

# GRADO EN FÍSICA, CURSO 2023-2024

## MECÁNICA ESTADÍSTICA

Apuntes clase de teoría (Prof. J.A. Pons)

## 1 Tema 1: Introducción a métodos estadísticos

### 1.1 Introducción. Nociones básicas de probabilidad. Integrales típicas.

#### 1.1.1 Introducción

En esta asignatura estudiaremos sistemas compuestos de muchas partículas, que es uno de los campos de investigación más transversales e importantes de la Física. Uno de los tres trabajos en el *annus mirabilis* de Einstein (1905) trataba precisamente sobre el movimiento Browniano, y se encuadra perfectamente en este curso. La idea subyacente es que, suponiendo que los sistemas macroscópicos estén compuestos a nivel microscópico por muchas partículas (del orden del número de Avogadro), tenemos que tener una formulación rigurosa para pasar de las propiedades microscópicas (posiciones o momentos individuales) a las macroscópicas (densidad, temperatura, presión). La forma de hacerlo es mediante un tratamiento estadístico apropiado, con los promedios adecuados.

Este paso de el mundo microscópico al macroscópico no es nada trivial, en particular cuando las partículas interaccionan entre ellas. La aparición de nuevos efectos o patrones a gran escala, que no se pueden prever simplemente basándose en la interacción microscópica, sino que son lo que se llama propiedades *emergentes*, es una de las características más destacadas del estudio de sistemas complejos. Las interacciones no-lineales combinadas con el hecho de que el sistema esté compuesto por muchas partículas suele ser el origen de muchos fenómenos tanto físicos como químicos o biológicos. Por tanto, la Mecánica Estadística (ME) es un área básica para entender desde el propio ADN o la inteligencia (humana y artificial), hasta escenarios tan exóticos como los agujeros negros.

### Notación y terminología.

- Llamaremos a un sistema **microscópico** cuando sus dimensiones sean del orden de las partículas constituyentes, en nuestro caso átomos, y por tanto  $\approx 10 \text{ \AA}$ .
- Llamaremos a un sistema **macroscópico** cuando sus dimensiones sean de un tamaño visible, del orden de mm o cm, lo cual implica que contiene un gran número de partículas constituyentes ( $> 10^{23}$ ).
- El estudio de las propiedades **macroscópicas** de un sistema (presión temperatura) es la **termodinámica**.
- Si las propiedades macroscópicas no cambian con el tiempo, consideraremos que el sistema está en equilibrio termodinámico.

Notar sin embargo que la definición de escalas micro/macro es arbitraria: podemos usar la mecánica estadística en Cosmología y llamar a una o unas pocas galaxias sistema microscópico (nuestras partículas constituyentes), y nuestro sistema **macroscópico** serían las estructuras a gran escala o el Universo entero.

Históricamente, la termodinámica se desarrolló bastante antes que la ME. A principios y mediados del s. XIX, Carnot, Clausius o Lord Kelvin entre otros ya desarrollaron las leyes de la termodinámica, aun sin saber la composición fundamental de la materia. La aproximación atomística a los sistemas macroscópicos comenzó con la *Teoría cinética* de gases diluidos, donde empezando de la interacción entre partículas se llegan a calcular propiedades termodinámicas. Esta teoría, desarrollada por Clausius, Maxwell y sobre todo Boltzmann fue desarrollada en la segunda mitad del XIX. A principios del s.XX, gracias a los trabajos de Gibbs y Boltzmann la ME estaba bastante desarrollada y basándose en ella, Einstein escribió su famoso artículo sobre el movimiento Browniano en 1905.

El desarrollo de la teoría de Boltzmann más allá de primer orden se debe a Chapman y Enskog (1916-1917), y aún a día de hoy, no está completa. Además, está muy relacionada con uno de los 23 problemas abiertos que propuso Hilbert a principios del s.XX como *problemas del siglo XX*, de los cuales sólo 8 están completamente resueltos.

El enunciado del sexto problema de Hilbert original trataba sobre:  
*The mathematical treatment of the axioms of physics*  
 (a) *axiomatic treatment of probability with limit theorems for foundation of statistical physics*  
 (b) *the rigorous theory of limiting processes "which lead from the atomistic view to the laws of motion of continua"*

Se considera solo resuelto en parte, dependiendo de como se interprete el enunciado.

La llegada de la Mecánica Cuántica (a la que se suele poner fecha de inicio también con el trabajo de Einstein en 1905 sobre el efecto fotoeléctrico, por el que recibió el premio Nobel), hizo replantearse algunos de los resultados de la ME, pero la base de la teoría siguió siendo válida. No solamente no perdió interés, sino que la interpretación probabilística de la Mecánica Cuántica (Born's rule, interpretación de Copenhagen) abrió las puertas a relaciones insospechadas entre las dos áreas. La validez de la ME no solo se ha mantenido durante todo el s. XX sino que también se ha vuelto una herramienta fundamental en Relatividad General y en cualquier intento de unificación de GR con la Mecánica Cuántica, sea via Quantum Gravity o Teoría de Cuerdas (entropía de los agujeros negros, radiación de Hawking).

Al fin y al cabo, su punto de partida es tan simple que es aplicable con gran generalidad: si tenemos sistemas formados por muchas *partículas*, como debe ser el tratamiento matemático riguroso (estadístico) para obtener las propiedades macroscópicas ?

### 1.1.2 Nociones básicas de probabilidad.

En **probabilidad clásica** se considera que todos los posibles sucesos del espectro tienen la misma probabilidad. Por ejemplo, si lanzamos un dado, la probabilidad de obtener cualquier valor del 1 al 6 es la misma ( $1/6$ ). Por tanto tendremos que la probabilidad de un suceso  $i$  será:

$$P_i = \frac{n_i}{N} \quad (1)$$

donde  $N$  es el número total de sucesos posibles y  $n_i$  el número total de formas en las que puede ocurrir el suceso  $i$ . Notar que la probabilidad está normalizada a la unidad, ya que

$$\sum_i P_i = \sum_i \frac{n_i}{N} = \frac{\sum_i n_i}{N} = \frac{N}{N} = 1 \quad (2)$$

Otra opción es lo que llamaremos probabilidad empírica, donde no se supone que todos los sucesos son igualmente probables, sino que se realizan experimentos para determinar la frecuencia de cada evento. Por ejemplo, lanzamos un dado 6000 veces y observamos que el 1 ha salido 995 veces, y asignamos  $P_1 = 995/6000$ .

Como veremos más adelante (y como se insiste reiteradamente en teoría de errores en el laboratorio, lo importante no será solo saber este valor, sino también la incerteza en este procedimiento.

La **ley de los grandes números** nos dice que, a medida que repetimos las medidas un número mayor de veces, la probabilidad empírica se va acercando cada vez más al valor esperado de la probabilidad clásica.

Llamaremos **sucesos independientes** a dos sucesos para los cuales la probabilidad de que ocurra cada uno de ellos no depende en absoluto de que el otro ocurra o no. En este caso la **ley de adición** probabilidad de que ocurra A o B será:

$$P(A \vee B) = P(A) + P(B) . \quad (3)$$

Por ejemplo, en una baraja de poker, la probabilidad de sacar un 4 o un 6 es  $\frac{4}{52} + \frac{4}{52} = \frac{8}{52}$ , porque son sucesos independientes. En cambio, la probabilidad de sacar un rey o un trébol es

$$P(rey) + P(tr) - P(rey \wedge tr) = \frac{4}{52} + \frac{13}{52} - \frac{1}{52} = \frac{16}{52} = \frac{4}{13}$$

porque no son sucesos independientes.

Para sucesos independientes, la **ley de multiplicación** nos dice que:

$$P(A \wedge B) = P(A)P(B) . \quad (4)$$

### Plantear varios ejemplo con dados, barajas, etc.

Llamaremos el **suceso complementario** de una suceso dado  $A$  al conjunto de todos los sucesos que no son  $A$ . Si llamamos  $B$  al complementario, tendremos que:

$$P(B) = 1 - P(A)$$

Recordemos que si repetimos un experimento  $N$  veces, y cada vez tenemos  $K$  sucesos posibles, si son independientes, el número total de sucesos posibles será  $K^N$ . Si los sucesos no son independientes, hay que estar atentos en cada caso a contar de forma correcta el número de sucesos posibles.

### 1.1.3 Nociones básicas de combinatoria.

Recordemos algún concepto básico más:

- Permutaciones: formas distintas de ordenar  $n$  objetos en  $n$  posiciones  $P_n = n!$  (el orden IMPORTA)
- Variaciones: formas distintas de ordenar  $n$  objetos tomados de  $r$  en  $r$  (el orden IMPORTA)

$$V_{n,r} = \frac{n!}{(n-r)!}$$

Notar que  $V_{n,n} = P_n$

- Combinaciones de  $n$  objetos tomados de  $r$  en  $r$  (el orden NO IMPORTA)

$$C_{n,r} = \frac{n!}{(n-r)!r!} \equiv \binom{n}{r}$$

- Permutaciones **con repetición**: número de formas distintas de ordenar  $n$  objetos de los cuales el primero se repite  $a$  veces, el segundo  $b$  veces, etc. (el orden IMPORTA)

$$P_{n,r} = \frac{n!}{a!b!\dots r!}$$

- Variaciones **con repetición**: formas distintas de ordenar  $n$  objetos tomados de  $r$  en  $r$  (el orden IMPORTA, pero podemos repetir elementos)

$$VR_{n,r} = n^r$$

- Combinaciones **con repetición** de  $n$  objetos tomados de  $r$  en  $r$  (el orden NO IMPORTA, pero podemos repetir elementos)

$$C_{n,r} = \binom{n+r-1}{r}$$

#### 1.1.4 Nociones básicas de estadística.

Valor medio. Consideremos una variable  $x$  que puede tomar  $N$  valores distintos  $x_i$  de  $i = 1, 2, \dots, N$ . Si llamamos  $N_i$  al número de veces que ha ocurrido el suceso  $x_i$ , el valor medio de  $x$  es:

$$\bar{x} \equiv \langle x \rangle = \frac{\sum_i N_i x_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i x_i}{N}$$

Como la probabilidad de que ocurra  $x_i$  es  $P_i = \frac{N_i}{N}$ , también podemos escribir

$$\bar{x} = \sum_i P_i x_i$$

Analógamente definimos el valor medio o valor esperado de cualquier función  $f(x)$  como

$$\overline{f(x)} \equiv \langle f(x) \rangle = \sum_i P_i f(x_i) \quad (5)$$

y recordar que se cumplen las propiedades:

$$\begin{aligned} \langle f(x) + g(x) \rangle &= \sum_i P_i (f(x_i) + g(x_i)) = \\ &= \sum_i P_i f(x_i) + \sum_i P_i g(x_i) = \langle f(x) \rangle + \langle g(x) \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \langle f(x)g(y) \rangle &= \sum_i \sum_j P_{ij} f(x_i)g(y_j) = \sum_i \sum_j P_i P_j f(x_i)g(y_j) \\ &= \sum_i P_i f(x_i) \sum_j P_j g(y_j) = \langle f(x) \rangle \langle g(y) \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

si son sucesos independientes.

### 1.1.5 Repaso de algunas integrales típicas.

- Calcular la integral de la Gaussiana.

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

- Recordar la función error:

$$\operatorname{erf}(y) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^y e^{-x^2} dx$$

- Demostrar

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx = n \int_0^{\infty} e^{-x} x^{n-1} dx = n!$$

- Definición de la función  $\Gamma(\alpha)$ :

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha-1} dx$$

y por tanto  $\Gamma(n+1) = n!$ ,  $\Gamma(\alpha+1) = \alpha\Gamma(\alpha)$ , y también  $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ ,  
o  $\Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ .

- Si definimos

$$I_{\alpha}(n) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx$$

probar que

$$\begin{aligned} I_{\alpha}(0) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \\ I_{\alpha}(1) &= \frac{1}{2\alpha} \\ I_{\alpha}(2) &= \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \alpha^{-3/2} \\ I_{\alpha}(3) &= \frac{1}{2\alpha^2} \\ I_{\alpha}(n) &= -\frac{\partial I(n-2)}{\partial \alpha} \end{aligned} \tag{8}$$

## 1.2 Aproximación de Stirling. Camino aleatorio. Distribución binomial. Valores medios del movimiento aleatorio. (Reif 1.1-1.4)

### 1.2.1 Aproximación de Stirling.

Cuando vayamos a contar estados, hemos visto que para el cálculo de permutaciones o combinaciones aparecen siempre factoriales, que debido a que siempre trabajaremos en el límite de grandes números, son valores enormes. La aproximación de Stirling es una forma de calcular  $N!$  de forma aproximada (pero muy precisa si  $N$  es grande). Veamos la derivación. Tomando logaritmos de  $N!$  tenemos que

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N = \sum_{i=1}^N \ln i \quad (9)$$

Esta suma corresponde aproximadamente al área debajo de la curva  $y = \ln(x)$  (hacer dibujo y razonar). Los mayores errores se concentran en la zona de valores de  $x$  pequeños, por tanto, a medida que  $N$  aumenta la aproximación será mejor. Tenemos pues:

$$\ln N! \approx \int_1^N dx \ln x = [x \ln(x) - x]_1^N = N \ln(N) - N + 1 \approx N \ln(N) - N \quad (10)$$

y, dado que  $N \gg 1$ , la aproximación de Stirling consiste en tomar

$$\ln N! \approx N \ln(N) - N. \quad (11)$$

Esto lo usaremos repetidas veces durante el curso.

En el caso general, si necesitamos un cálculo más preciso, un método práctico es hacer uso de la forma integral (válida para  $N > 0$ )

$$N! = \int_0^{\infty} e^{-x} x^N dx \quad (12)$$

es decir, la función Gamma  $\Gamma(z)$ , que está bien definida para todo número complejo, y que para los enteros cumple  $\Gamma(n+1) = n!$ .

Desde este punto de vista,  $N!$  es el área debajo de la curva dada por  $f(x) = e^{-x} x^N$  en el semiplano  $x > 0$ . Si dibujamos esta función, vemos que está picada alrededor de  $x = N$ , que es su único máximo.

