduce a

$$|\psi; \psi; w\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|1 : \psi; 2 : \psi; 3 : w\rangle + |1 : \psi; 2 : w; 3 : \psi\rangle + |1 : w; 2 : \psi; 3 : \psi\rangle) \tag{5.54}$$

si 3 de los estados son iguales

$$|U\rangle = |1 : \psi; 2 : \psi; 3 : \psi\rangle \tag{5.55}$$

En el caso de fermiones, necesitamos antisimetrizar el estado $|U\rangle$. La aplicación de A en $|U\rangle$ resulta en

$$A|U\rangle = \frac{1}{3!} \sum \epsilon_{\alpha} P_{\alpha} |1 : \psi; 2 : \chi; 2 : w\rangle \tag{5.56}$$

Los signos de los términos se determinan con la misma regla del determinante de una matriz 3×3 , con lo cual $A|U\rangle$ puede representarse como

$$A|U\rangle = \frac{1}{3!} \begin{vmatrix} |1; \psi\rangle & |1; \chi\rangle & |1; w\rangle \\ |2; \psi\rangle & |2; \chi\rangle & |2; w\rangle \\ |3; \psi\rangle & |3; \chi\rangle & |3; w\rangle \end{vmatrix} \tag{5.57}$$

Esta representación se conoce con el nombre de determinante de Slater. El vector $A|U\rangle$ es cero si dos o más estados individuales $|\psi\rangle, |\chi\rangle, |w\rangle$ coinciden.

En el caso de un sistema con más de 3 partículas idénticas, la situación anterior se generaliza:

- para N bosones idénticos siempre es posible construir un estado físico $S|U\rangle$ a partir de estados individuales.
- para N fermiones, el vector físico $A|U\rangle$ puede ser escrito en la forma de un determinante de Slater.

5.7. Estadísticas cuánticas de gases ideales

Seguimos la discusión sobre gases de N partículas idénticas, no interactuantes o débilmente interactuantes. Hemos llamado a estos gases ideales; representan una idealización en la que la energía potencial de interacción entre las partículas es despreciable comparada con su energía cinética. Los estados de partículas individuales son discretos, caracterizados por energías $\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots \epsilon_r \leq \dots$. En un gas de N partículas, el estado del gas queda especificado por los números de ocupación de cada estado

$$n_1, n_2, \dots, n_r, \dots \quad (5.58)$$

La pregunta necesaria para caracterizar al sistema, es ¿qué valores pueden tomar los números de ocupación n_1, n_2, \dots ?

Los números de ocupación están sujetos a las siguientes restricciones

$$\begin{aligned} n_1 + n_2 + \dots + n_r + \dots &= N \\ n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots + n_r \epsilon_r + \dots &= E \end{aligned} \quad (5.59)$$

De acuerdo a la discusión sobre indistinguibilidad de partículas, los números de ocupación están restringidos a los siguientes valores

$$\begin{aligned} n_k &= 0, 1 && \text{fermiones} \\ n_k &= 0, 1, 2, \dots && \text{bosones} \end{aligned} \quad (5.60)$$

Esto es, en el caso de los bosones no hay ninguna restricción sobre los números de ocupación, mientras que en el caso de los fermiones, el principio de exclusión de Pauli restringe los estados de partículas idénticas. El Principio de Exclusión fue propuesto inicialmente por Pauli (1925) para explicar el espectro atómico observado en la estructura de la tabla periódica.

Las estadísticas de números de ocupación para fermiones y bosones se conocen, respectivamente, como estadísticas de Fermi-Dirac y Bose-Einstein.

Las propiedades físicas de bosones y fermiones tienen diferencias fundamentales. Un resultado conocido en Mecánica Cuántica es el hecho que el espín de partículas elementales, tales como electrón, fotón o protón, tiene un valor definido y que hay una relación entre el espín y la estadística.

Según los estudios experimentales, se conoce que los bosones tienen siempre espín entero, esto es, su momentum angular intrínseco está restringido a los valores

$$0, \hbar, 2\hbar, \dots \quad \text{bosones.} \quad (5.61)$$

En general, en la naturaleza se observan bosones de espín $0\hbar$ o \hbar tales como los fotones o los mediadores Z^0 y W^\pm de la interacción débil, o los gluones de la interacción fuerte.

Por otro lado los fermiones tienen espín semi entero, esto es, su momento angular intrínseco está restringido a los valores

$$\frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \dots \quad \text{fermiones} \quad (5.62)$$

Los constituyentes de la materia, esto es, los electrones, neutrones, protones, quarks son fermiones. Las diferencia entre las estadísticas de fermiones y bosones son el origen de comportamientos y propiedades muy distintas. Las funciones de partición de fermiones y bosones son por lo tanto distintas, cada una de ellas se construye con la estadística correspondiente.

Derivaremos las funciones de partición tanto para bosones como para fermiones teniendo en cuenta las restricciones correspondientes sobre los números de ocupación. De manera general, la función de partición de un gas, en equilibrio térmico a temperatura T , confinado en un volumen V es

$$Z(T, V, N) = \sum_{n_1 n_2 \dots} \exp \left[-\beta \sum_r n_r \epsilon_r \right] \quad (5.63)$$

La sumatoria $\sum_{n_1 n_2 \dots}$ se refiere a la suma sobre todos los conjuntos de números de ocupación que satisfacen las restricciones enunciadas anteriormente. A partir de la función de partición, se obtiene un número de ocupación promedio $\langle n_i \rangle$ del i -ésimo estado de una partícula individual

$$\begin{aligned} \langle n_i \rangle &= -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_i} \right) \\ &= \frac{\sum_{n_1 n_2 \dots} n_i \exp [-\beta \sum_r n_r \epsilon_r]}{\sum_{n_1 n_2 \dots} \exp [-\beta \sum_r n_r \epsilon_r]} \end{aligned} \quad (5.64)$$

La función de partición permite derivar toda la física del sistema. Veremos en las próximas secciones los casos particulares de fotones y partículas materiales. Las restricciones estadísticas para bosones y fermiones conducen a las distribuciones de ocupación conocidas como distribución de Bose-Einstein y distribución de Fermi-Dirac, respectivamente.

5.8. Radiación del cuerpo negro

Nuestra primera aplicación de estadísticas cuánticas se hará a un gas de fotones. La radiación electromagnética, que puede explicarse en términos

de cuantos del campo electromagnético, es un verdadero gas cuántico. Todos los cuerpos emiten radiación electromagnética como consecuencia de su temperatura, sin embargo, en la mayoría de casos esta radiación no está en equilibrio térmico. Un cuerpo negro es un cuerpo idealizado con una cavidad que absorbe fotones y no refleja ninguno. Si consideramos un cuerpo de este tipo cuyas paredes son mantenidas a una temperatura uniforme T , entonces la radiación dentro del cuerpo alcanzará equilibrio térmico. Este estado de radiación tiene propiedades bien definidas. Para estudiar la situación de equilibrio se puede pensar en abrir un pequeño agujero en el cuerpo, que deje escapar la radiación sin perturbar apreciablemente su equilibrio. La radiación emitida tendrá las mismas propiedades que la radiación del cuerpo negro a una temperatura T .

Con el fin de estudiar estas propiedades, trataremos este problema como un gas cuántico que obedece la estadística de Bose-Einstein. Un gas de fotones tiene tres propiedades relevantes para la presente discusión:

1. Los fotones son partículas de espín 1, por lo tanto obedecen a la estadística de Bose-Einstein
2. Los fotones no interactúan entre ellos. Esta propiedad se deriva directamente de la linealidad de las ecuaciones de Maxwell cuyas soluciones pueden obtenerse superponiendo campos electromagnéticos. Dado que los fotones no interactúan entre ellos, el gas puede considerarse como ideal
3. El número de fotones dentro de la cavidad no es constante. Efectivamente, el equilibrio térmico se alcanza mediante un proceso en que los fotones se emiten y absorben en las paredes de la cavidad de manera continua. El número de fotones fluctúa alrededor de un promedio que queda determinado por las condiciones de equilibrio. De acuerdo con esta propiedad, en el caso del estudio sobre la radiación del cuerpo negro, debe relajarse la restricción $\sum_r n_r = N$.

Con estas consideraciones, escribamos la función de partición para el gas de fotones. Ahora, debemos tener en cuenta que N no está fijo, de modo que

$$Z(T, V) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots \exp \left(-\beta \sum_r n_r \epsilon_r \right) \quad (5.65)$$

Notemos que,

$$\begin{aligned} \sum_{n_1} \sum_{n_2} e^{a_1 n_1 + a_2 n_2} &= \left(\sum_{n_1} e^{a_1 n_1} \right) \left(\sum_{n_2} e^{a_2 n_2} \right) \\ &= \prod_{r=1}^2 \left(\sum_{n_r} e^{a_r n_r} \right), \end{aligned} \quad (5.66)$$

de manera que $Z(V, T)$ puede escribirse como

$$Z(T, V) = \prod_{r=1}^{\infty} \left(\sum_{n_r=0}^{\infty} e^{a_r n_r} \right) \quad (5.67)$$

El término entre paréntesis es una serie geométrica cuya suma es

$$\sum_{n_r=0}^{\infty} e^{a_r n_r} = \frac{1}{1 - \exp a_r} \quad (5.68)$$

Dicha serie converge dado que $a_r \equiv -\beta \epsilon_r \leq 0$ y $e^{a_r} < 1$. En el caso de los fotones, el nivel de energía ϵ_r está dado por $\epsilon_r = \hbar w_r$ de manera que $a_r = -\hbar w_r < 0$. Obtenemos finalmente la siguiente expresión para la función de partición

$$Z(T, V) = \prod_{r=1}^{\infty} \frac{1}{1 - \exp(-\beta \epsilon_r)}. \quad (5.69)$$

A partir de la expresión de $Z(T, V)$ determinamos el promedio del número de ocupación de cada estado

$$\begin{aligned} \langle n_i \rangle &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \ln Z \\ &= \frac{1}{\exp(\beta \epsilon_i) - 1} \end{aligned} \quad (5.70)$$

Ahora que tenemos la función de partición para un gas de fotones, quisiéramos entender el color de un cuerpo negro a temperatura T . Esto debe conducir a la conocida ley de distribución de Planck.

5.8.1. Ley de distribución de Planck

Trataremos la radiación del cuerpo negro como un problema de un gas de fotones. Cada fotón del gas de energía ϵ tiene una frecuencia w tal que

$$\epsilon = \hbar w \quad (5.71)$$

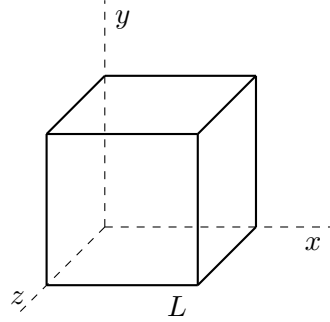


Figura 5.2:

El momentum del fotón será entonces

$$p = \frac{\hbar w}{c} \quad (5.72)$$

Deseamos encontrar la distribución de la densidad de energía del gas de fotones como función de la frecuencia. Para ello es necesario encontrar la densidad de estados cuánticos como función de la energía para una partícula confinada en un volumen V , y unir este resultado con el número promedio de ocupación de cada estado correspondiente a un gas de fotones.

En un sistema cuántico la densidad de estados como función de la energía puede derivarse de la solución de la ecuación de Schrödinger referida a una partícula confinada en una caja. Si consideramos el fotón confinado en un cubo de lado L y volumen $V = L^3$, la función de onda asociada ψ satisface la ecuación de Schrödinger

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + k^2 \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (5.73)$$

sujeta a las condiciones de contorno

$$\psi(\mathbf{r}) = 0, \quad \text{en todas las caras del cubo } (r_i = 0, r_i = L). \quad (5.74)$$

Esta ecuación describe ondas estacionarias con vector de onda \mathbf{k} . En términos de la velocidad de fase v y la frecuencia, ν , de la onda, la magnitud del vector de onda \mathbf{k} es

$$\begin{aligned} k &= \frac{2\pi}{\lambda}, \\ &= 2\pi \frac{\nu}{v}, \\ &= \frac{w}{k}. \end{aligned} \quad (5.75)$$

Las condiciones de contorno implican que

$$k^2 = \frac{\pi^2}{L^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \dots \quad (5.76)$$

De esta manera, las soluciones al problema resultan en

$$\psi = C \sin\left(\frac{n_1\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{n_2\pi}{L}y\right) \sin\left(\frac{n_3\pi}{L}z\right). \quad (5.77)$$

Los $n_i = 0$ producen la solución trivial $\psi = 0$, mientras que los valores negativos producen las mismas soluciones ψ a menos de un cambio de signo de tal manera que basta con considerar valores n_i estrictamente positivos.

Calcularemos ahora la densidad de estados de un fotón confinado dentro del volumen V . Denotaremos el número de estados como \sum_n , que determinaremos tomando el límite continuo en el espacio de vectores de onda \mathbf{k} . En tal caso, el número de estados es equivalente a un octavo del volumen dentro de una esfera de radio k dividido por el volumen que ocupa 1 estado cuántico.

$$\begin{aligned} \sum_n &= \frac{g}{\text{Volumen de 1 estado}} \int d^3k \\ &= g \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk k^2 \end{aligned} \quad (5.78)$$

donde g denota el número de estados de polarización del fotón ($g=2$). Además se ha usado el hecho que 1 estado cuántico ocupa un volumen $(\pi/L)^3$ en el espacio \mathbf{k} .

En términos de la energía de un fotón $E = \hbar kc$, se obtiene

$$\sum_n = g \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty E^2 dE, \quad (5.79)$$

de manera que el número de estados accesibles para un fotón con energía entre E y $E + dE$ es

$$D(E)dE = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} E^2 dE \quad (5.80)$$

Equivalentemente, el número de estados accesibles para un fotón con frecuencia entre w y $w + dw$ es

$$G(w)dw = \frac{V w^2}{\pi^2 c^3} dw, \quad (5.81)$$

donde se ha usado la relación $E = \hbar w$ para transformar variables.

El último paso en la derivación de la distribución de la densidad de energía del gas de fotones consiste en pesar la densidad de estados cuánticos por el número promedio de ocupación de cada estado, dado por (5.70). Combinando esta expresión con la densidad de estados cuánticos (5.81), se obtiene el número de fotones en un rango de frecuencias entre w y $w + dw$

$$\begin{aligned} dN &= G(w) \times \frac{1}{\exp(\beta\epsilon_i) - 1} dw \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{w^2}{\exp(\beta\hbar w) - 1} dw. \end{aligned} \quad (5.82)$$

La densidad de energía, esto es, la energía de la radiación en el mismo rango de frecuencias, por unidad de volumen es entonces

$$\begin{aligned} du \equiv \frac{\hbar w}{V} dN &\equiv u(w, T) dw \\ &= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{w^3}{\exp(\beta\hbar w) - 1} dw. \end{aligned} \quad (5.83)$$

Esta última expresión se conoce como la **ley de radiación de Planck**. Proporciona una completa descripción de la radiación de cuerpo negro, en total acuerdo con las leyes empíricas formuladas en torno a las características de la radiación de cuerpo negro. Una de tales características es la ley de desplazamiento de Wien que establece que el máximo de la distribución de frecuencias de radiación depende de la temperatura. A partir de la ley de Planck se obtiene el máximo de la condición

$$\frac{\partial u(w, T)}{\partial w} = 0, \quad (5.84)$$

la cual conduce a la ecuación trascendente

$$(3 - \beta\hbar w_{max}) \exp(\beta\hbar w_{max}) = 3, \quad (5.85)$$

cuya solución es

$$w_{max} = 2,822 \frac{k_B T}{\hbar}. \quad (5.86)$$

La ecuación anterior fue derivada experimentalmente por Wilhelm Wien en 1893, varios años antes de la derivación teórica de Planck del espectro de radiación del cuerpo negro.

La integral sobre todas las frecuencias de la ley de Planck (5.83) proporciona la densidad de energía total de la radiación de cuerpo negro a una temperatura dada T :

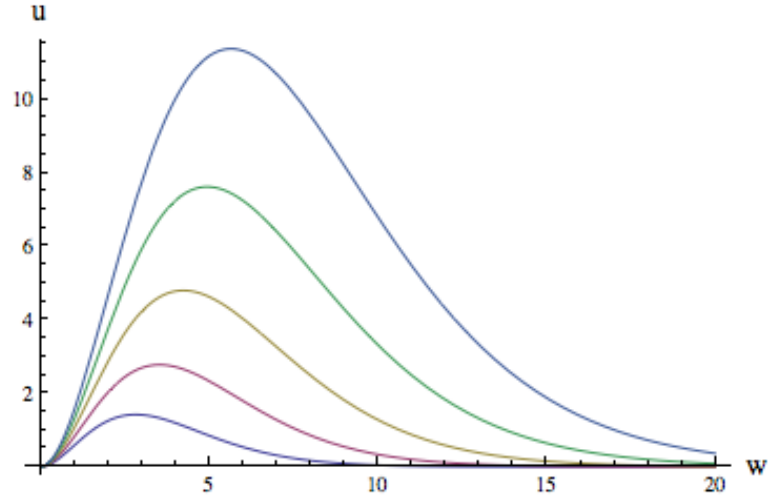


Figura 5.3: Ilustración de la distribución de Planck para distintas temperaturas. El máximo de la distribución se corre hacia frecuencias mayores a medida que la temperatura crece.

$$\begin{aligned}
 u(T) &= \int_0^{\infty} u(w, T) \\
 &= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{w^3}{\exp(\beta \hbar w) - 1} dw
 \end{aligned} \tag{5.87}$$

$$= \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4. \tag{5.88}$$

La expresión anterior fue derivada experimentalmente por Stefan en 1879. De forma independiente, usando métodos termodinámicos, Boltzmann derivó la dependencia T^4 en la densidad de energía total de la radiación de cuerpo negro.

5.9. Distribuciones de Fermi-Dirac y Bose-Einstein

En la sección 5.7 presentamos la función de partición correspondiente a gases cuánticos en general. Ahora evaluaremos la función de partición correspondiente a bosones y fermiones.

El cálculo se facilita al relajar la restricción sobre el número de partículas

en el gas, a saber,

$$\sum_r n_r = N. \quad (5.89)$$

En la presente discusión, el número de partículas no será considerado como constante. El sistema puede intercambiar partículas con el reservorio de temperatura, que a su vez actuará como un reservorio de partículas. De tal manera que tanto la energía como el número de partículas en el gas fluctúa. Sin embargo, tal como hemos visto en el curso, las fluctuaciones se vuelven despreciables en un sistema macroscópico. En este contexto, el sistema queda descrito en términos de la gran función de partición

$$\begin{aligned} Z(T, V, \mu) &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp [\beta(\mu(n_1 + n_2 + \dots) - (n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots))] \\ &= \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{\beta \mu N - \sum_r n_r \epsilon_r}, \end{aligned} \quad (5.90)$$

donde n_i toma los valores de 0 a ∞ en el caso de bosones, y 0, 1 en el caso de fermiones.

La probabilidad de encontrar n_1 partículas del gas en el estado 1 de un sistema de una partícula, n_2 partículas en el estado 2 de un sistema de una partícula, y así siguiendo, está dada por la distribución de Gibbs

$$\begin{aligned} P(n_1, n_2, \dots) &= \frac{1}{Z} \exp [\beta(\mu(n_1 + n_2 + \dots) - (n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots))] \\ &= \frac{1}{Z} e^{\beta(\mu - \epsilon_1)n_1 + \beta(\mu - \epsilon_2)n_2 + \dots} \\ &= \frac{1}{Z} e^{\beta(\mu - \epsilon_1)n_1} e^{\beta(\mu - \epsilon_2)n_2} \dots \end{aligned} \quad (5.91)$$

De manera análoga, podemos escribir

$$\begin{aligned} Z(T, V, \mu) &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \left(e^{\beta(\mu - \epsilon_1)n_1} e^{\beta(\mu - \epsilon_2)n_2} \dots \right) \\ &= \sum_{n_1} e^{\beta(\mu - \epsilon_1)n_1} \sum_{n_2} e^{\beta(\mu - \epsilon_2)n_2} \dots \end{aligned} \quad (5.92)$$

Escribiendo

$$Z = \prod_{i=1}^{\infty} Z_i, \quad \text{con } Z_i = \sum_{n_i} e^{\beta(\mu - \epsilon_i)n_i}, \quad (5.93)$$

la probabilidad de encontrar n_1 partículas en el estado 1, n_2 en el estado 2, y así siguiendo, es

$$P(n_1, n_2, \dots) = \prod_{i=1}^{\infty} P_i(n_i) \quad (5.94)$$

con

$$P_i(n_i) = \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_i)n_i}}{Z_i}, \quad \sum_{n_i} P_i(n_i) = 1. \quad (5.95)$$

Esto significa que $P(n_1, n_2, \dots)$ se factoriza en las probabilidades individuales $P_i(n_i)$, correspondientes a cada estado i . Como consecuencia, la probabilidad de encontrar n_i partículas en un estado particular i , es independiente de los números de ocupación n_j , con $j \neq i$.