**Ejercicio: comprobar que el único máximo es  $x = N$ .**

**Truco: Tomar logaritmos que es más fácil.**



Como la función está picada, sólo contribuirán significativamente a la integral los valores cercanos a  $x = N$ . Por tanto, vamos a reescribir el integrando haciendo una expansión en serie de Taylor alrededor de  $x = N$ . Consideremos  $x = N + \xi$ , con  $\xi \ll N$  :

$$\begin{aligned}
\ln(x^N e^{-x}) &= N \ln(x) - x = N \ln(N + \xi) - (N + \xi) \\
&= N \ln(N) + N \ln(1 + \xi/N) - (N + \xi) \\
&= N \ln(N) - (N + \xi) + N \left( \frac{\xi}{N} - \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{N^2} + \dots \right) \\
&\approx N \ln(N) - N - \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{N} .
\end{aligned} \tag{13}$$

donde hemos usado que  $\ln(1 + x) = x - x^2/2 + \dots$

Ahora ya podemos calcular  $N!$  haciendo la integral:

$$N! = \int_{-N}^{\infty} N^N e^{-N} e^{-\xi^2/2N} d\xi \approx N^N e^{-N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2/2N} d\xi \tag{14}$$

que no es más que la integral de una Gaussiana ( $= \sqrt{2\pi N}$ ). Por tanto tenemos:

$$N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N} \tag{15}$$

Notar que este resultado nos da la siguiente corrección a la aproximación de Stirling

$$\ln(N!) \approx N \ln(N) - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N). \tag{16}$$

### 1.2.2 Camino aleatorio y la distribución binomial.

El camino aleatorio (o *random walk*) consiste en considerar un movimiento aleatorio cambiando de dirección, donde cada paso tiene la misma longitud, y suponiendo que la dirección de un paso es independiente del anterior (esto también se conoce como cadena de Markov). Empecemos por el caso más simple, en una dimensión espacial, donde la dirección solo puede ser derecha o izquierda.

Consideremos una partícula inicialmente en el origen ( $x = 0$ ), y queremos calcular donde estará después de  $N$  saltos. Obviamente, dado que los pasos son todos iguales, digamos de longitud  $l$ , se habrá desplazado un número entero de veces  $l$ , es decir

$$x = ml \quad , \quad -N \leq m \leq N$$

Veamos como obtener la probabilidad  $P_N(m)$  de encontrar a la partícula en un punto dado  $x = ml$  después de  $m$  saltos. Llamemos  $n_1$  al número de saltos hacia la derecha y  $n_2$  al número de saltos hacia la izquierda. Por tanto, el número total de saltos  $N = n_1 + n_2$  y el desplazamiento neta será  $m = n_1 - n_2 = 2n_1 - N$ .

Llamemos  $p$  a la probabilidad de que el paso sea hacia la derecha y  $q = 1 - p$  la probabilidad de que el paso sea hacia la izquierda. Tras  $N$  saltos, la probabilidad de haber dado  $n_1$  saltos a la derecha y  $n_2$  a la izquierda es (son sucesos independientes):

$$P(n_1, n_2) = p^{n_1} q^{n_2}$$

Pero tenemos que tener en cuenta que hay muchas formas de dar el mismo número total de pasos en cada dirección (distintos órdenes), por tanto esta probabilidad se debe multiplicar por el número de **combinaciones** que llevan al mismo resultado final. Por tanto, tendremos que:

$$P_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} q^{N - n_1} . \quad (17)$$

que es lo que llamamos **distribución binomial**.

**Ejercicio: comprobar que está normalizada (aplicar el teorema del binomio de Newton).**

La probabilidad de tener un desplazamiento neto  $m$  la obtenemos simplemente poniendo  $n_1$  en función de  $m$  con  $n_1 = (N + m)/2$ .

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} p^{\frac{N+m}{2}} (1 - p)^{\frac{N-m}{2}} . \quad (18)$$

En el caso  $p = q = 1/2$  tendremos

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N. \quad (19)$$

**Ejercicio:** considerar  $l = 1$  y  $p = 1/2$  y calcular la probabilidad de encontrarnos en  $x = 0, 1, 2, 3$  tras realizar 3 saltos.

**Ejercicio:** hacer un programa en Python que calcule la distribución binomial dado  $N$  y grafique el histograma con las probabilidades en función de  $m$ .

### 1.2.3 Valores medios del movimiento aleatorio.

Calculemos el valor medio del número total de pasos hacia la derecha.

$$\bar{n}_1 = \sum_{n_1=0}^N n_1 P_N(n_1) = \sum_{n_1=0}^N n_1 \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \quad (20)$$

Para hacer este tipo de cálculos hay truco que simplifica mucho el cálculo y usaremos de forma recurrente. Notemos que

$$n_1 p^{n_1} = p \frac{\partial}{\partial p} p^{n_1} \quad (21)$$

por tanto

$$\begin{aligned} \bar{n}_1 &= \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p \frac{\partial}{\partial p} p^{n_1} q^{N-n_1} \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = N p (p+q)^{N-1} = N p \end{aligned} \quad (22)$$

donde hemos aplicado el Teorema del Binomio

$$\sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} = (p+q)^N \quad (23)$$

Así por ejemplo, si  $p = 1/2$ , tenemos que  $\overline{n_1} = \frac{N}{2}$ . Procediendo de forma análoga llegamos a que

$$\overline{n_2} = Nq,$$

Definimos el **n-ésimo momento** de una distribución como el valor esperado de la potencia n-ésima. Por ejemplo, el **segundo momento** de  $n_1$  es:

$$\begin{aligned}\overline{n_1^2} &= \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} n_1^2 p^{n_1} q^{N-n_1} \\ &= \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \\ &= \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 (p+q)^N \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} (N p (p+q)^{N-1}) \\ &= p (N (p+q)^{N-1} + p N (N-1) (p+q)^{N-2}) \\ &= pN + p^2 N^2 - p^2 N = p^2 N^2 + Np(1-p)\end{aligned}\tag{24}$$

Llamaremos **varianza o dispersión** al valor medio del segundo momento de la desviación sobre la media  $\Delta x = x - \bar{x}$ . A partir de los resultados anteriores, podemos obtener varios más de forma simple.

- Valor medio del desplazamiento:

$$\overline{m} = \overline{n_1 - n_2} = \overline{n_1} - \overline{n_2} = Np - Nq = N(p - q)\tag{25}$$

- El valor medio de la desviación es

$$\overline{(\Delta n_1)} = \overline{n_1 - \overline{n_1}} = \overline{n_1} - \overline{n_1} = 0\tag{26}$$

- Calculemos ahora la dispersión de  $n_1$ :

$$\begin{aligned}\overline{(\Delta n_1)^2} &= \overline{(n_1 - \overline{n_1})^2} = \overline{n_1^2 - 2\overline{n_1}n_1 + \overline{n_1}^2} = \overline{n_1^2} - 2\overline{n_1}\overline{n_1} + \overline{n_1}^2 \\ &= \overline{n_1^2} - \overline{n_1}^2 = \cancel{p^2 N^2} + Np(1-p) - \cancel{(Np)^2} = Npq\end{aligned}\tag{27}$$

Denotaremos por

$$\Delta^*_{n_1} = \sqrt{(\Delta n_1)^2}$$

a la **desviación estándar**. Por ejemplo, para  $p = q = 1/2$  obtenemos  $\Delta^*_{n_1} = \sqrt{N}/2$  como desviación estándar (va como  $\sqrt{N}$ ). La anchura relativa de la distribución será

$$\frac{\Delta^*_{n_1}}{n_1} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \sqrt{\frac{q}{pN}} \quad (28)$$

**Ejercicio:** calcular la desviación estándar del desplazamiento:

$$\Delta^*_m = \sqrt{N}.$$

### 1.3 La distribución de Poisson. Distribución Gaussiana. Densidad de probabilidad. (Reif 1.5-1.8)

#### 1.3.1 Distribución de Poisson.

Consideremos ahora un caso límite de la distribución binomial, aquel en el que  $p \ll 1$  y por tanto  $n_1 \ll N$ . Recordemos que

$$P_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} (1 - p)^{N - n_1} . \quad (29)$$

y obtengamos por separado los límites de los distintos factores. Por un lado tenemos que:

$$\frac{N!}{(N - n_1)!} = N(N - 1)(N - 2) \dots (N - n_1 + 1) \approx N^{n_1} . \quad (30)$$

Por otro lado, consideremos el factor  $(1 - p)^{N - n_1}$ . Tomando logaritmos y usando Taylor

$$\ln(1 - p)^{N - n_1} = (N - n_1) \ln(1 - p) \approx N(-p) \quad (31)$$

por tanto  $(1 - p)^{N - n_1} \approx e^{-Np}$ .

Definiendo el parámetro  $\lambda = Np$  y sustituyendo los resultados anteriores en la expresión de la probabilidad tenemos:

$$P_N(n_1) = \frac{\lambda^{n_1}}{n_1!} e^{-\lambda} . \quad (32)$$

Esta es la **distribución de Poisson**, para la cual tenemos que  $\overline{n_1} = \lambda$ . Vemos que en este caso, la distribución queda totalmente definida por solo el primer momento (solo depende de  $\lambda$ ).

### 1.3.2 Distribución normal o Gaussiana.

Consideremos ahora otro caso límite, el caso de  $N$  muy grande. Como hemos visto, para  $N$  grandes la distribución binomial tiene un pico muy acusado centrado en  $n_1 = \langle n_1 \rangle$ , y de anchura relativa  $\propto \frac{1}{\sqrt{N}}$ . Veamos pues si podemos obtener este caso de forma más detallada. Partimos de:

$$P_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} (1 - p)^{N - n_1} . \quad (33)$$

La idea principal es que, cerca del máximo, y que  $N \gg n_1 \gg 1$ , por tanto una variación de una unidad (o unas pocas) no van a cambiar mucho la probabilidad, es decir

$$|P_N(n_1 + 1) - P_N(n_1)| \ll P_N(n_1) \quad (34)$$

por tanto podemos aproximar la distribución de probabilidad discreta por una función continua. En ese caso, al máximo corresponderá a la condición  $\frac{dP(n_1)}{dn_1} = 0$ , o lo que es más conveniente

$$\frac{d \ln P(n_1)}{dn_1} = 0.$$

donde

$$\ln P(n_1) = \ln N! - \ln n_1! - \ln(N - n_1)! + n_1 \ln p + (N - n_1) \ln q . \quad (35)$$

Además, considerando un entorno  $n_1 = \langle n_1 \rangle + \eta$ , con  $|\eta| \ll \langle n_1 \rangle$ , podemos hacer un desarrollo de Taylor alrededor del máximo, es decir :

$$\ln P(n_1) = \ln P(\langle n_1 \rangle) + \left[ \frac{d \ln P(n_1)}{dn_1} \right]_{n_1=\langle n_1 \rangle} \eta + \frac{1}{2} \left[ \frac{d^2 \ln P(n_1)}{dn_1^2} \right]_{n_1=\langle n_1 \rangle} \eta^2 + \dots$$

El término lineal se va a anular (por definición, estamos en el máximo) y necesitamos calcular el término cuadrático. Obtengamos las derivadas. Para ello consideremos que

$$\frac{d \ln n!}{dn} \approx \frac{\ln(n+1)! - \ln(n)!}{1} = \ln \left( \frac{(n+1)!}{n!} \right) = \ln(n+1) \approx \ln n \quad (36)$$

Por tanto:

$$\frac{d \ln P(n_1)}{dn_1} \approx -\ln n_1 + \ln(N - n_1) + \ln p - \ln q = \ln \frac{(N - n_1)p}{n_1 q} . \quad (37)$$

Sustituyendo en  $n_1 = \langle n_1 \rangle$ , usando que  $p+q = 1$  e igualando a cero obtenemos

$$\langle n_1 \rangle = Np$$

como era de esperar.

La segunda derivada será:

$$\frac{d^2 \ln P(n_1)}{dn_1^2} \approx -\frac{1}{n_1} - \frac{1}{(N - n_1)} \quad (38)$$

que en el máximo vale

$$\left[ \frac{d^2 \ln P(n_1)}{dn_1^2} \right]_{n_1=\langle n_1 \rangle} = -\frac{1}{Np} - \frac{1}{(N - Np)} = -\frac{1}{N} \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{1-p} \right) = -\frac{1}{Npq} \quad (39)$$

Así pues tenemos que

$$\ln P(n_1) = \ln P(\langle n_1 \rangle) - \frac{1}{2} \frac{1}{Npq} \eta^2 + \dots$$

y por tanto

$$P(n_1) = P(\langle n_1 \rangle) e^{-\frac{\eta^2}{2Npq}}$$

**Ejercicio: normalizar la distribución de probabilidad y obtener que**

$$P(\langle n_1 \rangle) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}}$$

Hemos llegado por tanto a que, si  $N$  es muy grande, la probabilidad de dar  $n_1$  pasos a la derecha, y por tanto un desplazamiento neto  $m$ , será

$$P(n_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} e^{-\frac{(n_1 - \langle n_1 \rangle)^2}{2Npq}} \quad (40)$$

y recordemos que  $n_1 = (N + m)/2$  y  $\langle n_1 \rangle = pN$ .

Consideremos ahora la distribución para el desplazamiento real  $x = ml$ . Como  $N$  es muy grande, aunque la distribución es discreta, es muy densa, y dentro de un intervalo  $dx$  habrá muchos posibles valores posibles (es decir  $dx \gg l$ ). Por ejemplo, supongamos que  $l$  tiene escala atómica o molecular,



pero estamos interesados en  $dx$  macroscópicos del orden de  $mm$  o  $cm$ . Para pasar al continuo, consideremos

$$x = ml = (2n_1 - N)l \quad (41)$$

$$dx = 2l\Delta n_1 \quad (42)$$

$$P(n_1)\Delta n_1 = P(x)dx \quad (43)$$

$$P(x) = \frac{P(n_1(x))}{2l} \quad (44)$$

donde a  $P(x)$ , la llamamos **densidad de probabilidad**, y tiene unidades (en este caso inversa de longitud,  $cm^{-1}$ , por ejemplo).

Definiendo las siguientes dos cantidades:

$$\begin{aligned} \mu &= (p - q)Nl \\ \sigma &= \sqrt{4Npq} \, l . \end{aligned} \quad (45)$$

obtendremos

$$P(n_1) = \frac{1}{l\sqrt{8\pi Npq}} e^{-\frac{\left(\frac{(x/l+N)}{2} - pN\right)^2}{2Npq}} \quad (46)$$

$$P(n_1) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x+Nl-2pNl)^2}{2\sigma^2}} \quad (47)$$

$$P(n_1) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-Nl(2p-1))^2}{2\sigma^2}} \quad (48)$$

y la probabilidad de que el desplazamiento haya sido entre  $x$  y  $x + dx$  es

$$P(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (49)$$

**Ejercicio: comprobar que  $\langle x \rangle = \mu$  y que  $\langle (\Delta x)^2 \rangle = \sigma^2$ . Es decir,  $\mu$  es la media y  $\sigma$  la desviación típica .**

## 1.4 Cálculo general de valores medios en un camino aleatorio. (Reif 1.9-1.11)

Consideremos de nuevo el problema del camino aleatorio en una dimensión, pero en el caso general donde el desplazamiento de cada paso puede ser diferente. Denotemos por  $s_i$  el desplazamiento (que puede ser positivo o negativo) en el paso  $i$ -ésimo, y por  $w(s_i)$  la probabilidad de que en el paso  $i$ -ésimo estamos entre  $s_i$  y  $s_i + ds_i$ . Estamos suponiendo de nuevo que esta probabilidad es independiente de los pasos que hayamos dado anteriormente. Por simplificar, supongamos que  $w$  es la misma para cualquier paso, aunque lo que hagamos se puede hacer en el caso completamente general, para cualquier distribución de probabilidad que también pueda variar para distintos pasos.