Por tal razón, para el cálculo de Z es suficiente con evaluar la función de partición Z_i correspondiente a un sólo estado. De acuerdo con los valores que toman los números de ocupación, tenemos los siguientes resultados.

$$Z_i = \begin{cases} 1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_i)} & \text{fermiones} \\ \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{\beta(\mu - \epsilon_i)n_i} & \text{bosones} \end{cases} \quad (5.96)$$

La función de partición Z_i correspondiente a bosones, converge únicamente si

$$\exp(\beta(\mu - \epsilon_i)) < 1, \quad \text{esto es } \mu < \epsilon_i, \quad (5.97)$$

condición que debe satisfacerse para todo i , lo cual sucederá si se satisface para el estado fundamental $\mu < \epsilon_1$. Si la condición se satisface, la expresión de Z_i para bosones se reduce a

$$Z_i = \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}}. \quad (5.98)$$

Resumiendo, las funciones de partición de fermiones y bosones correspondientes a un sólo estado son, respectivamente,

$$Z_i = \begin{cases} 1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_i)} & \text{fermiones} \\ \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}} & \text{bosones} \end{cases} \quad (5.99)$$

de modo que

$$Z = \begin{cases} \prod_{i=1}^{\infty} (1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}) & \text{fermiones} \\ \prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}} & \text{bosones} \end{cases} \quad (5.100)$$

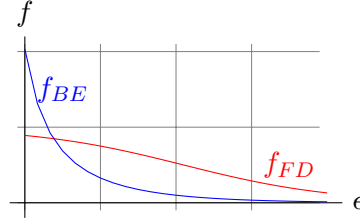


Figura 5.4: Distribuciones de Bose-Einstein (BE) y Fermi-Dirac (FD) en el límite continuo.

Determinemos ahora el número de ocupación promedio $\langle n_i \rangle$ del i -ésimo estado. Usando las probabilidades individuales $P_i(n_i)$ correspondientes a cada estado

$$\langle n_i \rangle = \sum_{n_i} n_i p(n_i) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_i}{\partial \mu}. \quad (5.101)$$

Al sustituir la expresión Z_i para fermiones y bosones, se obtiene

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1} \quad \begin{cases} FD \\ BE \end{cases} \quad (5.102)$$

Estas expresiones son conocidas como **las distribuciones de Fermi-Dirac y Bose-Einstein**, respectivamente. El signo **positivo** corresponde a la distribución de **Fermi-Dirac**, mientras que el signo **negativo** le corresponde a la distribución de **Bose-Einstein**.

Al sumar los números de ocupación promedio sobre todos los estados, se obtiene el número total de partículas en el sistema

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} \langle n_i \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1} \quad \begin{cases} FD \\ BE \end{cases} \quad (5.103)$$

La ecuación anterior relaciona el número promedio de partículas en el gas con el potencial químico μ , para una temperatura T y volumen V dados. El número real de partículas fluctúa, debido al intercambio entre el sistema y el reservorio. Tal como hemos mencionado, estas fluctuaciones son despreciables frente a N cuando el sistema es macroscópico. La expresión para N puede invertirse para determinar el potencial químico de un sistema de N partículas en un volumen V , en equilibrio a una temperatura T .

5.10. límite clásico

En el límite clásico se pierde la separación entre bosones y fermiones. Hemos visto que los números promedios de ocupación por estado para bosones y fermiones son

$$\langle n_r \rangle_{FD/BE} = \frac{1}{e^{\beta(E_r - \mu)} \pm 1} \quad (5.104)$$

Los números promedios de ocupación coinciden, para cualquier estado cuántico si

$$e^{-\beta\mu} \gg 1 \quad (5.105)$$

En tal caso

$$\langle n_r \rangle_{BE} = \langle n_r \rangle_{FD} = e^{-\beta(E_r - \mu)} \quad (5.106)$$

En este límite, la probabilidad de encontrar el estado de $|r\rangle$ ocupado es

$$P(E_r) = \frac{e^{-\beta(E_r - \mu)}}{\sum_r e^{-\beta(E_r - \mu)}} = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (5.107)$$

que coincide con la distribución de Boltzmann para un sistema clásico.

Recordemos que las funciones de partición para bosones y fermiones son, respectivamente,

$$\begin{aligned} Z_{BE} &= \prod_r \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_r - \mu)}} \\ Z_{FD} &= \prod_r (1 + e^{-\beta(E_r - \mu)}) \end{aligned} \quad (5.108)$$

con lo cual, podemos escribir el logaritmo natural de las funciones de partición como

$$\ln Z_{FD/BE} = \pm \sum_r \ln(1 \pm e^{-\beta(E_r - \mu)}) \quad (5.109)$$

En el límite clásico, $x = e^{-\beta(E_r - \mu)} \ll 1$ de modo que podemos desarrollar $\ln Z$ en potencias de x :

$$\begin{aligned} \ln Z_{FD/BE} = \pm \sum_r \ln(1 \pm x) &\simeq \sum_r (\pm)(\pm) \left(x - \frac{x^2}{2} + \dots \right) \\ &= \sum_r x = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu)} = \sum_r \langle n_r \rangle \end{aligned} \quad (5.110)$$

En este límite, podemos ver que la ecuación de estado de gases de fermiones o bosones libres se reduce a la ecuación de estado del gas ideal clásico. Esta ecuación se obtiene a través de la relación entre la energía libre de Helmholtz y las variables termodinámicas P y V :

$$F = -PV \quad (5.111)$$

con la energía libre de Helmholtz dada por $F = -k_B T \ln Z$. De modo que, retomando la expresión para el límite clásico de $\ln Z_{FD/BE}$, obtenemos

$$\ln Z = \sum_r \langle n_r \rangle = N = \frac{PV}{k_B T} \quad (5.112)$$

que es justamente la ecuación de gases ideales clásicos.

La suma de estados cuánticos se vuelve en el límite clásico la función de partición de una partícula del gas. En efecto

$$\sum_r e^{-\beta(E_r - \mu)} = e^{\beta\mu} \sum_r e^{-\beta E_r} = Z_1 e^{\beta\mu} = \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu} \quad (5.113)$$

donde $\lambda_T = \sqrt{h^2/(2\pi m k_B T)}$. De manera que en el límite clásico

$$N = e^{\beta\mu} \sum_r e^{-\beta E_r} = e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda_T^3} \quad (5.114)$$

o bien

$$e^{\beta\mu} = n \lambda_T^3 \quad (5.115)$$

Esta última relación permite ver que la condición de límite clásico $e^{-\beta\mu} \gg 1$ es equivalente a la condición $n \lambda_T^3 \ll 1$ que introducimos unas secciones atrás.

5.11. Límite continuo

En el caso que los estados cuánticos pueden representarse como un continuo, algo que sucede para grandes volúmenes comparados con la longitud de onda térmica de una partícula del gas, sumar sobre los estados cuánticos es equivalente a sumar sobre todos los vectores de onda accesibles en el espacio de fase. Tales vectores de onda corresponden a la descripción de estados cuánticos de bosones o fermiones como ondas planas. Al pasar al

límite continuo, reemplazamos la sumatoria de estados por una integral en el espacio de momentos

$$\begin{aligned}\sum_r &\rightarrow (2s+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k = (2s+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \int 4\pi k^2 dk \\ &= (2s+1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{E} dE\end{aligned}\quad (5.116)$$

Con esta sustitución, los valores promedio del número de partículas y energía del gas se escriben como

$$\langle N \rangle = g_s \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{E}}{e^{\beta(E-\mu)} \pm 1} dE \quad (5.117)$$

$$\langle E \rangle = g_s \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{E^{3/2}}{e^{\beta(E-\mu)} \pm 1} dE \quad (5.118)$$

donde el signo + corresponde a la descripción del gas de fermiones y el – al gas de bosones. De manera análoga, la ecuación de estado se escribe como

$$\begin{aligned}\frac{PV}{k_B T} &= \ln Z \\ &= g_s \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{E} \left[\pm \ln(1 \pm e^{-\beta(E-\mu)}) \right] dE\end{aligned}\quad (5.119)$$

Para simplificar el análisis en la discusión subsiguiente, introduciremos el cambio de variable $x = \beta E$. Con esta variable, escribiremos la densidad de partículas como

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{g_s}{4\pi^2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^{x-\beta\mu} \pm 1} \quad (5.120)$$

o bien,

$$\frac{\langle N \rangle}{V} \lambda_T^3 = g_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^{x-\beta\mu} \pm 1}. \quad (5.121)$$

En el límite clásico, la integral se reduce a

$$e^{\beta\mu} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^x} dx = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (5.122)$$

Podemos notar que al tomar el límite clásico de esta expresión, recuperamos la relación entre la densidad del número de partículas y el potencial químico:

$$n\lambda_T^3 = g_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) e^{\beta\mu} = e^{\beta\mu} \quad (5.123)$$

que es equivalente a decir que el potencial químico está determinado por

$$\mu = k_B T \ln(\lambda_T^3 n). \quad (5.124)$$

Asímismo, encontramos para la expresión de la energía promedio en el límite clásico

$$\langle E \rangle \rightarrow \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu} = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T. \quad (5.125)$$

Por otra parte, al integrar por partes la expresión $PV/k_B T$ se obtiene la ecuación

$$PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle \quad (5.126)$$

válida tanto para bosones como para fermiones en tres dimensiones. Sustituyendo el valor de $\langle E \rangle$ en el límite clásico, se obtiene la ecuación de estado del gas ideal clásico

$$PV = \langle N \rangle k_B T \quad (5.127)$$

El criterio del límite clásico, puede también trasladarse a un criterio sobre la temperatura. Los efectos cuánticos se empiezan a apreciar cuando

$$n\lambda_T^3 \simeq 1 \quad (5.128)$$

La solución de esta ecuación define una temperatura crítica T_0

$$n \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T_0} \right)^{3/2} = 1 \quad (5.129)$$

Se definen entonces 2 regímenes de temperatura:

- Si $T \gg T_0$ recuperamos el límite clásico.
- Si $T \ll T_0$ los efectos cuánticos son importantes.