Queremos calcular el desplazamiento total  $x$ , tras  $N$  pasos aleatorios. En particular, nos interesaría la probabilidad  $\mathcal{P}(x)dx$  de que después de  $N$  pasos estemos entre  $x$  y  $x+dx$ . Con esto también podremos calcular el valor medio, y en general cualquier momento de  $x$ . Pero vamos el planteamiento general sin conocer  $\mathcal{P}(x)dx$  a priori.

El desplazamiento total será:

$$x = s_1 + s_2 + \dots + s_N = \sum_{i=1}^N s_i \quad (50)$$

y tomando medias

$$\langle x \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N s_i \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle. \quad (51)$$

Ahora tenemos en cuenta que  $w(s_i)$  es la misma para cualquier  $i$ , lo que nos lleva a que todos los desplazamientos medios en cada paso  $\langle s_i \rangle = \int s w(s) ds \equiv \langle s \rangle$  son iguales, y por tanto:

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle = N \langle s \rangle. \quad (52)$$

Calculemos ahora la dispersión:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle. \quad (53)$$

Recordemos que

$$\Delta x = x - \langle x \rangle = \sum_{i=1}^N (s_i - \langle s \rangle) \equiv \sum_{i=1}^N \Delta s_i \quad (54)$$

y por tanto

$$(\Delta x)^2 = \left( \sum_{i=1}^N \Delta s_i \right) \left( \sum_{j=1}^N \Delta s_j \right) = \sum_{i=1}^N (\Delta s_i)^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \Delta s_i \Delta s_j. \quad (55)$$

Ahora ya podemos tomar la media de esta expresión

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta s_i)^2 \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \langle \Delta s_i \Delta s_j \rangle \quad (56)$$

pero el segundo término va a ser cero, porque estamos suponiendo que cada  $i, j$  distintos son independientes, y por tanto

$$\langle \Delta s_i \Delta s_j \rangle = \langle \Delta s_i \rangle \langle \Delta s_j \rangle = 0 \quad (57)$$

porque  $\langle \Delta s_i \rangle = \langle s_i - \langle s \rangle \rangle = \langle s \rangle - \langle s \rangle = 0$ . Así pues llegamos a

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta s_i)^2 \rangle \quad (58)$$

En otras palabras, la media de todos los términos cruzados es cero, porque en promedio tenemos las mismas contribuciones negativas y positivas, pero el término de los cuadrados siempre es positivo y suma. Además, como las probabilidades eran las mismas para todo paso  $i$ , tendremos  $(\Delta s_i)^2 = (\Delta s)^2$  y de nuevo podemos hacer la suma

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = N \langle (\Delta s)^2 \rangle \quad (59)$$

donde

$$\langle (\Delta s)^2 \rangle = \int w(s) (\Delta s)^2 ds \quad (60)$$

es la dispersión del desplazamiento en cada paso individual. La desviación cuadrática media, por tanto, irá como  $\sqrt{N}$ , lo cual implica que en términos relativos

$$\frac{\Delta^{rms}x}{\langle x \rangle} = \frac{\Delta^{rms}s}{\langle s \rangle} \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (61)$$

es decir, la dispersión relativa de los valores de la distribución respecto a la media se va haciendo cada vez más pequeña a medida que  $N$  crece.

**NOTA:** Para repasar y recordar el concepto de la delta de Dirac podemos consultar por ejmplo el Apéndice A7 del Reif. Recordemos la representación integral:

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ik(x-x_0)} \quad (62)$$

#### 1.4.1 Cálculo de la distribución de probabilidad.

Veamos como podemos calcular la probabilidad  $\mathcal{P}(x)dx$  de encontrar  $x$  entre los valores  $x$  y  $x + dx$ . recordemos que el desplazamiento total tras  $N$  pasos es:

$$x = s_1 + s_2 + \dots + s_N = \sum_{i=1}^N s_i . \quad (63)$$

Como estamos considerando que cada paso es un suceso independiente, la probabilidad total será el producto de las probabilidades de cada paso. Si llamamos  $w(s_i)$  a la probabilidad de desplazarse entre  $s_i$  y  $s_i + ds_i$  en el paso  $i$ -ésimo, tendremos:

$$w(s_1)ds_1 \cdot w(s_2)ds_2 \dots w(s_N)ds_N . \quad (64)$$

Esto corresponde a una realización particular. Para encontrar la probabilidad total tendremos que **sumar sobre todas las posibles combinaciones de  $s_i$ , siempre sujetas a la condición** que la suma de desplazamientos total caiga en el intervalo entre  $x$  y  $x + dx$ . Es decir:

$$\mathcal{P}(x)dx = \int \int \dots \int w(s_1)w(s_2) \dots w(s_N)ds_1ds_2 \dots ds_N \quad (65)$$

PERO sujeto a la restricción

$$x < \sum_{i=1}^N s_i < x + dx . \quad (66)$$

Si conocemos las expresiones de las  $s_i$  y podemos hacer la integral, tenemos el problema resuelto. Aunque esto no parece fácil, ya que no está claro como podemos imponer las restricciones.

Una forma de hacerlo es integrar sobre todo el espacio de parámetros, pero introduciendo las restricciones en el integrando, mediante el uso de la delta de Dirac.

$$\mathcal{P}(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} w(s_1)w(s_2) \dots w(s_N) \left[ \delta \left( x - \sum_{i=1}^N s_i \right) dx \right] ds_1 ds_2 \dots ds_N \quad (67)$$

Si ahora recordamos la siguiente representación analítica

$$\delta \left( x - \sum s_i \right) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ik(x - \sum s_i)} \quad (68)$$

podemos reordenar la integral como sigue:

$$\mathcal{P}(x) = \frac{1}{2\pi} \int dk e^{ikx} \int ds_1 w(s_1) e^{-iks_1} \int ds_2 w(s_2) e^{-iks_2} \dots \int ds_N w(s_N) e^{-iks_N} \quad (69)$$

lo cual no es más que el producto de  $N$  veces la misma integral. Si denotamos por:

$$\mathcal{Q}(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} ds w(s) e^{-iks} \quad (70)$$

podemos escribir

$$\mathcal{P}(x) = \frac{1}{2\pi} \int dk e^{ikx} [\mathcal{Q}(k)]^N , \quad (71)$$

es decir, hemos reducido el problema a realizar una transformada de Fourier y una transformada inversa.

## 2 Tema 2: Principios fundamentales y colectividades

### 2.1 Postulado fundamental de la mecánica estadística. Ejemplos clásico y cuántico. (Reif 2.1-2.4)

Tras haber revisado algunos conceptos estadísticos básicos, ahora podemos empezar con el objetivo principal del curso: la descripción estadística de sistemas de muchas partículas. La combinación de estas ideas con las leyes de la mecánica que describen la interacción y el movimiento de cada partícula nos llevara a formular la **mecánica estadística**.

Empecemos con una analogía muy simple, para luego repetir los pasos en un sistema más complejo. Consideremos un juego consistente en lanzar 10 dados sobre una mesa, los ingredientes necesarios para estudiar el problema son:

- Especificar en que consiste exactamente el **estado del sistema**. En este caso, sería el conocimiento de cada uno de los 10 valores que quedan en la cara de arriba de cada dado tras lanzarlos sobre la mesa.
- La **colectividad estadística**. Este ejemplo es totalmente determinista. Si conociéramos con precisión las posiciones y velocidades iniciales de los dados, y pudiéramos realizar un cálculo exacto de las trayectorias, podríamos predecir el resultado del lanzamiento. Como esto no es, en general, posible, nos tenemos que conformar con conocer la probabilidad de que se obtenga un determinado estado particular. Nuestro objetivo desde el punto de vista teórico es describir como obtener esa probabilidad a partir de postulados simples y fundamentales.
- **Postulado básicos sobre probabilidades a priori**. Para poder empezar, tenemos que postular algunas cosas básicas. Por ejemplo, que todos los dados son iguales, no están cargados, y la probabilidad de sacar cada uno de los números es por tanto  $1/6$ . Esto puede incluir otras cosas como que los dados se comportan igual si se lanzan a una hora u otra, o en lugar distinto. El postulado solo se puede comprobar experimentalmente a posteriori, a medida que realizamos más experimentos y nuestras predicciones se confirman podemos confiar más en la veracidad de estos, aunque técnicamente nunca lo podremos saber al 100%.

- **Cálculo de probabilidades.** Una vez adoptados los postulados, es simplemente cuestión de aplicar las leyes de la probabilidad para calcular la probabilidad de cualquier posible resultado del experimento.

Profundicemos ahora un poco más en cada uno de estos pasos, para un sistema de  $N$  partículas, con  $N$  muy grande.

**NOTA:** recordemos las definiciones de sistemas aislados (conserva energía total y número de partículas), sistemas cerrados (puede intercambiar energía pero no materia) y abiertos (puede cambiar todo).

- Especificación del **estado del sistema**. Si el sistema es clásico, el estado sería la posición y velocidad de todas y cada una de las partículas. En un sistema cuántico, el sistema está descrito por la función de onda que a su vez depende de una serie de coordenadas o momentos (generalizados), números cuánticos (incluyendo spin) etc. en un instante determinado. Esto describe completamente el sistema.

**Definición:** llamaremos estado microscópico o **MICROESTADO** a los estado descritos de esta forma.

- La **colectividad estadística**. Totalmente análogo al caso de los dados, pero con mucha más información.
- **Postulado básicos.** El único requerimiento que podemos hacer es que se cumplan las leyes de la física. Por ejemplo, en un sistema aislado del que conocemos su energía  $E$ , el estado debe de ser tal que la suma de todas las energías de las partículas sea igual a  $E$ . Pero puede haber multitud de microestados con la misma energía. El problema es pues asignar probabilidades a cada uno de los estados.

El **postulado fundamental de la mecánica estadística** dice que en **todo sistema aislado y en equilibrio**, cada uno de los microestados posibles es equiprobable.

- **Cálculo de probabilidades.** Una vez establecido el postulado fundamental, el cálculo de probabilidades es relativamente simple: se reduce a contar los microestados que satisfacen una determinada condición. Consideremos un sistema aislado y en equilibrio del cual sabemos su energía, comprendida entre  $E$  y  $E + \delta E$ . Denotemos por  $\Omega(E)$  al número total de microestados de este sistema. Supongamos que una parte de

esos estados corresponden a un cierto valor  $y_k$  de un parámetro  $y$ , y denotaremos a esa cantidad de estados por  $\Omega(E, y_k)$ . La probabilidad de que ese parámetro tenga el valor particular  $y_k$  será simplemente:

$$P(y_k) = \frac{\Omega(E, y_k)}{\Omega(E)}.$$

Con esto, podemos por ejemplo calcular el valor medio del parámetro  $y$  en el sistema:

$$\langle y \rangle = \frac{\sum_k y_k \Omega(E, y_k)}{\Omega(E)},$$

o cualquier otro momento superior.

Veamos algunos ejemplos prácticos:

- Considera un sistema de 3 partículas de spin  $1/2$ , de forma que el momento magnético solo puede tomar los valores  $\pm\mu$  (up/down), situado en un campo magnético externo  $H$ . La energía de cada partícula tomará los valores  $E_i = \pm muH$ , dependiendo de su orientación. Discutir algunos casos según la energía total del sistema (estados accesibles, probabilidades, etc.).
- Considerar un volumen dividido en dos mitades (izquierda/derecha) en el que hay  $N$  partículas que no interaccionan y distinguibles. El número total de estados posibles será  $2^N$ . Discutir de forma explícita el caso de  $N = 4$
- Ejemplo de la caja partida en dos, pero con volumen y número de partículas distintos ( $V_1, V_2, N_1, N_2$ ) aunque sujetos a las condiciones  $V = V_1 + V_2$  y  $N = N_1 + N_2$ . Definimos  $V_1 = pV$  y  $V_2 = qV$ , donde  $p + q = 1$ . El número total de microestados será

$$\Omega_{tot}(N_1, N_2, V_1, V_2) = \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} V_1^{N_1} V_2^{N-N_1} = (V_1 + V_2)^N = V^N \quad (1)$$

- Discutir el ejemplo de un oscilador armónico clásico y repasar el concepto de espacio de fases en este contexto.



## 2.2 Entropía y Temperatura. (Reif 3.1-3.5)

Tras repasar algunas ideas básicas sobre probabilidad, e introducir el postulado fundamental de la Mecánica Estadística, vamos ahora a ver como a partir de estas ideas básicas podemos llegar a conclusiones muy generales sobre los sistemas macroscópicos y enlazar con la termodinámica.

### 2.2.1 Irreversibilidad y equilibrio.

Consideremos un sistema aislado del que conocemos su energía (entre  $E$  y  $E+\delta E$ ), y denotemos por  $\Omega$  el número total de estado **accesibles** del sistema. Es decir, estados que satisfacen una serie de ligaduras, que podemos indicar especificando los valores concretos de una serie de parámetros  $y_1, y_2, \dots y_n$  que caracterizan el sistema a nivel macroscópico. Podemos pues escribir que el número de estado accesibles es

$$\Omega(y_1, y_2, \dots y_n)$$

que como siempre representa el número de estado accesibles en los que cada parámetro tiene valores entre  $y_i$  y  $y_i + \delta y_i$ . Inicialmente, cada uno de los  $\Omega$  estados tiene la misma probabilidad. Supongamos ahora que quitamos algunas de las condiciones o ligaduras. Está claro que los estados que eran accesibles lo siguen siendo, pero puede que ahora tengamos accesibles nuevos estados, es decir, siempre se cumple  $\Omega_f \geq \Omega_i$ . Supongamos que  $\Omega_f > \Omega_i$ , inmediatamente tras liberar las ligaduras el sistema no puede estar en ninguno de los estados *nuevos*, por tanto el sistema sólo está ocupando una fracción  $P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f}$  del total de estados accesibles  $\Omega_f$ . Este sistema **NO está en equilibrio**. En el caso en que  $\Omega_f \gg \Omega_i$ , la probabilidad de encontrar al sistema en uno de los estados iniciales es muy baja. Por tanto, habrá una tendencia a que con el tiempo el sistema se reajuste y acabe con los distintos subsistemas de la colectividad en una situación donde estén distribuidos sobre todos los estados accesibles (anteriores y nuevos). Este proceso se llama alcanzar el (nuevo) equilibrio.

Si ahora intentamos reintroducir la ligadura, como los subsistemas estarán distribuidos sobre  $\Omega_f$ , y es improbable que esté en uno de los  $\Omega_i$ , el sistema no volverá a sus condiciones iniciales. Cuando esto sucede, diremos que el proceso es irreversible. Por otro lado, si sucede que  $\Omega_f = \Omega_i$ , entonces el proceso será reversible.