Para los fermiones la presión tiende a un valor constante cuando $T \rightarrow 0$. Para los bosones, recordemos que $\beta\mu < 0$, de modo que no hay solución por debajo de un valor crítico de presión y temperatura, que corresponde a $\mu = 0$. Para $\mu > 0$ las integrales de $\langle N \rangle$, $\langle E \rangle$ divergen.

Capítulo 6

Gas de bosones

Estudiaremos inicialmente las características de un gas ideal de bosones a bajas temperaturas, $T \rightarrow 0$. En tal régimen, el sistema sufre una transición de fase por debajo de una temperatura crítica cuyo efecto relevante es la formación de un condensado de partículas, todas ellas, en un mismo estado cuántico. Este fenómeno se conoce como condensación de Bose-Einstein, y fue predicho inicialmente por Einstein en 1925. La condensación de Bose-Einstein posee una descripción analítica exacta. Describiremos esta situación en la siguiente sección.

6.1. Condensado de Bose-Einstein

En el límite de alta temperatura y baja densidad correspondiente al límite clásico ($n\lambda_T^3 \ll 1$), hemos visto que el potencial químico queda determinado por

$$\mu = k_B T \ln(n\lambda_T^3) \quad (6.1)$$

De modo que el potencial químico de un gas ideal clásico es negativo. Si enfriamos el gas, con N fijo, el potencial químico aumenta y se acerca a cero. Si continuamos disminuyendo la temperatura, el potencial químico para un gas de bosones permanece negativo. En efecto, el número de ocupación promedio de un estado cuántico $|r\rangle$ de energía E_r , está dado por la distribución de Bose-Einstein

$$\langle n \rangle_{BE} = \frac{1}{e^{\beta(E_r - \mu)} - 1} \quad (6.2)$$

que sólo está definida únicamente para $\mu \leq 0$.

Con el propósito de entender que sucede con el gas de bosones cuando se alcanza la temperatura en la que $\mu = 0$, estudiaremos el número de partículas en el sistema. Recordemos que la densidad de partículas para el gas de bosones está dada por

$$\begin{aligned}\frac{\langle N \rangle}{V} \lambda_T^3 &= g_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^{x-\beta\mu} - 1} \\ &= g_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{z^{-1}e^x - 1}.\end{aligned}\quad (6.3)$$

donde hemos definido $z = e^{\beta\mu}$, conocida como la fugacidad; su dominio es $z \in (0, 1)$. Simplificamos la notación introduciendo la función $g_{3/2}$:

$$\frac{\langle N \rangle}{V} \lambda_T^3 = g_s g_{3/2}(z). \quad (6.4)$$

La función $g_{3/2}$ está definida por

$$g_{3/2}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{z^{-1}e^x - 1}. \quad (6.5)$$

Esta función pertenece a una familia de funciones, llamadas polilogaritmos, cuya expresión integral es

$$g_n(z) = Li_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x - 1} \quad (6.6)$$

Algunas propiedades útiles de $g_n(z)$ son:

- $g_n(z)$ satisface la relación de recurrencia $g_n(z) = z \frac{dg_{n+1}(z)}{dz}$
- en el límite de z pequeño, $\int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x - 1} \rightarrow z\Gamma(n)$, o equivalentemente, $g_n(z) \rightarrow z$.
- La función $g_{3/2}(z)$ es una función estrictamente creciente (ver figura 6.1).

Utilizando la definición de polilogaritmos, las expresiones para la densidad promedio de partículas y la energía promedio son

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{g_s}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z). \quad (6.7)$$

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{3}{2} k_B T V \frac{g_s}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) \\ &= \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)}\end{aligned}\quad (6.8)$$

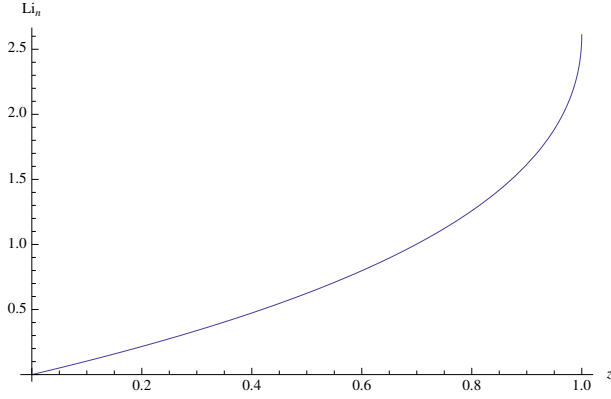


Figura 6.1: Gráfica de la función $g_{3/2}(z)$

Consideremos variaciones en la temperatura del gas, manteniendo la densidad de partículas $\langle N \rangle/V$ constante. La expresión (6.7) para la densidad de partículas define una relación entre la temperatura y la fugacidad. Recordemos que μ es siempre negativo, $\mu < 0$ de modo que en el límite $\mu \rightarrow 0$, el valor máximo de z será 1. Si se mantiene fija la densidad de partículas mientras la temperatura disminuye, z debe aumentar. La expresión para la densidad de partículas (6.7) define entonces una temperatura mínima crítica $T = T_c$ que corresponde al valor límite de $z = 1$.

El valor de $g_{3/2}$ cuando $\mu = 0$, o equivalentemente $z = 1$ es

$$g_{3/2}(1) = \frac{1}{g_s} n \lambda_T^3 \simeq 2,612 \dots \quad (6.9)$$

La temperatura crítica T_c , se despeja de la expresión

$$n \lambda_{T_c}^3 = g_s g_{3/2}(1) \simeq 2,612 g_s. \quad (6.10)$$

Utilizando la expresión para la longitud de onda térmica, $\lambda_T = \sqrt{h^2/(2\pi m k_B T)}$, se obtiene

$$T_c(z = 1) = \left(\frac{h^2}{2\pi k_B m} \right) \left(\frac{1}{\zeta(3/2)} \frac{N}{V} \frac{1}{g_s} \right)^{2/3} \quad (6.11)$$

Esta temperatura crítica marca una transición de la fase física del sistema, llamada transición de Bose-Einstein.

Por otro lado, cuando se mantiene fija la temperatura, la relación para $\mu = 0$ establece un volumen crítico, V_{BE} ,

$$v_{BE} = \frac{V_{BE}}{\langle N \rangle} = \frac{1}{g_s} \frac{\lambda_T^3}{g_{3/2}(1)} \quad (6.12)$$

con lo cual, la transición de fase tiene lugar para $v < v_{BE}$.

La relación para la densidad de partículas no tiene solución cuando $T < T_c$. Esta ecuación sugeriría que $\langle N \rangle / V = n$ decrece cuando T decrece, algo que no puede ocurrir para una densidad fija del número de partículas. En consecuencia la relación que hemos usado para n es válida únicamente para $T > T_c$. Este problema ocurre porque en el cálculo de densidad de partículas y densidad de estados, reemplazamos la suma de estados como una integral sobre energías

$$\sum_{\vec{k}} \simeq \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int dE E^{1/2}. \quad (6.13)$$

Dado que la densidad de estados está pesada por \sqrt{E} , el estado fundamental $E = 0$ no contribuye a la integral. Por lo tanto, estamos perdiendo la contribución del estado fundamental. Sin embargo, la distribución de Bose-Einstein nos da el número de estados que no estamos tomando en cuenta al usar el peso de la densidad de estados cuánticos:

$$N_0 = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} = \frac{z}{1 - z} \quad (6.14)$$

donde hemos sustituido $E = 0$ para el estado fundamental.

Para muchos valores de z , cercanos a $z = 0$, N_0 es un número despreciable. Sin embargo, cuando $z = 1$ hay un número macroscópicamente grande de partículas que ocupan el estado fundamental. Veamos en detalle la relación entre $N_0 \rightarrow \infty$ y $z \rightarrow 1$ o ($\mu \rightarrow 0$). Despejando μ en términos de N_0 , se obtiene

$$-\beta\mu = \ln \left(1 + \frac{1}{N_0} \right) \simeq \frac{1}{N_0}, \quad (6.15)$$

es decir que $\mu = -k_B T / N_0$. La escala de energía $k_B T$ es una energía microscópica, y $N_0 \simeq 10^{23}$, de modo que $\mu \rightarrow 0$. La ocupación del estado fundamental es macroscópica mientras que la de los otros estados es muy pequeña. Se podría pensar estados que satisfacen $E_r \ll k_B T$, es decir, estados de energía muy cercanos al fundamental, son también poblados de forma macroscópica. Sin embargo este no es el caso. En efecto, la ocupación promedio de un estado $|k\rangle$ está dada por

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta E_k} - 1}, \quad (6.16)$$

dado que $\mu = 0$.

Cuando $E_k \gg k_B T$, entonces $\langle n_k \rangle \rightarrow 0$. Para estudiar el caso $E_k \ll k_B T$ consideraremos, por ejemplo el 1er estado excitado, cuyo número promedio de ocupación es

$$\langle n_1 \rangle = \frac{1}{e^{\beta E_1} - 1} \simeq \frac{1}{\beta E_1} = \frac{k_B T}{E_1} < \frac{k_B T_{BE}}{E_1}. \quad (6.17)$$

En esta última expresión, hemos acotado la temperatura T por el valor máximo T_{BE} , que marca la transición a la fase de Bose-Einstein. Usaremos ahora la expresión de la energía del primer estado excitado de una partícula en una caja de volumen V :

$$E_1 = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}. \quad (6.18)$$

Sustituyendo esta última relación en la cota superior de la expresión que da el número de ocupación promedio del primer estado excitado, obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{k_B T_{BE}}{E_1} &= k_B T_{BE} \frac{2mL^2}{(2\pi\hbar)^2} = \frac{V^{2/3}}{\pi \lambda_{T_{BE}}^2} \\ &= \frac{N^{2/3}}{\pi (g_s g_{3/2}(1))^{2/3}} \end{aligned} \quad (6.19)$$

La última expresión es mucho más pequeña que N_0 porque si N y N_0 son del orden de $\simeq 10^{23}$, hay unos ocho órdenes de magnitud entre $N^{2/3}$ y N_0 , de modo que $\langle n_1 \rangle \ll N_0$.