Puntos importantes a considerar:

- Todo se basa en probabilidades, la irreversibilidad es improbable, no imposible.
- No hemos hablado de tiempos de escala, habrá que ver en detalla la escala de tiempo para llegar al equilibrio y compararla con la del experimento. Si el experimento es mucho más rápido que el tiempo para llegar a equilibrio, es probable que nada cambie.

### 2.2.2 Distribución de energía entre sistemas en equilibrio.

Consideremos dos sistemas macroscópicos en contacto térmico,  $A$  y  $A'$ , con energía entre  $E$  y  $\delta E$ , y  $E'$  y  $\delta E'$ , y con estados accesibles  $\Omega(E)$  y  $\Omega'(E')$ , respectivamente. Permitimos que los sistemas intercambien energía, pero el sistema total  $A + A'$  es aislado, es decir  $E^0 = E + E'$  permanece constante, por tanto podemos describir el sistema completamente especificando solo  $E$ , ya que  $E' = E^0 - E$ .

Denotemos por  $\Omega^0(E)$  al número de estados accesibles por  $A^0 = A + A'$  cuando  $A$  tiene una energía entre  $E$  y  $\delta E$ . La probabilidad de encontrar el sistema combinado en uno de estos estados será proporcional a  $\Omega^0(E)$ ,  $P(E) = C\Omega^0(E)$ , o más explícitamente

$$P(E) = \frac{\Omega^0(E)}{\Omega_{tot}^0}$$

donde  $\Omega_{tot}^0$  es el total de estados accesibles a  $A^0$  (sin restricciones, sin especificar  $E$ ). Otra forma de definir la constante sería

$$\frac{1}{C} = \Omega_{tot}^0 = \sum_E \Omega^0(E) .$$

Si tenemos en cuenta que hemos fijado la energía total, podemos decir que

$$\Omega^0(E) = \Omega(E)\Omega'(E^0 - E)$$

y correspondientemente podemos decir que la probabilidad de que el sistema  $A$  tenga una energía alrededor de  $E$  es

$$P(E) = C\Omega(E)\Omega'(E^0 - E) .$$

Investiguemos un poco la dependencia de  $P(E)$  con  $E$ . Sabemos que  $A$  y  $A'$  son sistemas con muchos grados de libertad, y por tanto  $\Omega(E)$  y  $\Omega'(E')$  crecen muy rápidamente con  $E$  y  $E'$ . Es decir, si aumentamos  $E$ , el factor  $\Omega(E)$  crecerá muy rápidamente pero el factor  $\Omega'(E')$  decrecerá también rápidamente. Como  $P(E)$  es el producto de estos dos factores, habrá un máximo muy pronunciado en algún valor particular de  $E$ , y será muy estrecho ( $\Delta E \ll E$ ). Para encontrar este máximo, podemos tomar logaritmos, es decir queremos resolver:

$$\frac{\partial \ln P(E)}{\partial E} = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial E} = 0 .$$

Como

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E' - E)$$

tenemos

$$\frac{\partial \ln P(E)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} - \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} = 0 .$$

Por conveniencia, llamemos

$$S = k \ln \Omega$$

donde  $k$  es una constante que ya determinaremos, y podremos asignar las unidades que convenga. Con esta definición, la condición de máxima probabilidad también se puede expresar diciendo que  $S + S' =$  sea máxima.

Si ahora definimos la función  $\beta(E) = \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E}$ , el máximo estará en la  $\tilde{E}$  tal que

$$\beta(\tilde{E}) = \beta'(\tilde{E}')$$

donde notamos que  $\beta^{-1}$  tiene dimensiones de energía. En función de  $S$  tenemos que

$$\beta = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} \equiv \frac{1}{kT}$$

donde hemos definido un último parámetro  $T$ , y el máximo corresponde a la condición  $T = T'$ .

### 2.2.3 Entropía y temperatura.

Repasemos a continuación lo que acabamos de decir, pero usando otros nombres ya conocidos. Tras poner en contacto los dos sistemas, si el número de partículas es grande, va a ser mucho más probable que evolucione de tal

forma que lleguemos a un máximo de probabilidad con energía  $E = \tilde{E}$ , y el valor de  $S$  en el nuevo sistema será:

$$S_f = S(\tilde{E}) + S'(E^0 - \tilde{E}) \geq S(E) + S'(E^0 - E).$$

Vale la pena enfatizar que no hay una razón a priori por la cual el primer sistema deba tener una energía fija una vez que está en contacto con el segundo sistema. Pero la gran cantidad de partículas involucradas significa que es abrumadoramente probable que se encuentre con energía  $\tilde{E}$ , que maximiza el número de estados del sistema combinado. Por el contrario, una vez estamos en este conjunto más grande de estados, es muy poco probable que el sistema vuelva a encontrarse en un estado con cualquier otra energía diferente de  $\tilde{E}$ . Es este simple hecho el responsable de toda la irreversibilidad que vemos en el mundo que nos rodea. Si ahora *llamamos entropía* a la función

$$S = k \ln \Omega,$$

e identificamos  $k = 1.381 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1}$  con la **constante de Boltzmann**  $k_B$ , vemos que esto no es otra cosa que la segunda ley de la termodinámica: "la entropía aumenta". Cuando se combinan dos sistemas, o, de manera equivalente, cuando se eliminan las restricciones de un sistema, el número total de estados disponibles se amplía enormemente.

Otra forma de razonar para llegar a la misma conclusión es la siguiente. Partiendo de dos hechos:

- La entropía es una variable extensiva, y por tanto si juntamos dos sistemas con  $S_1$  y  $S_2$ , el sistema total cumple  $S = S_1 + S_2$ .
- El número total de microestados cuando unimos dos sistemas con  $\Omega_1$  y  $\Omega_2$  es necesariamente  $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$ ,

cual será la función  $S(\Omega)$  que cumple estas condiciones ? La única solución es una función logarítmica, con una constante multiplicativa a determinar. Esta definición es conocida como la **entropía de Boltzmann**.

Como hemos visto, la segunda ley ha surgido exclusivamente de argumentos probabilísticos. Decimos, por ejemplo, que es "muy poco probable" que el sistema vuelva a su configuración inicial. Podemos pensar que esto nos deja un poco de margen. Quizás, a veces podemos tener suerte y encontrar contraejemplos. Seguramente de vez en cuando uno pueda encontrar el sistema en un estado con una energía diferente, pero de hecho, esto nunca

sucede. Cuando hablamos de  $10^{23}$  partículas, la frase “altamente improbable” se puede sustituir por ridículamente improbable, para indicar una violación de la segunda ley. El número increíblemente grande de estados posibles en un sistema macroscópico significa que las violaciones ocurren solo en escalas de tiempo absurdas: exponenciales de exponenciales (mucho mayor que la edad del Universo). Por tanto, es una buena definición operativa emplear la palabra “nunca”.

Revisemos ahora la definición:

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

que hemos introducido como una simple definición, que ahora vemos claramente que es la de **temperatura**. Pero, ¿es esta una buena definición? ¿está de acuerdo con la idea de temperatura que tenemos? ¿Por qué es la misma  $T$  que hace subir el mercurio?, ¿Por qué es la misma  $T$  la que nos hace gritar cuando colocamos la mano sobre una estufa caliente? Primero, observemos que  $T$  tiene las unidades correctas, cortesía de la constante de Boltzmann. Pero esa fue simplemente una elección de convención. Para entenderlo bien debemos pensar más detenidamente sobre el tipo de propiedades que esperamos. Describiremos esto con cierto detalle en las siguientes clases. Por ahora basta con describir la propiedad clave de la temperatura, que es la siguiente: supongamos que tomamos dos sistemas, cada uno en equilibrio y cada uno a la misma temperatura  $T$ , y los colocamos en contacto para que puedan intercambiar energía. Entonces ... no sucede nada, ya que hemos visto que la condición que maximiza la entropía es equivalente a la condición  $T = T'$ .

Supongamos ahora que reunimos dos sistemas a temperaturas ligeramente diferentes. Intercambiarán energía, pero la conservación de la energía total asegura que lo que el primer sistema cede, el segundo sistema lo recibe y viceversa ( $\delta E = -\delta E'$ ). Si el cambio de entropía es pequeño, está bien aproximado por:

$$\begin{aligned} \delta S &= \frac{\partial S(E)}{\partial E} \delta E + \frac{\partial S'(E')}{\partial E} \delta E' = \\ &= \left( \frac{\partial S(E)}{\partial E} - \frac{\partial S'(E')}{\partial E} \right) \delta E = \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \delta E \end{aligned} \quad (2)$$

Como la segunda ley nos dice que  $\delta S > 0$ , esto significa que si  $T > T'$  entonces  $\delta E < 0$  y la energía pasa siempre del sistema caliente al frío.

### 2.2.4 Colectividad microcanónica y entropía de Gibbs.

Consideremos un sistema **aislado** donde el único parámetro relevante es el volumen  $V$ , que contiene un número de partículas constante y su energía está fijada entre  $E$  y  $E + \delta E$ . Si denotamos la energía de un estado  $i$  por  $E_i$ , la probabilidad de encontrar al sistema en ese estado será  $P_i = C$  si  $E < E_i < E + \delta E$ , donde  $C$  es una constante a determinar por normalización  $\sum_r P_i = 1$ , o  $P_i = 0$  en cualquier otro caso. A una colectividad de este tipo la llamaremos **colectividad microcanónica**.

Consideremos una colectividad microcanónica con  $N$  copias de un sistema, donde todas las copias tienen la misma probabilidad  $P_i$  de estar en un estado  $i$  dado. Si  $N$  es grande, el número total de sistemas en el estado  $i$  será  $n_i = NP_i$ . Las formas posibles de ordenar estas  $N$  copias, de forma que tengamos  $n_1$  en el estado 1,  $n_2$  en el estado 2, etc. (hasta  $r$  posibles estados distintos) serán:

$$\Omega_N = \frac{N!}{n_1! \dots n_r!}. \quad (3)$$

Calculemos la entropía

$$S_N = k \ln \Omega_N = k \left( \ln N! - \sum_{i=1}^r \ln n_i! \right) \quad (4)$$

y usando la aproximación de Stirling ( $\ln N! = N \ln N - N$ ) tenemos

$$\begin{aligned} S_N &= k \left( N \ln N - N - \sum_{i=1}^r (n_i \ln n_i - n_i) \right) \\ &= k \left( N \ln N - \sum_{i=1}^r n_i \ln n_i \right) = k \left( N \ln N - \sum_{i=1}^r NP_i (\ln N + \ln P_i) \right) \\ &= kN \ln N - kN \ln N \sum_{i=1}^r P_i - k \sum_{i=1}^r NP_i \ln P_i \\ &= -kN \sum_{i=1}^r P_i \ln P_i \end{aligned} \quad (5)$$

Esta es la entropía total de las  $N$  réplicas, por tanto la entropía de una de ellas es

$$S = -k \sum_{i=1}^r P_i \ln P_i \quad (6)$$

que se conoce como **entropía de Gibbs**. Esta definición tiene la misma forma que la **entropía de Shannon** en teoría de la información (sin la  $k$ , porque no es Física y no hay unidades), aunque normalmente se aplica a sistemas binarios (0 y 1) con probabilidades 0.5.

### 2.3 Colectividad canónica. Función de partición. (Reif 6.1-6.2)

Hasta ahora nos hemos centrado en sistemas aislados, y hemos introducido la colectividad microcanónica que representa sistemas aislados en equilibrio. Entender estos sistemas es muy importante, ya que si tenemos un sistema que no está aislado siempre podremos considerar el sistema más su entorno y el conjunto será un sistema aislado. Aunque puede resultar muy complicado calcular el número total de microestados.

Consideremos ahora el caso de un sistema  $A$  que puede intercambiar calor con su entorno  $A'$ . La energía total del sistema  $A_0 = A + A'$  será  $E^0 = E_r + E'$  (como siempre, con variación entre  $E^0$  y  $E^0 + \delta E$ ). La energía del sistema  $A$  (digamos  $E_r$ ) no está definida ya que podemos intercambiar energía con el entorno  $A'$ , que suponemos es mucho más grande (muchos más estados) que  $A$ .

Cuando  $A$  está en un estado definido  $r$ , el número de estados accesibles al sistema combinado  $A^0 = A + A'$  será el número de estados accesibles a  $A'$ , para que su energía sea  $E' = E^0 - E_r$  (en un rango  $\delta E$ ), es decir

$$P_r = C' \Omega'(E^0 - E_r)$$

donde  $C'$  es una constante de normalización a determinar con la condición  $\sum_r P_r = 1$ . Si ahora tenemos en cuenta que el sistema  $A$  es mucho más pequeño que  $A'$ , tendremos que  $E_r \ll E^0$ , y podemos hacer la siguiente expansión:

$$\ln \Omega'(E^0 - E_r) = \ln \Omega'(E^0) - \left( \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right)^0 E_r + \dots$$

donde el término

$$\beta \equiv \left( \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right)^0$$

se evalúa a la energía fija  $E' = E^0$ , y por tanto es independiente de  $A$  y  $E_r$ , y va a representar la *temperatura* que caracteriza la reserva de energía  $A'$ ,

$$\beta = (kT)^{-1}.$$

Es decir,  $A'$  es tan grande que su temperatura no se ve afectada por un intercambio pequeño de energía con  $A$ . Por tanto, la probabilidad se puede escribir como:

$$P_r = C e^{-\beta E_r}$$

donde la constante  $C$  ha reabsorbido el factor constante  $\ln \Omega(E^0)$ , y la normalización de la probabilidad nos lleva a:

$$C^{-1} = \sum_r e^{-\beta E_r},$$

con lo cual

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}.$$

Al factor de normalización  $Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$  se le llama **función de partición**.

Hemos llegado al resultado anterior con argumentos generales, sin demasiado rigor, pero el resultado es totalmente válido y se puede obtener de otras formas. Veamos una deducción alternativa.

Partimos de la expresión de la entropía de Gibbs

$$s = -k \sum_r P_r \ln P_r$$

y queremos ver como podemos maximizar la entropía (2ª ley), teniendo en cuenta dos ligaduras:

- Normalización de la probabilidad  $\sum_r P_r = 1$ ,
- Energía media fija  $\langle E \rangle = \sum_r P_r E_r = \text{const.}$

El método matemático para maximizar una función con ligaduras es el de los multiplicadores de Lagrange.



---

**EJERCICIO:** Aplicar el método de los multiplicadores de Lagrange para obtener la ecuación:

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}.$$

Introducimos los multiplicadores  $\alpha$  y  $\beta$  y planteamos la ecuación:

$$\frac{\partial}{\partial P_r} \left[ \sum_r P_r \ln P_r + \alpha \left( \sum_r P_r - 1 \right) + \beta \left( \sum_r P_r E_r - \langle E \rangle \right) \right] = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial P_r \ln P_r}{\partial P_r} + \alpha + \beta E_r = 0 \quad (8)$$

$$\ln P_r + 1 + \alpha + \beta E_r = 0 \quad (9)$$

Y por tanto

$$P_r = e^{-(1+\alpha)} e^{-\beta E_r}.$$

Ahora, usando la normalización

$$\sum_r e^{-(1+\alpha)} e^{-\beta E_r} = 1$$

llegamos a

$$e^{(1+\alpha)} = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

y finalmente:

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}.$$


---

**EJERCICIO:** Demostrar que

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

Para interpretar el significado físico del multiplicador de Lagrange  $\beta$ , reescribamos la entropía como

$$S = -k \sum_r P_r \ln P_r \quad (10)$$

$$= -k \sum_r P_r \ln \left( \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \right) \quad (11)$$

$$= k \sum_r P_r (\beta E_r + \ln Z) \quad (12)$$

$$= k(\beta \langle E \rangle + \ln Z) \quad (13)$$

y tomemos variaciones de la entropía

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} \right) d\langle E \rangle + \left( \frac{\partial S}{\partial \beta} \right) d\beta = k\beta d\langle E \rangle + k \left( \langle E \rangle + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) d\beta = k\beta d\langle E \rangle$$

Si recordamos la relación termodinámica:

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

vemos clara la relación  $\beta = (kT)^{-1}$ . Además, si recordamos la expresión de la entropía para la colectividad microcanónica  $S = k \ln \Omega$ , podemos identificar  $\beta$  con

$$\beta = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \langle E \rangle} \right)$$

## 2.4 Paramagnetismo. Cálculo de valores medios a partir de Z. (Reif 6.3-6.5)

### 2.4.1 Paramagnetismo.

Consideremos un material que contiene  $N$  átomos magnéticos en un cierto volumen en el seno de un campo magnético externo  $\vec{H}$ . Supongamos que cada átomo tiene spin  $1/2$  (un electrón desapareado) y un momento magnético intrínseco  $\mu$ , que solo puede estar paralelo o antiparalelo al campo externo aplicado. Veamos como calcular el valor medio del momento magnético  $\langle \mu_H \rangle$  a una cierta temperatura  $T$ .

Si consideramos un sólo átomo, tendremos dos posibilidades, con el spin paralelo o antiparalelo a  $\vec{H}$ . En el estado paralelo (+) la energía de magnetización del átomo es  $\epsilon_+ = -\mu H$ , mientras que en el estado antiparalelo (-) la energía de magnetización del átomo es  $\epsilon_- = +\mu H$ . Las probabilidades de encontrar al átomo en los estados (+) y (-) serán:

$$P_{\pm} = C e^{-\beta \epsilon_{\pm}} = C e^{\mp \beta \mu H}, \quad (14)$$

donde el estado más probable (menor energía) será el (+). Por normalización,

$$C = \frac{1}{e^{\beta \mu H} + e^{-\beta \mu H}}.$$

Calculemos el valor medio del momento magnético de un átomo:

$$\langle \mu_H \rangle = \mu P_+ + (-\mu) P_- = \frac{\mu e^{\beta \mu H} - \mu e^{-\beta \mu H}}{e^{\beta \mu H} + e^{-\beta \mu H}} = \mu \tanh(\beta \mu H)$$

y la magnetización total del sistema será:

$$M = \langle \mu_H \rangle N = N \mu \tanh(\beta \mu H).$$

Definamos  $y = \frac{\mu H}{kT}$ . Recordemos algunos límites asintóticos. Si  $y \ll 1$ , tenemos  $\tanh(y) \approx y$  y por tanto  $\langle \mu_H \rangle \approx \mu y$ , mientras que si  $y \gg 1$ , tenemos  $\tanh(y) \approx 1$  y por tanto  $\langle \mu_H \rangle \approx \mu$ . Recordemos que la susceptibilidad magnética se define como el coeficiente de la respuesta lineal (por tanto  $y \ll 1$ ) a la aplicación de  $H$ , es decir

$$M = \chi_0 H$$

lo cual nos permite identificar  $\chi = \frac{\mu^2 N}{kT}$ , que va con la inversa de la temperatura (Ley de Curie). Por el contrario, a temperaturas muy bajas, tendremos que  $M = N\mu$ , independiente de la temperatura.

### 2.4.2 Molécula en un Gas ideal.

Consideremos un gas monoatómico a temperatura  $T$  (en un baño térmico) y en un volumen  $V$ . Supongamos que la densidad de partículas es muy pequeña de tal forma que la interacción entre moléculas es despreciable y por tanto la energía de cada partícula es solamente cinética.

$$E = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

---

**Ejercicio:** calcular la separación entre partículas en el aire o en agua y compararla con el tamaño típico del átomo.

---

El volumen en espacio de fases de las partículas con posición entre  $\vec{r}$  y  $\vec{r} + d\vec{r}$  y momentos comprendidos entre  $\vec{p}$  y  $\vec{p} + d\vec{p}$  será:

$$d^3\vec{r} d^3\vec{p} \equiv dx dy dz dp_x dp_y dp_z ,$$

por tanto para calcular la probabilidad de que la molécula está en este rango de posiciones y momentos basta multiplicar el volumen en espacio de fases por el **factor de Boltzmann**  $e^{-\beta E}$ , con una constante de normalización. Es decir:

$$P(\vec{r}, \vec{p}) d^3\vec{r} d^3\vec{p} = C e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d^3\vec{r} d^3\vec{p}.$$

Notar que  $P(\vec{r}, \vec{p}) = P(\vec{p})$  no depende de la posición, lo cual refleja el hecho de que hay ciertas simetrías (traslación, rotación, no hay un lugar ni dirección preferidas para la localización de la molécula). Si queremos calcular la distribución de momentos del conjunto de todas las partículas basta integrar sobre todas las posiciones posibles, esto es:

$$P(\vec{p}) d^3\vec{p} = C \int_V e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d^3\vec{r} d^3\vec{p} = C V e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d^3\vec{p}$$

o si preferimos, en términos de la velocidad

$$P(\vec{v}) d^3\vec{v} = C' e^{-\beta \frac{m\vec{v}^2}{2}} d^3\vec{v}$$

que es la famosa distribución de velocidades de Maxwell (volveremos a esto más en detalle en el siguiente Tema).

**Cuestión:** Razonar como cambia el resultado cuando introducimos otras contribuciones a la energía, por ejemplo gravedad (Ver problemas).

### 2.4.3 Cálculo de valores medios (termodinámica) a partir de la función de partición.

Recordemos que hemos definido la función de partición como:

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

y que la energía media del sistema se puede escribir como

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_r E_r e^{-\beta E_r} .$$

Repitiendo el truco matemático que ya se ha empleado varias veces, que consiste en notar que

$$\sum_r E_r e^{-\beta E_r} = - \sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_r} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r e^{-\beta E_r} = - \frac{\partial}{\partial \beta} Z$$

podemos expresar

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

Analógamente podemos calcular momentos de orden más alto. Por ejemplo:

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_r E_r^2 e^{-\beta E_r} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r E_r e^{-\beta E_r} \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{\partial}{\partial \beta} Z \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z \end{aligned} \quad (15)$$

que nos permite calcular la dispersión como:

$$\begin{aligned} \langle \Delta E^2 \rangle &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \\ &= \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \end{aligned} \quad (16)$$

Notar que la dispersión es una cantidad definida positiva, por tanto  $\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \leq 0$  y  $\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \geq 0$  (calor específico positivo).

Veamos otras relaciones interesantes de la función de partición y la termodinámica. Consideremos un sistema caracterizado por un parámetro externo  $x$ .

Si realizamos un cambio quasi-estático del parámetro y pasamos a  $x + dx$ , la energía del estado cambia en

$$\Delta_x E_r = \frac{\partial E_r}{\partial x} dx .$$

Y el trabajo (generalizado) macroscópico realizado por el sistema debido a este cambio  $dx$  es el valor esperado de esta pequeña variación:

$$dW = \langle \Delta_x E_r \rangle = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} \left( -\frac{\partial E_r}{\partial x} \right) dx}{Z} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx$$

donde hemos usado que

$$\sum_r e^{-\beta E_r} \left( \frac{\partial E_r}{\partial x} \right) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \sum_r e^{-\beta E_r}}{\partial x} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial x} .$$

Por ejemplo, si consideramos como fuerza generalizada la presión  $p$  y  $dx$  corresponde al cambio en volumen  $dV$ , el trabajo generalizado será:

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

y podemos identificar la presión como

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

lo cual nos permite obtener la ecuación de estado.

Exploremos un poco más donde nos lleva este argumento. Si  $E_r(x)$  depende de alguna variable externa  $x$ ,  $Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$  depende formalmente de  $\beta$  y  $x$  y por tanto

$$\begin{aligned} d \ln Z &= \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx = -\langle E \rangle d\beta + \beta dW \\ &= \beta dW - d(\beta \langle E \rangle) + \beta d\langle E \rangle \end{aligned} \quad (17)$$

Es decir:

$$d(\ln Z + \beta \langle E \rangle) = \beta(dW + d\langle E \rangle) = \beta dQ$$

donde hemos usado el primer principio de la termodinámica (el calor aportado se reparte en cambiar la energía interna del sistema y el trabajo que realiza el sistema), y podemos identificar la entropía como

$$S = k(\ln Z + \beta \langle E \rangle)$$

que es exactamente la expresión obtenida en la clase anterior.

Otra forma elegante de escribir la entropía es usar que  $\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$  para reescribirla como:

$$S = k \left( \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = k \left( \ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) = k \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z)$$

NOTA: Si recordamos la definición de la energía libre de Helmholtz  $F = U - TS$  en termodinámica, e identificamos como siempre la  $U$  con la energía media del sistema  $\langle E \rangle$ , vemos inmediatamente que está directamente relacionada con la función de partición como:

$$F = -kT \ln Z .$$

Con esto, recuperamos las conocidas relaciones  $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$  y  $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ .

Para terminar, comprobemos que si reinterpretemos los cálculos en términos de probabilidades es todo consistente. La probabilidad de estar en un estado con  $E_r$  es  $P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}$ , y la energía media  $\langle E \rangle = \sum_r P_r E_r$ . En un proceso cuasiestático, la energía media cambia o bien porque cambian las energías de los estados, o bien porque cambian sus probabilidades:

$$d\langle E \rangle = \sum_r E_r dP_r + \sum_r P_r dE_r .$$

El trabajo realizado por el sistema será  $dW = -\sum_r P_r dE_r$ , así que podemos usar  $dQ = d\langle E \rangle + dW$  para identificar  $dQ = \sum_r E_r dP_r$ . Es decir, cuando absorbemos calor, la energía de cada estado no cambia, lo único que cambia es que se modifican las probabilidades de encontrar los estados en ciertas energías.

## 2.5 La colectividad macrocanónica. (Reif 6.9-6.10)

### 2.5.1 Comentario sobre la colectividad microcanónica vs. canónica.

Las colectividades microcanónica y canónica son distribuciones de probabilidad diferentes. Esto significa que generalmente tienen diferentes entropías. No obstante, en el límite de un gran número de partículas,  $N \rightarrow \infty$ , todos los observables físicos, incluida la entropía, coinciden en estas dos distribuciones. Echemos un vistazo más de cerca a cómo funciona esto.

La función de partición  $Z$  es una suma sobre muchos estados, y puede que muchos de ellos tengan la misma energía  $E_i$ . Representamos el número de microestados accesibles con la misma energía (factor de degeneración) por  $\Omega(E)$ , así pues

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_{E_i} \Omega(E_i) e^{-\beta E_i}.$$

El factor de degeneración  $\Omega(E_i)$  es una función que crece muy rápidamente con la energía, mientras que el factor de supresión de Boltzmann decrece muy rápidamente (ambos con factores exponenciales con  $N$ ). Por tanto, la suma sobre todas las  $E_i$  estará completamente dominada por el valor del máximo:

$$\frac{\partial}{\partial E} [\Omega(E) e^{-\beta E}]_{E=E^*} = 0$$

y la función de partición puede ser muy bien aproximada por

$$Z \approx \Omega(E^*) e^{-\beta E^*}.$$

Por la misma razón, tendremos que  $\langle E \rangle = E^*$  y podemos demostrar que la entropía en la colectividad canónica está muy bien aproximada por

$$S \approx k \ln \Omega(E^*).$$

En el límite de baja temperatura  $T \rightarrow 0$ ,  $\beta \rightarrow \infty$ , solo contribuirá al sumatorio el estado fundamental con energía  $E_0$  (y llamemos  $\Omega_0$  al número de estados con  $E_0$ ). Por tanto

$$S = k(\ln Z + \beta \langle E \rangle) \approx k(\ln[\Omega_0 e^{-\beta E_0}] + \beta E_0) = k \ln \Omega_0,$$

que no es más que la tercera ley de la termodinámica: en el límite de baja temperatura la entropía tiende a un valor constante bien definido y que no depende de los parámetros del sistema.



### 2.5.2 La colectividad macrocanónica (o gran canónica).

Antes de pasar a las aplicaciones, hay un último formalismo que tenemos que introducir. Esto surge en situaciones en las que existe alguna otra cantidad conservada que restringe los estados accesibles al sistema. El ejemplo más común es simplemente el número de partículas  $N$  en el sistema. Otro ejemplo es la carga eléctrica  $Q$ . Centraremos el razonamiento sobre el número de partículas a continuación, pero todos los comentarios se pueden aplicar a cualquier otra cantidad conservada.

Tanto en la colectividad canónica como la microcanónica, solo debemos considerar estados que tienen un valor fijo de  $N$ . Ahora haremos explícita esta dependencia y escribimos

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N).$$

Hemos obtenido relaciones como  $1/T = \partial S / \partial E$  y  $p = T \partial S / \partial V$ , pero si ahora permitimos al sistema variar  $N$  (intercambiar partículas con una reserva mucho mayor), también podremos derivar respecto a  $N$ . Veamos a donde llegamos si permitimos esta variación.