El número de partículas del gas de bose se corrige al incluir la contribución del estado fundamental, esto es

$$\langle N \rangle = \frac{V}{\lambda_T^3} g_s g_{3/2}(z) + \frac{z}{1-z}. \quad (6.20)$$

Ahora podemos mantener fijo N cuando la temperatura decrece. En efecto, si bien el primer término decrece con la temperatura, el término adicional crece cuando $z \rightarrow 1$. Esta ecuación implica también que si N es finita, cuando T decrece, nunca se puede alcanzar el límite $z = 1$. Desdoblaremos el número de partículas del gas en el número de partículas que ocupan el estado fundamental más el número de partículas en el estado excitado:

$$\langle N \rangle = \langle N_0 \rangle + \langle N_1 \rangle \quad (6.21)$$

De modo que

$$\frac{\langle N \rangle - \langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = 1 - \frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{g_s V g_{3/2}(z)}{\lambda_T^3 N} \quad (6.22)$$

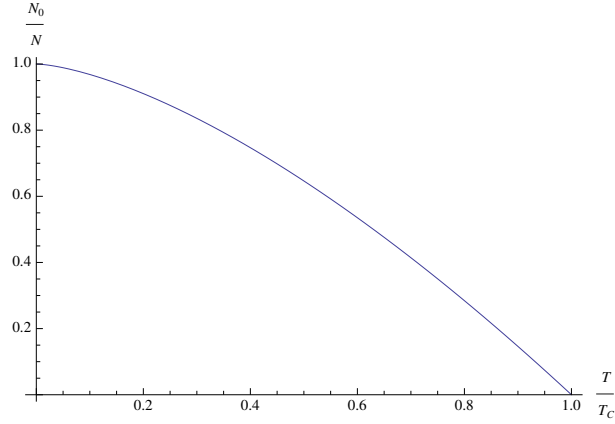


Figura 6.2: Fracción de partículas en el estado fundamental como función de la temperatura T .

A temperaturas $T \ll T_c$, la fugacidad z tiende a 1, de manera que

$$g_{3/2}(z) \rightarrow \zeta(3/2) = \frac{N}{g_s V} \lambda_T^3(T_c) \quad (6.23)$$

y la fracción

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = 1 - \frac{\lambda_T^3(T_c)}{\lambda_T^3(T)}, \quad (6.24)$$

lo cual se simplifica en

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (6.25)$$

La última ecuación ratifica que a temperaturas $T \ll T_c$, un número macroscópico de átomos ocupan el estado fundamental. Los átomos se funden en un estado colectivo macroscópico. Es un único estado cuántico, tan grande que puede verse al ojo desnudo. Este estado se conoce como estado de Bose-Einstein, es una consecuencia de la estadística cuántica de los bosones.

La condensación de Bose-Einstein difiere de la condensación de vapor en líquido porque en ella no se produce una separación espacial de las fases. Sin embargo, tal como en un vapor saturado, la presión de un gas de Bose-Einstein a $T < T_c$ depende únicamente de su temperatura y no de su volumen. Un gas de Bose-Einstein a temperaturas menores que T_c se conoce como gas degenerado. La temperatura crítica T_c se llama temperatura de degeneración o temperatura del condensado.

6.1.1. Ecuación de estado a bajas temperatura de gas de Bose

La presión de un gas de cuántico está dada por la ecuación

$$P = \frac{2}{3} \frac{\langle E \rangle}{V} \quad (6.26)$$

Para un gas de Bose, esta expresión se reduce a

$$P = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z). \quad (6.27)$$

En la deducción de esta expresión no se ha tomado en cuenta la contribución del estado fundamental. Sin embargo esta contribución es del orden de $\ln(1 - z)/V$ que es menor al término anterior en un factor N , y por lo tanto puede ser despreciado. A bajas temperaturas, por debajo de la temperatura crítica $T < T_c$, la fugacidad z es del orden de $z \simeq 1$, y la expresión de la presión se reduce a

$$P = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \zeta(5/2), \quad (6.28)$$

esto es,

$$P \sim T^{5/2} \quad (6.29)$$

El comportamiento de la presión con la temperatura para un gas de Bose degenerado es muy distinto al comportamiento clásico. Nótese además que la presión es independiente de la densidad de número de partículas N/V .

6.1.2. Capacidad calorífica cerca de la temperatura crítica

En una sección previa, se obtuvo la expresión de la energía del gas de Bose en términos de $g_{5/2}(z)$,

$$\begin{aligned} \frac{\langle E \rangle}{V} &= \frac{3}{2} P \\ &= \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z). \end{aligned} \quad (6.30)$$

De esta expresión obtenemos la capacidad calorífica

$$\frac{C_V}{V} = \frac{1}{V} \frac{dE}{dT} = \frac{15k_B}{4\lambda_T^3} g_{5/2}(z) + \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \frac{dg_{5/2}}{dz} \frac{dz}{dT} \quad (6.31)$$

Como primera aproximación consideraremos la energía del gas de Bose a temperaturas $T \ll T_c$. En tal régimen hay $\langle N_1 \rangle$ partículas que poseen energía. El resto se encuentra en el estado fundamental. La energía correspondiente a las $\langle N_1 \rangle$ partículas es del orden

$$\langle E \rangle \sim \langle N_1 \rangle k_B T = \langle N \rangle k_B \frac{T^{5/2}}{T_c^{3/2}}, \quad (6.32)$$

donde se ha usado el resultado obtenido para la fracción de partículas en el estado fundamental con respecto al número total de partículas del gas en el régimen $T \ll T_c$, esto es,

$$\begin{aligned} \frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} &= 1 - \frac{\langle N_1 \rangle}{\langle N \rangle} \\ &= 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (6.33)$$

de modo que $\langle N_1 \rangle = \langle N \rangle (T/T_c)^{3/2}$.

De la expresión (6.32), se obtiene una aproximación a la capacidad calorífica a volumen constante

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{d\langle E \rangle}{dT} \\ &\sim \frac{5}{2} \langle N \rangle k_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}, \quad T < T_c \end{aligned} \quad (6.34)$$

El cálculo exacto hecho a partir de la función de distribución de Bose-Einstein da el siguiente resultado

$$C_V = 1,93 \langle N \rangle k_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}, \quad T < T_c. \quad (6.35)$$

En $T = T_c$, la capacidad calorífica C_V excede el valor clásico $\frac{3}{2} k_B N$. Tal como se ha discutido previamente, a altas temperaturas se debe recuperar el límite clásico. El cálculo completo a partir de (6.31) muestra que C_V es continua en $T = T_c$, tal como lo muestra la figura

6.2. Gas de Bose a altas temperaturas

Las integrales de las expresiones de $\langle N \rangle$ y $\langle E \rangle$ se simplifican al considerar el límite de altas temperaturas. Este límite corresponde al límite clásico, es decir

$$z = e^{\beta\mu} \ll 1 \quad (6.36)$$

Evaluaremos primero la densidad de partículas en dicho límite

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{g_s}{\lambda_T^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{z^{-1}e^x - 1}. \quad (6.37)$$

Desarrollando la integral en el límite $z \ll 1$, obtenemos

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{g_s}{\lambda_T^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} z \int_0^\infty dx \sqrt{x} e^{-x} (1 + ze^x + \dots) \quad (6.38)$$

Todas las integrales involucradas en el desarrollo son del tipo gaussiano. Puede ser evaluadas mediante la substitución $x = u^2$. El resultado final es

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{zg_s}{\lambda_T^3} \left(1 + \frac{z}{2\sqrt{2}} \dots \right) \quad (6.39)$$

Por otra parte, la densidad de energía está dada por

$$\begin{aligned} \frac{\langle E \rangle}{V} &= \frac{1}{\beta} \frac{g_s}{\lambda_T^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2} dx}{z^{-1}e^x - 1} \\ &\sim \frac{g_s}{\lambda_T^3} \frac{z}{\beta} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^{3/2} e^{-x} (1 + ze^x + \dots) \\ &\sim \frac{3}{2} \frac{zg_s}{\lambda_T^3 \beta} \left(1 + \frac{z}{4\sqrt{2}} + \dots \right). \end{aligned} \quad (6.40)$$

En la expresión de la energía, eliminaremos z en favor de $\langle N \rangle/V$. Para ello, necesitamos invertir la expresión (6.39). Del orden dominante de (6.39) obtenemos

$$z \sim \frac{\langle N \rangle}{V} \frac{\lambda_T^3}{g_s}. \quad (6.41)$$

Al sustituir este valor en el término entre paréntesis de (6.39) se obtiene

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{zg_s}{\lambda_T^3} \left(1 + \frac{\langle N \rangle \lambda_T^3}{2\sqrt{2}g_s V} \dots \right), \quad (6.42)$$

que, teniendo en cuenta que $\frac{\langle N \rangle}{V} \lambda_T^3 \ll 1$, podemos escribir como

$$\begin{aligned} z &\sim \frac{\frac{\langle N \rangle}{V} \lambda_T^3}{1 + \frac{\langle N \rangle \lambda_T^3}{2\sqrt{2}g_s V}} \\ &\sim \frac{\langle N \rangle}{V} \frac{\lambda_T^3}{g_s} \left(1 - \frac{\langle N \rangle \lambda_T^3}{2\sqrt{2}g_s V} + \dots \right) \end{aligned} \quad (6.43)$$

De tal manera que al sustituir z en la expresión de la energía por la aproximación anterior, obtenemos

$$\frac{\langle E \rangle}{V} = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \frac{\langle N \rangle}{V} \left(1 - \frac{\langle N \rangle \lambda_T^3}{2\sqrt{2}g_s V} + \dots \right) \left(1 + \frac{z}{4\sqrt{2}} + \dots \right). \quad (6.44)$$

Luego, usando esta expresión en la ecuación de estado obtenemos

$$\begin{aligned} PV &= \frac{2}{3} \langle E \rangle \\ &= Nk_B T \left(1 - \frac{\lambda_T^3 N}{4\sqrt{2}V} + \dots \right) \end{aligned} \quad (6.45)$$

El término dominante de esta expresión corresponde a la ecuación clásica del gas ideal. Los términos subdominantes son correcciones de carácter estadístico y mecánico cuántico. Notamos que hay una reducción de la presión debida a la estadística de bosones en el gas de alta temperatura. Esta reducción de la presión es un efecto derivado de la estadística de Bose.