Podemos plantear exactamente igual el método de los multiplicadores de Lagrange pero introduciendo una nueva ligadura, que  $\langle N \rangle = \sum_r P_r N_r$ . Esto es, plantear las ecuaciones:

$$\frac{\partial}{\partial P_r} \left[ \sum_r P_r \ln P_r + \alpha \left( \sum_r P_r - 1 \right) + \beta \left( \sum_r P_r E_r - \langle E \rangle \right) + \lambda \left( \sum_r P_r N_r - \langle N \rangle \right) \right] = 0 \quad (18)$$

$$\frac{(\partial P_r \ln P_r)}{\partial P_r} + \alpha + \beta E_r + \lambda N_r = 0 \quad (19)$$

$$\ln P_r + 1 - \alpha + \beta E_r + \lambda N_r = 0 \quad (20)$$

Y por tanto

$$P_r = e^{-(1+\alpha)} e^{-\beta E_r - \lambda N_r}.$$

Ahora, usando la normalización

$$\sum_r e^{-(1+\alpha)} e^{-\beta E_r - \lambda N_r} = 1$$

llegamos a

$$e^{(1+\alpha)} = \sum_r e^{-\beta E_r - \lambda N_r}$$

y finalmente:

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r - \lambda N_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r - \lambda N_r}} = \frac{e^{-\beta E_r - \lambda N_r}}{\mathcal{Z}}.$$

Ahora la entropía sigue siendo

$$S = k \frac{\partial(T \ln \mathcal{Z})}{\partial T}$$

Si renombramos el parámetro  $\lambda = -\beta\mu$  por comodidad, tenemos

$$\mathcal{Z} = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}$$

obtenemos el resultado para la energía media:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle$$

donde el número medio de partículas puede extraerse aparte como:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu}$$

Si nos fijamos un poco, veremos inmediatamente que la nomenclatura  $\mu$  no ha sido casual, todas las relaciones termodinámicas conocidas se recuperan simplemente identificando  $\mu$  con el potencial químico. En particular, recordemos que  $\mu = \partial F / \partial N|_{T,V} = -T \partial S / \partial N|_{T,V}$ .

Todo lo que hemos hecho en temas anteriores se puede repetir análogamente, por ejemplo, la dispersión:

$$\Delta N^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}$$

Cuando se introduce el potencial químico como variable adicional en termodinámica, se suele definir el potencial gran canónico

$$\Phi = F - \mu N$$

que por otra parte no es nada más que la transformada de Legendre de  $F$ , para cambiar de variable  $N$  a  $\mu$ . Es decir, suele ser conveniente trabajar con  $\Phi = \Phi(T, V, \mu)$  como variables. Se puede demostrar fácilmente que

$$\Phi = -kT \ln \mathcal{Z}.$$

### 3 Tema 3: Sistemas de partículas no interactuantes

#### 3.1 Gas ideal monoatómico. (Reif 7.2-7.4)

En esta clase vamos a empezar a usar las técnicas de mecánica estadística para describir un sistema muy simple: el gas ideal. Este consiste en un número alto de partículas en una caja de volumen  $V$ , donde despreciamos la interacción. La energía total del sistema será

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(q_1, q_2, \dots, q_N)$$

pero en la aproximación de gas ideal suponemos que está suficientemente diluido (densidad baja) para despreciar la parte de la energía potencial. En el tema anterior hemos visto que la función de partición era una suma sobre TODOS los posibles estados del sistema. En mecánica clásica, el estado del sistema está descrito por un punto en el espacio de fases (posiciones y momentos de cada una de las partículas). Desde el punto de vista de la colectividad microcanónica, tendríamos que calcular el número de estados accesibles ( $\Omega(E)$ ) dada la energía del sistema (entre  $E$  y  $E + \delta E$ ), lo cual sería poco práctico. Sin embargo, si suponemos que el sistema está en equilibrio térmico con una temperatura  $T$ , fijado por un baño térmico, y que su energía media fluctúa alrededor de un valor  $\langle E \rangle$ , podremos usar el formalismo canónico y los cálculos serán mucho más simples.

Según hemos visto, la distribución de probabilidades se puede escribir como

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}$$

con

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} .$$

El problema ahora es generalizar o extender este razonamiento a un sistema continuo. Consideremos primero una única partícula. La función de partición clásica para una partícula se define como la integral sobre el volumen de espacio de fases:

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int d^3q_1 d^3p_1 e^{-\beta E_1(q_1, p_1)}$$

donde para el gas ideal  $E_1 = E_1(p_1)$  y el factor  $h$  se introduce por motivos dimensionales ( $Z$  es adimensional, por tanto  $h$  debe tener dimensiones de momento por longitud, o sea  $J \cdot s$ ). A nivel clásico, se interpreta como el tamaño mínimo en el que dividimos el espacio de fases. Su valor no importa ya que para calcular cualquier variable termodinámica tomados logaritmos y luego derivamos, así que las constantes multiplicativas en  $Z$  son irrelevantes. Sin embargo, ya podemos intuir que la interpretación cuántica de esta constante es otra, y que la elección de la letra  $h$  no es casual.

La función de partición de todo el sistema será entonces

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N}} \int d^3q_1 d^3q_2 \dots d^3q_N d^3p_1 d^3p_2 \dots d^3p_N e^{-\beta E_1(p_1)} e^{-\beta E_2(p_2)} \dots e^{-\beta E_N(p_N)} = \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \int d^3q_1 d^3q_2 \dots d^3q_N d^3p_1 d^3p_2 \dots d^3p_N e^{-\beta \sum_i E_i(p_i)} = \\ &= \frac{V^N}{h^{3N}} \int d^3p_1 d^3p_2 \dots d^3p_N e^{-\beta \sum_i E_i(p_i)} \end{aligned} \quad (1)$$

Es decir, si la interacción es despreciable, podemos hacer la integral en  $d^3q_i$  y cada una de ellas contribuye con un factor igual al volumen  $V$ . Dicho de otra forma, si llamamos

$$\xi = \frac{V}{h^3} \int d^3p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}$$

la función de partición total del sistema es simplemente  $Z = \xi^N$ . Ya veremos más adelante como tratar las complicaciones surgidas de la interacción entre partículas.

**Ejercicio:** Evaluar la integral:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3p e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} = \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \quad (2)$$

Por tanto, tendremos que:

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

o tomando logaritmos

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

A partir de esta función de partición podemos obtener directamente todas las funciones termodinámicas que queramos. Por ejemplo, la presión:

$$\langle p \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V}$$

o sea, la forma familiar:

$$\langle p \rangle V = NkT .$$

Recordemos la relación entre la constante de Boltzmann y la de los gases ideales  $kN_A = R$ .

La energía media será:

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NkT ,$$

y la capacidad calorífica

$$C_V = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk$$

o si preferimos  $c_v = \frac{3}{2}R$  por mol. Recordemos que la ley de Dulong-Petit (1819) dice que en sólidos  $c_v$  es aproximadamente el doble (más adelante explicaremos por qué).

También podemos calcular la amplitud típica de las fluctuaciones. Por ejemplo, la dispersión en la energía es:

$$\langle \Delta E^2 \rangle = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = kT^2 \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = kT^2 C_V = \frac{3}{2} Nk^2 T^2 ,$$

es decir

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta E^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3N}} ,$$

que implica fluctuaciones relativas muy pequeñas para  $N \approx N_A$ .

### 3.1.1 Sobre el significado de la constante de Boltzmann.

En cierto sentido, no hay un significado físico profundo para la constante de Boltzmann. Es simplemente un factor de conversión que nos permite ir entre temperatura y energía. Es necesario incluirlo en las ecuaciones solo por razones históricas: nuestros predecesores no se dieron cuenta de que la temperatura y la energía estaban estrechamente relacionadas y las medían unidades distintas. No obstante, podríamos preguntarnos por qué  $k$  tiene el valor  $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ . No parece un número particularmente natural. La razón es que ambas unidades de temperatura (Kelvin) y la energía (Joule) se seleccionan para reflejar las condiciones de la vida humana. En el día a día del mundo que nos rodea, las mediciones de temperatura y energía implican números de ese orden: la temperatura ambiente es de aproximadamente 300 K; la energía necesaria para levantar una manzana hasta la copa del árbol hay unos pocos J. Del mismo modo, en un entorno cotidiano, todas las medidas de cantidades en la ecuación del gas ideal son números bastante *normales*. cuando se miden en unidades SI. Para que esto sea cierto, la combinación  $Nk$  debe dar un número bastante ordinario, de orden uno. En otras palabras, el número de átomos debe ser enorme, precisamente del orden del  $N_A$ . Si usamos constantes de químicos,  $R \approx kN = 8 \text{ J K}^{-1}$ , que es bastante ordinario.

### 3.1.2 La paradoja de Gibbs.

Finalmente, calculemos la entropía:

$$S = k(\ln Z + \beta \langle E \rangle) = N k \left[ \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right] .$$

Si denotamos por  $\sigma = \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right) + \frac{3}{2}$  al factor constante, simplemente queda:

$$S = N k \left[ \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \sigma \right] .$$

Esta expresión es claramente inconsistente. En el límite  $T = 0$  la entropía tiende a  $-\infty$ , que contradice las tercera ley de la termodinámica, lo cual no es extraño si tenemos en cuenta que hemos usado la mecánica clásica para deducirla, y la tercera ley tiene un origen cuántico. O incluso desde el punto de vista exclusivamente clásico, a temperatura suficientemente baja tendremos una transición de fase y el gas pasará a ser sólido o líquido.

Además, según el resultado anterior, la entropía NO es extensiva, es decir no se cumple que al unir dos sistemas con  $S$  y  $S'$ , se obtiene  $S_{tot} = S + S'$ . Por ejemplo, consideremos dos volúmenes iguales en equilibrio térmico, y que retiramos la separación:

$$\begin{aligned} S_{before} &= S + S' = N k \left[ \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \sigma \right] + N k \left[ \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \sigma \right] = 2S \\ S_{after} &= 2N k \left[ \ln(2V) - \frac{3}{2} \ln \beta + \sigma \right] = 2S + 2Nk \ln 2 \end{aligned} \quad (3)$$

Esto es lo que se conoce como **paradoja de Gibbs**. Donde está el problema?

*It has always been believed that Gibbs's paradox embodied profound thought. That it was intimately linked up with something so important and entirely new could hardly have been foreseen.*

*Erwin Schrödinger*

Hemos comentado anteriormente que la fórmula para la función de partición  $Z = \xi^N$  no era del todo correcta. ¿Qué nos perdemos? De hecho, este es un punto sutil: **las partículas son indistinguibles**.

Si tomamos dos átomos idénticos e intercambiamos sus posiciones, esto no nos da un nuevo estado del sistema, es el mismo estado en el que tenía antes. (Salvo un cambio de signo que depende de si los átomos son bosones o fermiones, como discutiremos este aspecto con más detalle en el tema siguiente). Sin embargo, no hemos tenido esto en cuenta la expresión de  $Z$  es correcta solo si las  $N$  partículas eran distinguibles - por ejemplo, si cada una de las partículas fuera de un tipo diferente. Pero esta función de partición cuenta en exceso el número de estados en el sistema cuando se trata de partículas indistinguibles.

Es bastante simple escribir la función de partición para  $N$  partículas indistinguibles: basta dividir por el número de formas de permutar las partículas. En otras palabras, para el gas ideal, la función de partición es

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

o

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

Usando la aproximación de Stirling, ahora la entropía será:

$$S = kN \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \right) - \frac{3}{2} \ln \beta + \sigma' \right] .$$

donde hemos redefinido la constante  $\sigma' = \sigma + 1$ . Este término es irrelevante, lo importante es que ahora el volumen aparece como  $\ln \left( \frac{V}{N} \right)$ , lo que soluciona la paradoja. La anterior ecuación se conoce como la ecuación de Sackur-Tetrode.



### 3.1.3 Sobre la validez de aproximación clásica.

Recordemos la definición de la longitud de onda de de Broglie  $\lambda_{DB} = \frac{h}{p}$ . El principio de incertidumbre de Heisenberg nos dice que

$$\Delta p \Delta x \gtrsim \hbar .$$

Si denotamos por  $\bar{l}$  la distancia media entre partículas y por  $\bar{p}$ , su momento medio, la condición es equivalente a

$$\bar{l} \gtrsim 2\pi\lambda_{DB} \gg \lambda_{DB} .$$

En este caso, podremos describir partículas individuales de forma clásica. De lo contrario, si la separación entre ellas empieza a ser del orden de  $\lambda_{DB}$ , todas las consideraciones deben incorporar los aspectos o modificaciones de la mecánica cuántica. Por ejemplo,

$$\bar{l} \approx \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2}kT = \frac{\langle p \rangle^2}{2m} \rightarrow \langle p \rangle = \sqrt{3mkT}$$

y por tanto la aproximación clásica es válida si

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \frac{h}{\sqrt{3mkT}}$$

**Ejemplo: He a T,P ambiente.** Tenemos que  $\bar{P} = 1$  atm,  $T = 300$  K,  $m = 7 \times 10^{-24}$  g,  $N/V = \bar{P}/(kT) = 2.5 \times 10^{19}$ . Y si calculamos obtenemos:  $\lambda = 6$  nm y  $\bar{l} = 340$  nm. **Repetirlo para electrones en un metal**

### 3.2 Principio de equipartición. (Reif 7.5-7.7)

Como hemos visto en el caso del gas ideal, uno de los objetivos fundamentales es calcular la energía media de un sistema a partir de la expresión explícita de la energía de cada estado particular. En general, podremos escribir la energía como suma de diversas contribuciones (cinética, potencial, de rotación) como funciones que dependen de los momentos y las posiciones

$$E = E(q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_f) .$$

Muy frecuentemente (energía cinética, energía potencial de un muelle) encontramos que podemos separar un término particular que depende de forma cuadrática de uno de los momentos o de una coordenada. Consideremos  $D$  grados de libertad que llamaremos  $p_i$  (no tienen porque ser solo momentos, pueden ser posiciones o cualquier otro parámetro que usemos) y supongamos que podemos separar uno, por ejemplo:

$$E = \mathcal{E}_1(p_1) + E'(p_2, p_3, \dots, p_D) ,$$

con  $\mathcal{E}_1(p_1) = ap_1^2$ . Veamos como contribuye este término a la energía media del sistema. En equilibrio térmico, podemos usar el formalismo canónico. Tendremos que

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{E}_1 \rangle &= \frac{\int e^{-\beta E(p_i)} \mathcal{E}_1 d^D p}{\int e^{-\beta E(p_i)} d^D p} = \\ &= \frac{\int e^{-\beta(\mathcal{E}_1(p_1) + E')} \mathcal{E}_1 d^D p}{\int e^{-\beta(\mathcal{E}_1(p_1) + E')} d^D p} = \\ &= \frac{\int e^{-\beta \mathcal{E}_1(p_1)} \mathcal{E}_1 dp_1 \int e^{-\beta E'} d^{D-1} p}{\int e^{-\beta \mathcal{E}_1(p_1)} dp_1 \int e^{-\beta E'} d^{D-1} p} \\ &= \frac{\int e^{-\beta \mathcal{E}_1(p_1)} \mathcal{E}_1 dp_1}{\int e^{-\beta \mathcal{E}_1(p_1)} dp_1} \end{aligned} \quad (4)$$

ya que todas las  $D - 1$  integrales restantes son iguales en el numerador y en el denominador y se cancelan. Podemos calcular lo que queda fácilmente, usando la técnica de siempre:

$$\langle \mathcal{E}_1 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \mathcal{E}_1(p_1)} dp_1 \right) \quad (5)$$

y ya que  $\mathcal{E}_1(p_1) = ap_1^2$ , podemos hacer el cambio de variable  $y = \sqrt{\beta}p_1$  para sacar la dependencia en  $\beta$  de la integral y obtener

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\mathcal{E}_1(p_1)} dp_1 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta ap_1^2} dp_1 = \beta^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy$$

y por tanto

$$\langle \mathcal{E}_1 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \ln \beta^{-1/2} + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy \right)$$

pero el segundo término es una constante que no depende de  $\beta$  y se cancela al tomar la derivada, así que

$$\langle \mathcal{E}_1 \rangle = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{1}{2\beta} = \frac{kT}{2} .$$

Es decir, la contribución de este grado de libertad en particular ( $p_1$ ) a la energía media total es simplemente  $kT/2$ . Este resultado es muy general y no solamente afecta a la energía cinética (un grado de libertad por cada dimensión), sino también a cualquier otra contribución a la energía que sea cuadrática. Por ejemplo, la energía potencial del oscilador armónico o energía de rotación, etc. Notar la potencia del resultado, que nos permite calcular inmediatamente  $\langle \mathcal{E} \rangle$  en muchos casos sin necesidad de ningún cálculo explícito.

**Ejercicio:** Usar el principio de equipartición para demostrar que en un gas ideal tenemos

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} NkT .$$

**Ejercicio:** Usar el principio de equipartición para demostrar que en un sólido donde los átomos oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio (oscilador armónico) tenemos

$$\langle E \rangle = 3NkT ,$$

y  $C_V = 3R$  (ley de Dulong-Petit).

### Cuestiones:

- 1) Discute como generalizar esta idea a otro tipo de funciones no cuadráticas.
- 2) Razona en qué rango esta aproximación clásica (las integrales son sobre el continuo) es aplicable, ( $\Delta E \ll kT$ ).

### 3.3 Teoría cinética. Distribución de velocidades de Maxwell. (Reif 7.8)

Nuestra discusión hasta ahora se ha centrado en comprender las propiedades macroscópicas del gas, como la presión o la capacidad calorífica. Pero también podemos utilizar los métodos de la mecánica estadística para entender mejor las propiedades microscópicas del gas. Como hemos visto, la información necesaria está contenida en la función de partición. Consideremos de nuevo la función de partición de una sola partícula pero ahora cambiaremos de la variable momento a la variable velocidad. La función de partición de una sola partícula era

$$Z = \frac{1}{h^3} \int d^3q \int d^3p e^{-\beta p^2/2m}.$$

como antes, la primera integral nos da simplemente el volumen, y cambiando de variable  $p = mv$ , tenemos

$$Z = \frac{m^3 V}{h^3} \int d^3v e^{-\beta mv^2/2} = \frac{4\pi m^3 V}{h^3} \int dv v^2 e^{-\beta mv^2/2}$$

Si comparamos este resultado con la idea original de la función de partición: es una suma (integral) de la probabilidad de cada estado sobre todos los estados accesibles. Ahora tenemos esa suma sobre velocidades y, por lo tanto, el integrando debe tener la interpretación de la distribución de probabilidad sobre velocidades. La probabilidad de que el átomo tenga una velocidad entre  $v$  y  $v + dv$  es

$$f(v) dv = C v^2 e^{-\beta mv^2/2}$$

donde la constante  $C$  se determina por normalización  $\int f(v) dv = 1$ . Esto nos da

$$C = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}.$$

**Ejercicio:** Repetir el mismo procedimiento pero en vez de usar el módulo de la velocidad, dejar como variable las tres componentes para llegar a:

$$f(\vec{v}) d^3\vec{v} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\beta mv^2/2} d^3\vec{v}$$

Esto es lo que se conoce como distribución de velocidades de Maxwell (o Maxwell-Boltzmann). Una vez conocida, podemos calcular todos los momentos necesarios, por ejemplo

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty dv v^2 f(v) = \frac{3kT}{m}$$

que obviamente concuerda con  $\langle E \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{2}$ .

La derivación anterior nos da la distribución de velocidades en un gas de partículas que no interactúan. Sorprendentemente, la distribución de Maxwell también es correcta en presencia de cualquier interacción. De hecho, la derivación original de Maxwell no hacía referencia a ninguna propiedad del gas. La clave está en el siguiente argumento. Pensemos en la distribución de velocidades en la dirección  $x$ ; llamaremos a esta distribución  $\phi(v_x)$ . La simetría rotacional implica que debemos tener la misma distribución de velocidades en las direcciones  $y$  y  $z$ . Sin embargo, la invariancia rotacional también requiere que la distribución total no puede depender de la dirección de la velocidad; solo puede depender del módulo. Esto significa que necesitamos encontrar funciones  $f(v)$  y  $\phi(v_x)$  tales que:

$$f(v)dv_xdv_ydv_z = \phi(v_x)\phi(v_y)\phi(v_z)dv_xdv_ydv_z$$

y resulta que la única función que satisface esto es  $\phi(v_x) = Ae^{-Bv_x^2}$ , con  $A$  y  $B$  constantes. Maxwell llegó a este tipo de solución usando solo argumentos de simetría, lo cual es remarcable.

Por tanto, como conclusión, hemos obtenido que para  $N$  partículas en un volumen  $V$ , la distribución de velocidades de Maxwell es simplemente:

$$f(v) d^3\vec{v} = \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} d^3\vec{v} \quad (6)$$

que no es más que una Gaussiana (o mejor, el producto de tres Gaussianas, una en cada dirección, con  $\sigma = \sqrt{m/kT}$  y centrada en cero).

Notar que la distribución del **módulo de la velocidad** (llamémosla  $F(v)$ ) lleva un factor  $v^2$  adicional, es decir

$$F(v) dv = 4\pi \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv \quad (7)$$

y NO está centrada en cero (es decir  $\langle v \rangle \neq 0$ ). Lo haremos en problemas.

### 3.3.1 Comentarios sobre las ideas de la Teoría cinética.

El nombre de teoría cinética se refiere a la comprensión de las propiedades de los gases a través del movimiento de sus constituyentes atómicos. Tuvo su origen en el trabajo de Daniel Bernoulli en 1738 que fue el primero en argumentar que el fenómeno que llamamos presión se debe al constante bombardeo de diminutos átomos. Su cálculo fue sencillo. Consideremos una caja cúbica con lados de longitud  $L$ . Supongamos que un átomo que viaja con velocidad  $v_x$  en la dirección  $X$  rebota elásticamente contra una pared de modo que regresa con velocidad  $-v_x$ . La partícula experimenta un cambio en el momento de  $\Delta p_x = 2mv_x$ . Como la partícula está atrapada en una caja, golpeará la pared opuesta y volverá, para volver a chocar en la pared original tras un instante  $\Delta t = 2L/v_x$  y así sucesivamente. Eso significa que la fuerza en la pared debida a este átomo es:

$$F = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{mv_x^2}{L},$$

y si sumamos el efecto de todos los átomos, y suponemos que todas las direcciones contribuyen por igual por argumentos de simetría, tendremos

$$F = N \frac{m\langle v_x^2 \rangle}{L} = N \frac{m\langle v^2 \rangle}{3L}.$$

Por tanto, la presión que no es más que la fuerza ejercida por unidad de superficie es:

$$p = \frac{Nm\langle v^2 \rangle}{3L^3} = \frac{Nm\langle v^2 \rangle}{3V}.$$

Comparando esta ecuación al gas ideal  $pV = NkT$ , uno puede concluir que el concepto conocido como "temperatura" está relacionado con la energía cinética del gas, o incluso obtener el resultado del principio de equipartición

$$\frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2}kT.$$

Después del trabajo pionero de Bernoulli, la teoría cinética languideció. Nadie supo realmente qué hacer con su observación ni como probar la hipótesis atómica subyacente. Durante el siglo siguiente, el resultado de Bernoulli fue redescubierto de forma independiente por varias personas, y todas fueron ignoradas por la comunidad científica. Uno de los intentos más interesantes fue el de John Waterson, un ingeniero escocés e instructor naval que trabajaba

para la Compañía de las Indias Orientales en Bombay. Waterson era considerado un chiflado. Su artículo de 1843 fue rechazado por la Royal Society como "nada más que una tontería".

Las ideas de Bernouilli se aceptaron solo después de que fueran redescubiertas por científicos más establecidos, sobre todo Rudolph Clausius, en 1857, que extendió estas ideas incluyendo efectos de las moléculas en rotación y vibración, y Maxwell en 1859 que dio la derivación de la distribución de velocidades que hemos comentado.

En problemas veremos un ejemplo detallado considerando rotación y vibración de las moléculas del gas.

## 4 Estadísticas cuánticas.

### 4.1 Partículas distinguibles e indistinguibles. Estadística de Maxwell-Boltzmann. (Reif 9.1-9.4)

#### 4.1.1 Partículas idénticas. Simetrías.

En mecánica clásica hemos estado considerando que las partículas eran distinguibles, es decir, que las podemos enumerar y si intercambiamos dos de ellas obtenemos un microestado distinto. Esto, aunque generalmente nos ha valido para desarrollar la teoría, daba lugar a ciertos problemas o discrepancias en el cálculo de la entropía (paradoja de Gibbs), que resolvimos redefiniendo la función de partición con un factor  $1/N!$  para considerar las partículas indistinguibles. Esta forma empírica nos daba el resultado esperado, aunque carecía de rigor.

Para abordar el problema rigurosamente, debemos tener en cuenta que la teoría válida a escalas microscópicas es la Mecánica Cuántica, con lo cual desde el principio tenemos que considerar que las partículas no son distinguibles. Los estados vienen descritos totalmente por su función de onda, que dependerá de una serie de números cuánticos y, por ejemplo, sabemos que la función de onda que representa dos electrones no es solo el producto de las dos funciones que representan un electrón. Además se deben cumplir ciertas simetrías dependiendo de si las partículas son Fermiones (spin semientero) o bosones (spin entero). En esta condición de que la función de onda sea simétrica para bosones

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1)$$

y antisimétrica para fermiones

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = -\Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1) ,$$

y aquí es donde se origina el principio de exclusión de Pauli. Notar que las dos opciones aparecen de forma natural porque cualquier propiedad *medible* depende de  $|\Psi|^2$ . Por ejemplo, supongamos que tenemos dos estados a y b ocupados por dos partículas (una en cada estado). La función de onda correcta para bosones será:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \Psi_a(\vec{x}_1)\Psi_b(\vec{x}_2) + \Psi_b(\vec{x}_1)\Psi_a(\vec{x}_2)$$

mientras que para fermiones tendremos:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \Psi_a(\vec{x}_1)\Psi_b(\vec{x}_2) - \Psi_b(\vec{x}_1)\Psi_a(\vec{x}_2)$$



y si imponemos que el estado es exactamente el mismo  $\Psi_a(\vec{x}) = \Psi_b(\vec{x})$  (mis-  
mos números cuánticos) la función de onda de los fermiones se anula. Por  
tanto, cada estado sólo puede tener un número de ocupación de 0 o 1.

**Ejercicio:** Considerar 2 partículas A y B donde cada una puede estar en  
tres estados distintos 1,2,3, y contar todos los posibles estados del sistema  
según sean clásicas, bosones o fermiones.

#### 4.1.2 Número de ocupación.

Formulemos ahora el problema estadístico para la colectividad canónica con  
más detalle. Consideremos un gas de  $N$  partículas no interactuantes en un  
volumen  $V$  y a una temperatura  $T$ . Denotemos con el subíndice ( $r$  o  $s$ ) el  
estado concreto, por  $\epsilon_r$  la energía de la partícula en el estado  $r$  y por  $n_r$  el  
número de partículas en ese estado. Indicaremos por  $R$  el conjunto de los  
números cuánticos posibles del sistema entero. Por tanto, la energía total  
del sistema en el estado  $R$  es:

$$E_R = n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \cdots + n_r\epsilon_r = \sum_r n_r\epsilon_r ,$$

donde tendremos la ligadura

$$N = \sum_r n_r .$$

Notar que puede haber diversas configuraciones microscópicas que nos den  
la misma  $E_R$ . La función de partición será:

$$Z = \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_R e^{-\beta \sum_r n_r \epsilon_r}$$

donde la suma sobre los posibles  $R$  no es más que la suma sobre las posibles  
combinaciones de  $n_1, n_2 \dots n_r$ .

El número medio de partículas un estado  $s$ , que llamaremos número de ocupación, será:

$$\begin{aligned}
\langle n_s \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_R n_s e^{-\beta \sum_r n_r \epsilon_r} = \frac{1}{Z} \sum_R n_s e^{-\beta n_s \epsilon_s} e^{-\beta \sum_{r \neq s} n_r \epsilon_r} = \\
&= \frac{1}{Z} \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \right) \sum_R e^{-\beta n_s \epsilon_s} e^{-\beta \sum_{r \neq s} n_r \epsilon_r} = \\
&= -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \sum_R e^{-\beta \sum_r n_r \epsilon_r} = -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_s} .
\end{aligned} \tag{1}$$

O sea, hemos obtenido el resultado

$$\langle n_s \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s}$$

**Ejercicio:** Obtener de forma análoga que la dispersión es

$$\langle \Delta n_s^2 \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle n_s \rangle}{\partial \epsilon_s} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \epsilon_s^2} .$$

### 4.1.3 Estadística de Maxwell-Boltzmann.

Supongamos, como en el caso clásico, que las partículas son **distinguibiles**. Por tanto, para cada conjunto de densidades de estados  $n_1, n_2 \dots n_r$ , habrá que considerar todas las combinaciones posibles de las  $N$  partículas con esas ocupaciones, esto es:

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_r!} .$$

y por tanto:

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_r!} e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 \dots)}$$

siempre teniendo en cuenta que  $N = \sum_r n_r$ . Reagrupando factores y considerando la expansión polinomial, podremos escribir:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_r!} (e^{-\beta\epsilon_1})^{n_1} (e^{-\beta\epsilon_2})^{n_2} \dots (e^{-\beta\epsilon_r})^{n_r} = \\ &= (e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + \dots + e^{-\beta\epsilon_r})^N \end{aligned} \quad (2)$$

o sea que

$$\ln Z = N \ln (e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + \dots + e^{-\beta\epsilon_r}) = N \ln \sum_r e^{-\beta\epsilon_r} .$$

Si ahora recordamos que

$$\langle n_s \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln \sum_r e^{-\beta\epsilon_r}}{\partial \epsilon_s} = N \frac{e^{-\beta\epsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}} \quad (3)$$

que no es otra cosa que el resultado obtenido en el Tema 3 para la distribución canónica.