Capítulo 7

Gas de Fermiones

De acuerdo con la función de distribución de Fermi-Dirac, la ocupación promedio para una partícula con energía ϵ es

$$\bar{n}[\epsilon] = \frac{1}{\exp\left[\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right] + 1} \quad (7.1)$$

donde el potencial químico, μ es una función de la densidad y la temperatura. En $T = 0$, el argumento de la exponencial es $-\infty$ cuando $\epsilon < \mu$ o $+\infty$ cuando $\epsilon > \mu$; de modo que la ocupación es igual a 1 para todos los estados con ϵ menor que μ y cero para los estados con ϵ arriba de μ . La pendiente de la distribución de Fermi-Dirac en $\epsilon = \mu$ es

$$\left. \frac{d\bar{n}[\epsilon]}{d\epsilon} \right|_{\mu} = -\frac{1}{4k_B T} \quad (7.2)$$

Esta recta corta el eje de las abscisas en $\epsilon = \mu + 2k_B T$. En el límite de bajas temperaturas, esto es $k_B T \ll \mu$, el número promedio de ocupación tiende a una función escalón.

$$\bar{n}[\epsilon] = \begin{cases} 1 & \text{para } \epsilon < \mu \\ 0 & \text{para } \epsilon > \mu \end{cases} \quad (7.3)$$

En el cero absoluto, un gas de Fermi se describe como *completamente degenerado* y está caracterizado por una distribución congelada en donde todos los niveles con $\epsilon < \epsilon_F$ están ocupados y todos los niveles con $\epsilon > \epsilon_F$ están desocupados. El nivel de energía ϵ_F , llamado energía de Fermi y la temperatura de Fermi correspondiente están definidos como

$$T = 0 \implies \mu = \epsilon_F = k_B T_F. \quad (7.4)$$

Ambos son funciones de la densidad del sistema. La dependencia del potencial químico con la densidad y temperatura queda determinada al integrar los números de ocupación para obtener el número total de partículas

$$\langle N \rangle = \int_0^\infty \bar{n}[\varepsilon] \mathcal{D}[\varepsilon] d\varepsilon. \quad (7.5)$$

La energía de Fermi se define entonces como el valor del potencial químico cuando $T = 0$ para una densidad fija, ($T = 0 \implies \mu = \varepsilon_F$). El potencial químico para un gas de fermi es positivo para $T < T_F$ y es negativo para $T > T_F$. Un gas de Fermi se dice completamente degenerado para $T \ll T_F$. En caso de altas temperaturas, $T \gg T_F \implies \mu \ll -k_B T$, el potencial químico se vuelve grande y negativo. En este límite el gas de Fermi no degenerado se acerca a su comportamiento clásico. Para temperaturas intermedias, $T \sim T_F \implies \mu \sim 0$, se puede esperar que el gas de Fermi parcialmente degenerado despliegue propiedades termodinámicas intermedias entre la situación clásica y la degenerada. Más adelante se analizará el comportamiento en este régimen.

Hemos visto anteriormente que la densidad de estados cuánticos $\mathcal{D}[\varepsilon]$, se aproxima usando una función continua de la energía. Para un gas no relativista en 3 dimensiones, la energía de una sola partícula es $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ y la densidad de estados de momento es

$$\mathcal{D} \left[\vec{k} \right] d^3 k = g_s V \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \quad (7.6)$$

donde $g_s = 2s + 1$ es la degeneración intrínseca para una partícula de espín s y V es el volumen del sistema. De forma similar, otras propiedades termodinámicas pueden ser expresadas en términos de integrales de este tipo. Además es útil definir la *función de fermi* de orden ν como

$$\text{fermi}[\nu, z] \equiv f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma[\nu]} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x + 1} dx \quad (7.7)$$

donde $z = \exp \left[\frac{\mu}{k_B T} \right]$ se conoce como la fugacidad, y donde $x = \varepsilon / \varepsilon_F$ es la energía en unidades de la energía de Fermi. La función gama se incluye para asegurar una normalización conveniente, es decir $f_\nu(z) \rightarrow z$ para pequeños z . En el caso del gas de Fermi, la fugacidad toma valores $0 \leq z < \infty$. Recordamos que

$$z \ll 1 \quad \text{Régimen clásico} \quad (7.8)$$

corresponde al régimen clásico, es decir el régimen de densidades bajas y altas temperaturas. La fugacidad es pequeña en el caso de altas temperaturas o bajas densidades, mientras que los fenómenos cuánticos surgen cuando

$$z \geq 1. \quad (7.9)$$

Algunas de las funciones termodinámicas de un gas ideal de Fermi no relativista son

$$\langle n \rangle = \frac{g_s}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \quad (7.10)$$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ &= \frac{3}{2} k_B T \frac{g_s V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \\ &= \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \end{aligned} \quad (7.11)$$

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z = -pV \\ &= -\langle N \rangle k_B T \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \end{aligned} \quad (7.12)$$

De manera general, de acuerdo con las expresiones anteriores, el sistema satisface la relación

$$P = \frac{2}{3} \frac{\langle E \rangle}{V} \quad (7.13)$$

7.1. Número de partículas, energía de Fermi

El momento de Fermi k_F se define como el momento más alto ocupado por los fermiones del gas, cuando los estados inferiores están completamente ocupados. Esto ocurre a temperatura nula. Al momento de Fermi le corresponde la energía de fermi ϵ_F .

Explícitamente, el momento de Fermi se obtiene a partir de la ecuación de $\langle N \rangle$ a temperatura nula. En este caso, la fugacidad z tiende a ∞ , de modo que el término que contiene la exponencial en la distribución de Fermi-Dirac se anula. En este caso

$$\langle N \rangle = g_s \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} 4\pi k^2 dk = (2s+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3 \quad (7.14)$$

A temperatura nula ($T = 0$), el sistema busca minimizar su energía. Siendo un gas de fermiones, cada estado cuántico accesible no puede ser ocupado

por más de una partícula. Por ejemplo, el estado fundamental $k = 0$ sólo puede ser ocupado por $g_s = 2s + 1$ partículas. Luego, los niveles de energía más bajos se empiezan a llenar. El estado fundamental del gas corresponde a un estado en el que todos los estados cuánticos inferiores a k_F están ocupados y todos los demás estados permanecen vacíos. Se dice que el sistema ocupa todos los estados contenidos dentro de una esfera de volumen $4\pi k_F^3/3$, denominada la esfera de Fermi. El número de estados ocupados es en este caso

$$N = (2s + 1) \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3, \quad (7.15)$$

y la energía de fermi correspondiente es

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 N}{g_s V} \right)^{2/3} \quad (7.16)$$

La energía del gas de fermiones a temperatura cero se escribe como

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= g_s \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon \\ &= \frac{3}{5} \langle N \rangle \epsilon_F \end{aligned} \quad (7.17)$$

con lo cual, la energía del gas depende no solamente de la temperatura, pero también de la densidad (o, equivalentemente del volumen), a través de T_F .

El gas de fermiones tiene una energía cinética no nula aún en $T = 0$. No se puede entonces definir la temperatura a través de la energía cinética de las partículas. La presión del gas está dada por

$$P_0 = \frac{2}{3} \frac{\langle E \rangle}{V} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} k_B T_F = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \epsilon_F \quad (7.18)$$

Esta presión residual no nula a temperatura nula es llamada, presión de degeneración. Al sustituir ϵ_F por la expresión en términos de la densidad de energía, se obtiene

$$P_0 = \left(\frac{6\pi^2}{g_s} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{5m} n^{5/3} \quad (7.19)$$

Una presión no nula a temperatura $T = 0$ es consecuencia de la estadística de Fermi. Las partículas constituyentes del gas no pueden ocupar un estado único de energía, de tal forma que se distribuyen en los niveles más bajos de energía disponibles.

A continuación veremos la descripción del gas de Fermi a altas y bajas temperaturas (no nulas).

7.2. Correcciones a altas temperaturas

En el caso en que la densidad del gas es muy baja o bien la temperatura muy alta (o ambas condiciones), entonces la fugacidad $z \ll 1$. La función de Fermi es también muy inferior a la unidad,

$$f_{3/2}(z) = \frac{N \lambda^3}{V g_s} \ll 1. \quad (7.20)$$

En tal límite, el gas se conoce como altamente no degenerado. Las funciones de Fermi Dirac pueden desarrollarse en este límite para valores de z muy pequeños. El desarrollo para $f_{3/2}$ es

$$\begin{aligned} f_{3/2}(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{z^{-1} e^x + 1} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} z \int_0^\infty \frac{e^{-x} x^{1/2} dx}{1 + z e^x} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} z \int_0^\infty e^{-x} x^{1/2} (1 - z e^{-x} + z^2 e^{-2x} + \dots) \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} z \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} - \frac{z}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2}} + \dots \right) \\ &= z - \frac{z^2}{2\sqrt{2}} + \dots \end{aligned} \quad (7.21)$$

Los primeros términos del desarrollo la función de Fermi Dirac $f_\nu(z)$ es

$$f_\nu(z) = z - \frac{z^2}{2^\nu} + \frac{z^3}{3^\nu} - \dots, \quad (7.22)$$

esto es, para $z \ll 1$, la función $f_\nu(z)$ se comporta como z , independientemente del valor de ν . Utilizando este desarrollo a orden dominante, las expresiones para las distintas propiedades termodinámicas del gas se redu-

cen a

$$\begin{aligned}\langle n \rangle &= \frac{g_s}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z) \\ &\simeq \frac{g_s}{\lambda_T^3} z = \frac{g_s}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu}\end{aligned}\quad (7.23)$$

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{3}{2} V k_B T \frac{g_s}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z) \\ &\simeq \frac{3}{2} V k_B T \frac{g_s}{\lambda_T^3} z = \frac{3}{2} k_B T \langle N \rangle\end{aligned}\quad (7.24)$$

$$\begin{aligned}P &= \frac{2}{3} \frac{\langle E \rangle}{V} \\ &\simeq k_B T \frac{\langle N \rangle}{V}\end{aligned}\quad (7.25)$$

Esto es, a orden dominante en el desarrollo, las expresiones se reducen a las relaciones del gas ideal clásico,

$$P = \langle N \rangle k_B T / V \quad \langle E \rangle = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T, \quad C_V = \frac{3}{2} N k_B. \quad (7.26)$$

7.3. El gas de Fermi a bajas temperaturas

Cuando la densidad de partículas y la temperatura son tales que $f_{3/2}(z) = \frac{N}{V} \frac{\lambda^3}{g_s}$ es del orden de la unidad, el desarrollo anterior deja de ser válido y se debe recurrir a los métodos numéricos para evaluar las propiedades termodinámicas del gas de fermiones. Por otro lado, si $\frac{N}{V} \frac{\lambda^3}{g_s} \gg 1$, las funciones de fermi puede expresarse como desarrollos asintóticos en potencias de $(\ln z)^{-1}$. Este régimen se conoce como el gas de fermi degenerado, correspondiente a bajas temperaturas.

A medida que $\frac{N}{V} \frac{\lambda^3}{g_s} \rightarrow \infty$, el desarrollo tiene una forma cerrada, y nos referimos al gas como completamente degenerado. El método para obtener el desarrollo de las funciones de fermi a bajas temperaturas se atribuye a Sommerfeld.

En el límite $T \rightarrow 0$, el número de ocupación promedio se acerca a la función escalón, cerca de la unidad por debajo de la energía de Fermi y cerca de cero por encima de la energía de Fermi. Las partículas que ocupan estados muy por debajo del nivel de Fermi, no pueden cambiar sus niveles sin absorber una cantidad relativamente grande de energía, con lo cual no participan en el proceso termodinámico. La excitación térmica de las partículas ocurre únicamente en un rango de energía estrecho localizado en torno al valor de

energía $\varepsilon = \mu$. La fracción de partículas que son térmicamente excitadas es $O(k_B T/\varepsilon_F)$, mientras que la mayor parte del sistema permanece inalterado frente al aumento de la temperatura.

Ilustramos comparando la distribución del número de ocupación a baja temperatura para un sistema completamente degenerado. Temperatura baja significa aquí $T \ll T_F$. Cabe mencionar que esta cota define temperaturas que no necesariamente son bajas para las escalas cotidianas. Por ejemplo, para electrones en metales $T_F \simeq 10^4 K$, y para electrones en una enana blanca $T_F > 10^7 K$.

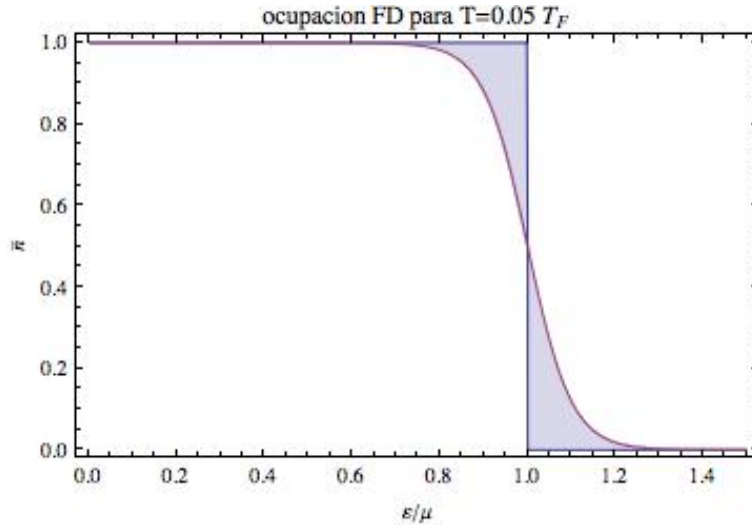


Figura 7.1: Ocupación del gas Fermi a bajas temperaturas

El estudio analítico del gas de Fermi a temperaturas bajas utiliza los desarrollos de Sommerfeld para las funciones de Fermi. A primera aproximación, el método de Sommerfeld conduce a los siguientes desarrollos

$$f_n(z) = \frac{(\ln z)^n}{\Gamma(n+1)} \left(1 + \frac{\pi}{6} \frac{n(n-1)}{(\ln z)^2} + \dots \right) \quad (7.27)$$

Para $n = 3/2, 5/2$, se obtiene respectivamente

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left[(\ln z)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-1/2} + \dots \right] + O(z^{-1}) \quad (7.28)$$

$$f_{5/2}(z) = \frac{8}{15\pi^{1/2}} \left[(\ln z)^{5/2} + \frac{5\pi^2}{8} (\ln z)^{1/2} + \dots \right] + O(z^{-1}) \quad (7.29)$$

Al sustituir $f_{3/2}(z)$ en la expresión para la densidad del número de partículas, se obtiene

$$\begin{aligned}\frac{N}{V} &= \frac{g_s}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z) \\ &= g_s \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} f_{3/2}(z) \\ &= \frac{4\pi g_s}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T \ln z)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} + \dots \right].\end{aligned}\quad (7.30)$$

Conservando únicamente el término dominante,

$$k_B T \ln z = \mu \simeq \left(\frac{3N}{4\pi g_s V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \quad (7.31)$$

que establece la definición de energía de Fermi como el potencial químico en el límite $T \rightarrow 0$. La corrección de esta relación en primera aproximación es

$$\begin{aligned}k_B T \ln z \equiv \mu &\simeq \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \\ &= \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]\end{aligned}\quad (7.32)$$

En la figura 7.3 se muestra la variación del potencial químico para bajas temperaturas.

Por otra parte, la expresión para la energía promedio por unidad de partículas se escribe como

$$\begin{aligned}\frac{\langle E \rangle}{N} &= \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \\ &= \frac{3}{5} k_B T \ln z \left[1 + \frac{\pi^2}{2} (\ln z)^2 + \dots \right].\end{aligned}\quad (7.33)$$

Esta última expresión puede reescribirse en términos de ε_F con la ayuda de la ecuación (7.32):

$$\frac{\langle E \rangle}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (7.34)$$

De forma similar, la presión del gas está dada por

$$P = \frac{2}{3} \frac{\langle E \rangle}{V} = \frac{2}{5} n \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (7.35)$$

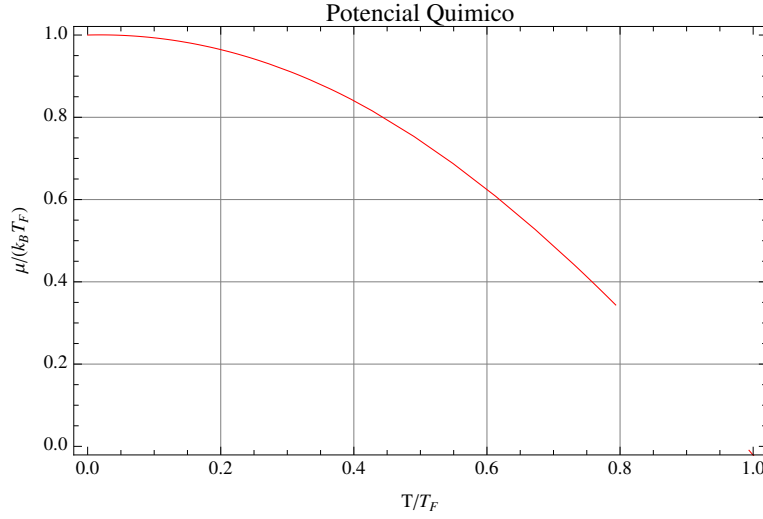


Figura 7.2: Potencial químico como función de la temperatura en el límite $T \ll T_F$

A orden dominante en el desarrollo de las funciones de Fermi, las cantidades termodinámicas coinciden con los resultados para $T = 0$. Al incluir el siguiente orden dominante, la capacidad calorífica del gas tiene el desarrollo

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} + \dots, \quad (7.36)$$

De manera que para $T \ll T_F$, la capacidad calorífica varía linealmente con la temperatura.

7.3.1. Desarrollo de funciones de Fermi a bajas temperaturas

En esta sección derivaremos el desarrollo de las funciones de Fermi $f_n(z)$ a temperaturas finitas pero bajas. El valor de z , que en el cero absoluto es infinitamente grande, para bajas temperaturas es finito pero grande comparado con la unidad $z \gg 1$. En este régimen las funciones $f_n(z)$ pueden expresarse como un desarrollo asintótico en potencias de $(\ln z)^{-1}$. Para z grande introduciremos la variable

$$\alpha = \ln z, \quad (7.37)$$

de manera que

$$f_n(e^\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{e^{x-\alpha} + 1}. \quad (7.38)$$

Para valores grandes de α , que es equivalente a valores grandes de z , el comportamiento del integrando está dominado por el factor $(e^{x-\alpha}+1)^{-1}$. Los valores asintóticos de este factor son 0 cuando $x \rightarrow \infty$ y la unidad cuando $x \rightarrow 0$. El apartamiento de estos valores límite es únicamente significativo en la vecindad de $x = \alpha$. El ancho de esta vecindad es muy pequeña comparada con el rango efectivo de la integración (ver figura).

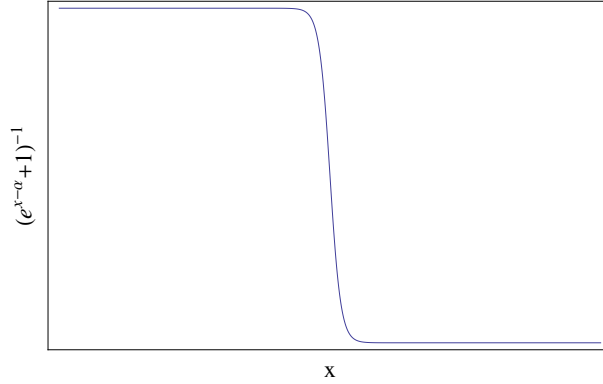


Figura 7.3: Potencial químico como función de la temperatura en el límite $T \ll T_F$

De modo que la primera aproximación al factor dominante en el integrando es la función escalón. En tal caso la función de Fermi se reduce a

$$f_n(e^\alpha) = \frac{1}{\Gamma[n]} \int_0^\alpha x^{n-1} dx = \frac{\alpha^n}{n\Gamma[n]} \quad (7.39)$$

Para encontrar términos subdominantes en el desarrollo, reescribimos la integral de Fermi separando convenientemente el orden dominante del resto de la contribución que es significativa únicamente en la vecindad de $x = \alpha$, y que por lo tanto puede desarrollarse en potencias de $x - \alpha$. Esta separación resulta en

$$\begin{aligned} \Gamma[n]f_n(e^\alpha) &= \int_0^\alpha x^{n-1} \frac{e^{\alpha-x}}{e^{\alpha-x}+1} dx \\ &= \int_0^\alpha x^{n-1} \left(1 - \frac{1}{e^{\alpha-x}+1}\right) dx + \int_\alpha^\infty x^{n-1} \frac{1}{e^{x-\alpha}+1} dx. \end{aligned} \quad (7.40)$$

Sustituimos la variable de integración por

$$\eta_1 = \alpha - x, \quad x < \alpha \quad (7.41)$$

$$\eta_2 = x - \alpha, \quad x > \alpha. \quad (7.42)$$

Con este cambio de variables obtenemos

$$\Gamma[n]f_n(e^\alpha) = \frac{\alpha^n}{n} - \int_0^\alpha \frac{(\alpha - \eta_1)^{n-1}}{e^{\eta_1} + 1} d\eta_1 + \int_0^\infty \frac{(\alpha + \eta_2)^{n-1}}{e^{\eta_2} + 1} d\eta_2 \quad (7.43)$$

En esta expresión, la primera integral contiene el orden dominante. Las otras dos pueden desarrollarse en potencias de η_1 y η_2 respectivamente, para encontrar correcciones al primer orden de aproximación.

Dado que $\alpha \gg 1$, el límite superior de la primera integral puede ser sustituido por ∞ . De modo que la última expresión puede reescribirse con una sola variable de integración como

$$\Gamma[n]f_n(e^\alpha) \simeq \frac{\alpha^n}{n} + \int_0^\infty \frac{(\alpha + \eta_1)^{n-1} - (\alpha - \eta_1)^{n-1}}{e^{\eta_1} + 1} d\eta_1. \quad (7.44)$$

El numerador de esta integral puede desarrollarse en términos de la fórmula del binomio, obteniéndose un desarrollo en potencias de η_1 . Luego, al integrar cada término se obtiene

$$\Gamma[n]f_n(e^\alpha) = \frac{\alpha^n}{n} \left(1 + n(n-1) \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{\alpha^2} + n(n-1)(n-2)(n-3) \frac{7\pi^2}{360\alpha^4} + \dots \right) \quad (7.45)$$

Esta es la conocida fórmula asintótica de Sommerfeld para las funciones de Fermi.

7.4. Ecuación térmica de estado

La ecuación térmica de estado de un gas tridimensional no relativista se obtiene directamente de la relación

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} PV \quad (7.46)$$

La energía interna para un gas ideal de Fermi se acerca al límite clásico por valores superiores. A bajas temperaturas, la energía interna de un gas de fermi completamente degenerado se acerca al valor constante $3/5 \langle N \rangle \varepsilon_F$. Esto contrasta con el gas clásico cuya energía es proporcional a la temperatura y se aproxima a cero en el límite de $T \rightarrow 0$,

Ejercicio 1: Radiación de cuerpo negro

Considerar una cavidad hipercúbica en D dimensiones que se comporta como un cuerpo negro.

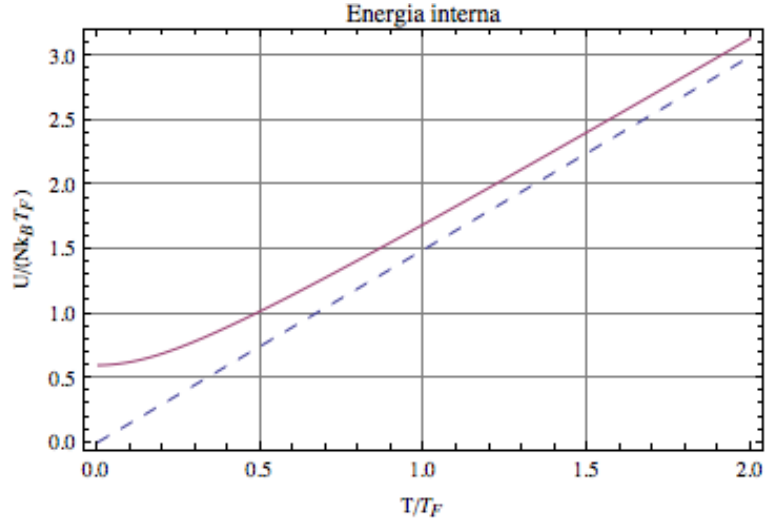


Figura 7.4: Energía interna del gas de Fermi frente al límite clásico

1. Calcular la densidad de energía en función de la temperatura para una energía de radiación dada por $\epsilon(w) = \hbar w$.
2. Calcular la entropía, la presión y el calor específico a volumen constante
3. Mostrar que para $D = 3$ la densidad de energía viene dada por la ley de Stefan-Boltzmann $U/V \propto T^4$.

Ejercicio 2: Gas de Bose a altas temperaturas

Obtenga un desarrollo de la ecuación de estado de un gas de Bose a altas temperaturas en potencias de $\langle N \rangle \lambda_T^3 / V$ y demuestre que el término dominante corresponde a la ecuación clásica del gas ideal.

Ejercicio 3: Condensación de Bose

La condensación de Bose consiste en una transición de fase de primer orden.

1. Mostrar que para temperaturas menores a una temperatura crítica T_c (o volúmenes específicos $v = V/N < v_c$) la presión del sistema depende solamente de la temperatura. Nota: la temperatura T_c , corresponde al valor de potencial químico $\mu = 0$.
2. Demuestre que a temperaturas $T \ll T_c$ la fracción del promedio de bosones en el estado fundamental $\langle N_0 \rangle$ con respecto del número pro-

medio de bosones en el gas está dada por

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \quad (7.47)$$

Ejercicio 4: Gas de Bose a bajas temperaturas

Obtenga la ecuación de estado de un gas de Bose a bajas temperaturas y demuestre que la capacidad calorífica a volumen constante C_V se aproxima a

$$C_V \simeq \frac{5}{2} \langle N \rangle k_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (7.48)$$

Ejercicio 5: Gas de Bose en 2D

Es posible obtener un gas de boses limitado a moverse en dos dimensiones adsorbiendo átomos de ^4He en la superficie de otro material.

1. Encontrar para este caso bidimensional, la expresión de la densidad media de partículas $\langle N \rangle / V$.
2. A partir del resultado mostrar que un gas ideal bidimensional de bosones no presenta condensación de Bose-Einstein

Ejercicio 6: Un conjunto de nucleones libres se confina en una caja de volumen V . La energía del nucleón simple de momentum \mathbf{p} es

$$E_p = \frac{p^2}{2m} + mc^2 \quad (7.49)$$

con $mc^2 = 1000 \text{ MeV}$

1. Suponiendo que no hay ley de conservación para el número de nucleones, calcule la función de partición del sistema de nucleones (que obedecen la estadística de Fermi) a temperatura T .
2. Calcule la densidad de energía promedio
3. Calcule la densidad del número de partículas promedio
4. A partir de los resultados anteriores discuta la necesidad de incluir una ley de conservación para el número de nucleones.

Ejercicio 7: Gas de Fermi a temperatura $T = 0$

Obtenga la energía promedio de un gas de fermiones, confinado en un volumen V , a temperatura $T = 0$ y demuestre que la presión del gas en este límite está dada por

$$\left(\frac{6\pi^2}{g_s}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{5m} n^{2/3} \quad (7.50)$$

donde n es el número promedio de fermiones por unidad de volumen y g_s la degeneración de espín.

Ejercicio 8: Gas de Fermi a temperaturas no nulas

Considere un gas casi degenerado de Fermi de electrones confinados en un volumen V . La degeneración de espín correspondiente es $g_s = 2$.

1. Demuestre que a altas temperaturas la ecuación de estado está dado por

$$PV = NK_B T \left(1 + \frac{\lambda_T^3 N}{4\sqrt{2}g_s V} + \dots\right) \quad (7.51)$$

2. Demuestre que a bajas temperaturas, el potencial químico está dado por

$$\mu = E_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2 + \dots\right) \quad (7.52)$$

Determine en este límite la energía promedio del gas.

Ejercicio 9: Diamagnetismo de Landau

En ausencia de espín, aún se puede obtener una respuesta magnética en metales debido a los momentos inducidos por las corrientes eléctricas. Esto puede estudiarse usando el Hamiltoniano para electrones libre en un campo magnético

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 \quad (7.53)$$

donde \vec{A} es el potencial vectorial magnético. Considerar un metal de sección cuadrada $L \times L$, sobre el cual actúa un campo magnético con dirección z .

1. Encontrar la energía de los electrones del metal. Tener en cuenta que el Hamiltoniano es invariante frente a transformaciones de gauge, de modo que la elección del potencial vectorial no es única.

2. ¿Cuál es la degeneración de los niveles de energía?
3. Probar que la susceptibilidad magnética a altas temperaturas viene dada por

$$\chi \simeq -\frac{1}{3k_B T v} \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \quad (7.54)$$

donde v es el volumen medio por partícula.

Ejercicio 10: Las enanas blancas son estrellas muy calientes ($T \simeq 10^7 \text{ K}$) que han agotado casi todo el contenido de hidrógeno, el cual se ha transformado en energía y en helio en las reacciones termonucleares. Dado que el proceso de conversión de H en He no puede continuar, irradian poca energía a expensas de su energía potencial gravitatoria. Un modelo simple de una enana blanca consiste en una esfera de radio R que contiene electrones libres a temperatura $T = 0$, junto con un número suficiente de protones para contrarrestar la carga negativa total del gas de electrones.

1. Determine la energía E_{el} del gas de electrones.
2. Suponiendo que la energía gravitacional de la estrella está dada por $E_{grav} = -\gamma M^2/R$, donde M es la masa total de la estrella, demuestre que si el estado de equilibrio de la estrella se obtiene al minimizar la energía total ($E_{grav} + E_{el}$), entonces R es proporcional a $M^{1/3}$.

Bibliografía

- [1] Woods Halley J., Statistical Mechanics, Cambridge University Press, 2007
- [2] Schwabl Franz, Statistical Mechanics, Springer-Velag, 2006
- [3] Pathria, R. K. Statistical mechanics, 1996. Butter worth.
- [4] Huang, Kerson. Introduction to statistical physics. CRC Press, 2009.