**Ejercicio:** Demostrar que la dispersión vale:

$$\langle \Delta n_s^2 \rangle = \langle n_s \rangle \left( 1 - \frac{\langle n_s \rangle}{N} \right)$$

#### 4.1.4 Estadística de fotones.

Supongamos ahora que las partículas son **indistinguibles**. Por tanto, basta especificar  $n_1, n_2 \dots n_r$ , sin tener que considerar todas las combinaciones posibles de las  $N$  partículas con esas ocupaciones, esto es:

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 \dots)}$$

donde la dificultad radica en imponer la ligadura  $N = \sum_r n_r$ . Si suponemos que podemos crear y aniquilar fotones arbitrariamente, y por tanto no imponemos la conservación del número total de partículas, el cálculo es mucho más simple:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1, n_2, \dots} (e^{-\beta \epsilon_1})^{n_1} (e^{-\beta \epsilon_2})^{n_2} \dots (e^{-\beta \epsilon_r})^{n_r} = \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} (e^{-\beta \epsilon_1})^{n_1} \sum_{n_2=0}^{\infty} (e^{-\beta \epsilon_2})^{n_2} \dots \sum_{n_r=0}^{\infty} (e^{-\beta \epsilon_r})^{n_r} \\ &= \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_1}} \right) \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_2}} \right) \dots \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_r}} \right) \\ &= \prod_r \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_r}} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

o sea que

$$\ln Z = - \ln \sum_r (1 - e^{-\beta \epsilon_r}) .$$

Y por tanto:

$$\langle n_s \rangle = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \ln \sum_r (1 - e^{-\beta \epsilon_r}) = \frac{e^{-\beta \epsilon_s}}{1 - e^{-\beta \epsilon_s}} = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_s} - 1} \quad (5)$$

**Ejercicio:** Repetirlo (sin restricciones de número) para Fermiones y demostrar que

$$\ln Z = \ln \sum_r (1 + e^{-\beta \epsilon_r}) .$$

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{1 + e^{\beta \epsilon_s}} \quad (6)$$

## 4.2 Estadísticas de Bose-Einstein y Fermi-Dirac. (Reif 9.6- 9.7)

Consideremos ahora el caso de partículas **indistinguibles**, y seguimos sin tener ninguna condición sobre el número de partículas que podemos tener en cada nivel energético. Vamos a resolver el problema directamente en la colectividad gran canónica, y si queremos recuperar el caso para fotones bastará con llevar a cero el potencial químico ( $\mu = 0$ ).

Tenemos pues un número dado de estados con energías  $E_R = \sum_r n_r \epsilon_r$ , donde a cada uno corresponde un número de ocupación  $n_r$

$$Z = \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_R e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} \quad (7)$$

Aquí el índice  $R$  corre sobre todas las posibles configuraciones que dan lugar a una misma energía  $E_R$ , que estará distribuida en diversos niveles de energía  $\epsilon_r$  con  $n_r$  partículas en cada nivel. La dificultad es que ahora tenemos la restricción:

$$\sum_r n_r = N$$

donde  $N$  es el número total de partículas en el gas. Esta ligadura es lo que complica la evaluación de la suma. Para manejar esta problema usaremos el siguiente método aproximado. Supongamos que  $N$  fuera variable, lo cual indicaremos escribiendo  $Z(N')$ . Nosotros realmente solo estamos interesados en conocer el valor cuando  $N' = N$ . Sabemos que  $Z(N')$  es una función que crece muy rápidamente con  $N'$ , y si consideramos una nueva función  $Z(N')e^{-\alpha N'}$ , ya hemos discutido varias veces que este tipo de funciones son muy picadas alrededor del máximo, y son cada vez más estrechas a medida que  $N'$  es mayor. Llamemos  $\mathcal{Z} \equiv \sum_{N'} Z(N')e^{-\alpha N'}$  (que por motivos que serán obvios llamaremos *grand partition function*), donde el parámetro  $\alpha$  siempre se puede ajustar para que el máximo caiga tan cerca de  $N$  como queramos. Por tanto, en muy buena aproximación:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N'} Z(N')e^{-\alpha N'} \approx Z(N)e^{-\alpha N} \Delta^* N'$$

$$\ln \mathcal{Z} \approx \ln Z(N) - \alpha N + \ln \Delta^* N'$$

donde hemos multiplicado el valor central por la anchura del pico, que suponemos muy estrecho  $\Delta^* N' \ll N$ .

El último término es despreciable frente a todos los demás (orden  $N$ ), o sea que aproximamos

$$\ln Z(N) = \ln \mathcal{Z} + \alpha N$$

La ventaja ahora es que la suma (sin la restricción sobre  $n'_i$ s) es mucho más fácil. Veamos:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(\sum_r n_r)} e^{-\alpha(\sum_r n_r)} = \\ &= \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\sum_r n_r(\beta\epsilon_r + \alpha)} \end{aligned} \quad (8)$$

donde ahora sumamos **sobre todas las posibles  $n_i$ , sin condiciones**. Reordenando el sumatorio como productos, tenemos

$$\mathcal{Z} = \left( \sum_{n_1} e^{-n_1(\beta\epsilon_1 + \alpha)} \right) \left( \sum_{n_2} e^{-n_2(\beta\epsilon_2 + \alpha)} \right) \dots \quad (9)$$

donde cada una de las sumas se puede calcular aparte.

Recordemos que hemos supuesto que el parámetro  $\alpha$  se elige para que  $\mathcal{Z}$  tenga el máximo en  $N' = N$ , esto es:

$$\frac{\partial}{\partial N'} \mathcal{Z} = \frac{\partial}{\partial N'} [\ln Z - \alpha N']_{N'=N} = \frac{\partial \ln Z(N)}{\partial N} - \alpha = 0 \quad (10)$$

y por tanto  $\alpha = \alpha(N)$  es función de  $N$ . Pero entonces, cerca del máximo tenemos

$$\frac{\partial \ln \cancel{Z}}{\partial \cancel{N}} = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(N)}{\partial N} + \cancel{\alpha(N)} + N \frac{\partial \alpha}{\partial N} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial N} + N \frac{\partial \alpha}{\partial N} &= 0 \\ \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha} + N \right) \frac{\partial \alpha}{\partial N} &= 0 \\ N + \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha} &= \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

En general tendremos que:  $\ln Z = \ln Z(\epsilon_s)$  (no depende de  $\alpha$ ) y para calcular el número de ocupación medio de cada nivel  $i$  podemos usar

$$\langle n_i \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_i} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \epsilon_i} . \quad (13)$$

#### 4.2.1 Bosones (Bose-Einstein).

Partimos del resultado:

$$\ln \mathcal{Z} = \sum_i \ln \left( \sum_{n_i} e^{-n_i(\beta\epsilon_i + \alpha)} \right) \quad (14)$$

donde las sumas del paréntesis interior son independientes unas de otras (cada una difiere solamente en el valor de  $\epsilon_i$ ).

Cada una de ellas vale (suma de serie geométrica)

$$\sum_{n_1} e^{-n_1(\beta\epsilon_1 + \alpha)} = \frac{1}{1 - e^{-(\beta\epsilon_1 + \alpha)}}.$$

Por tanto

$$\ln \mathcal{Z} = - \sum_i \ln (1 - e^{-(\beta\epsilon_i + \alpha)}) \quad (15)$$

Podemos ahora calcular el número de ocupación medio de cada nivel  $i$

$$\langle n_i \rangle = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \epsilon_i} = \frac{e^{-\beta\epsilon_i + \alpha}}{1 - e^{-\beta\epsilon_i + \alpha}} = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_i + \alpha} - 1}. \quad (16)$$

que vemos que cumple automáticamente la condición

$$\sum_i \langle n_i \rangle = \sum_i \frac{1}{e^{\beta\epsilon_i + \alpha} - 1} = - \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha} = N$$

Esto es lo que se conoce como **estadística de Bose-Einstein** y describe la distribución estadística de bosones. La interpretación del parámetro  $\alpha$  la vemos directamente recordando la definición del potencial químico:

$$\mu = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -kT\alpha$$

o sea que  $\alpha = -\beta\mu$ . En el caso particular  $\mu = 0$  tenemos

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_i} - 1}. \quad (17)$$

que por ejemplo aplicamos a los fotones, y que conocemos con el nombre de distribución de Planck.

Notar que cuando  $(\epsilon_i - \mu) = 0$  la distribución de Bose-Einstein diverge, por tanto se debe cumplir que  $\mu$  sea mayor que la energía del nivel fundamental para asegurarnos que no hay divergencias. Además, como para bosones no hay absolutamente ninguna restricción en el número de partículas que ocupen un nivel, podemos obtener que a temperatura suficientemente baja todos los átomos deben estar en el estado fundamental. Esto es lo que se conoce como condensado de Bose, y por ejemplo es el caso del Helio líquido, y da lugar al fenómeno de la superfluidez.

#### 4.2.2 Fermiones (Fermi-Dirac).

Vamos ahora a estudiar la estadística de los fermiones, partículas de spin  $1/2$  y para las que debemos aplicar el principio de exclusión de Pauli. Como se ha discutido anteriormente, esto está relacionado con el hecho de que la función de onda de dos (o más) partículas sea antisimétrica respecto al intercambio de una por otra.

Siguiendo los mismos pasos que en la sección de Bose-Einstein tenemos:

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\sum_r n_r (\beta \epsilon_r + \alpha)} \quad (18)$$

pero donde ahora los  $n_i$  solo pueden tomar los valores 0 y 1 (cada estado solo puede estar ocupado por como máximo una partícula). Por tanto:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \left( \sum_{n_1=0,1} e^{-n_1(\beta \epsilon_1 + \alpha)} \right) \left( \sum_{n_2=0,1} e^{-n_2(\beta \epsilon_2 + \alpha)} \right) \dots = \\ &= (1 + e^{-(\beta \epsilon_1 + \alpha)}) (1 + e^{-(\beta \epsilon_2 + \alpha)}) \dots \end{aligned} \quad (19)$$

$$\ln \mathcal{Z} = \sum_i \ln (1 + e^{-(\beta \epsilon_i + \alpha)}) \quad (20)$$

y por tanto

$$\ln Z = \alpha N + \sum_i \ln (1 + e^{-(\beta \epsilon_i + \alpha)})$$

y podemos calcular el número medio de ocupación como siempre

$$\langle n_s \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} = \frac{1}{1 + e^{(\beta \epsilon_s + \alpha)}} \quad (21)$$



Esta es la que se conoce como distribución de Fermi-Dirac. El valor de  $\alpha = -\beta\mu$  determina la condición

$$\sum_s \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_s - \mu)}} = N .$$

EN el límite  $T = 0$ , esta función degenera en una función escalón donde todos los niveles de ocupación están llenos hasta una cierta energía  $\epsilon_F = \mu$  a la que llamamos energía de Fermi.

**Ejercicio:** Representar las distribuciones, estudiar los distintos límites y razonar sobre el significado de degenerado y no degenerado según el valor de  $\mu/T$ .

#### 4.2.3 Estadísticas cuánticas en el límite clásico.

Recapitemos los resultados que hemos obtenido para las funciones de partición y las densidades de ocupación:

$$\langle n_i \rangle_{BE}^{FD} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta\epsilon_i} \pm 1} \quad (22)$$

$$\ln Z_{BE}^{FD} = \alpha N \pm \sum_r \ln (1 \pm e^{-\alpha - \beta\epsilon_r}) \quad (23)$$

$$\sum_i \langle n_i \rangle = \sum_i \frac{1}{e^{\alpha + \beta\epsilon_i} \pm 1} = N \quad (24)$$

Imaginemos que queremos estudiar un gas muy diluido, con una concentración muy baja de partículas, es decir que  $N$  es pequeño. Ello implica que  $\sum_i \langle n_i \rangle \ll 1$  o equivalentemente que  $e^{\alpha + \beta\epsilon_i} \gg 1$ , para todos los (muchos) estados  $i$ . Si aumentamos la temperatura, la  $\beta \rightarrow 0$  y habrá un creciente número de ocupación en muchos estados, a no ser que  $\alpha$  se ajuste progresivamente para asegurar que se mantenga  $e^{\alpha + \beta\epsilon_i} \gg 1$ . A este límite donde todos los niveles de ocupación son bajos, lo llamamos el **límite clásico**.

En estas condiciones tenemos que

$$\begin{aligned}
\sum_i \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i} \pm 1} &\approx \sum_i e^{-(\alpha+\beta\epsilon_i)} = N \\
e^{-\alpha} &= N \left( \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \right)^{-1} \\
\alpha &= \ln \left( \frac{\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}}{N} \right) = -\ln N + \ln \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \\
\langle n_s \rangle &\approx e^{-(\alpha+\beta\epsilon_s)} = N \frac{e^{-\beta\epsilon_s}}{\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}}
\end{aligned} \tag{25}$$

ambos FD y BE se reducen a la distribución de MB.

Consideremos ahora las funciones de partición en el límite clásico y usemos que cuando  $x \ll 1$  tenemos  $\ln(1+x) \approx x$ :

$$\begin{aligned}
\ln Z_{BE}^{FD} &\approx \alpha N \pm \sum_r \pm e^{-\alpha-\beta\epsilon_r} = \\
&= \alpha N + e^{-\alpha} \sum_r \pm e^{-\beta\epsilon_r} = \alpha N + N
\end{aligned} \tag{26}$$

y por tanto en el límite clásico

$$\begin{aligned}
\ln Z_{BE}^{FD} &\approx N \ln \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} - N \ln N + N = \\
&= \ln Z^{MB} - \ln N! \\
Z_{BE}^{FD} &= \frac{Z^{MB}}{N!}
\end{aligned} \tag{27}$$

O sea, hemos recuperado el factor  $N!$  que habíamos introducido "a mano" para arreglar la paradoja de Gibbs, pero ahora de forma más rigurosa, como un límite clásico de las distribuciones cuánticas. Esto evidencia que el origen de la "indistinguibilidad" de las partículas radica en la concepción cuántica de la teoría.

### 4.3 Aplicaciones de las estadísticas cuánticas. Electrones de conducción en metales. Radiación de cuerpo negro. (Reif 9.13-9.16)

#### 4.3.1 Aplicación: electrones de conducción.

Consideremos los electrones de un metal y veamos si la aproximación clásica es todavía válida a temperatura ambiente. Para ello calculemos la longitud de onda de De Broglie. Sabemos que

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{3}{2}kT$$

y por tanto

$$\bar{p} = \sqrt{\langle p^2 \rangle} = \sqrt{3mkT}$$

y

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{\bar{p}} = \frac{h}{\sqrt{3mkT}}$$

que también se conoce como *thermal wavelength*. Tomando:

$$\begin{aligned} h &= 6.626 \times 10^{-34} Js = 4.135 \times 10^{-15} eVs \\ m_e &= 9.109 \times 10^{-31} kg = 0.511 MeV \\ k &= 1.38 \times 10^{-23} J/K = 8.6 \times 10^{-5} eV/K \\ T &= 300K \end{aligned} \tag{28}$$

obtenemos

$$\lambda_{dB} = 5.77 \times 10^{-9} m .$$

Calculemos ahora la distancia entre átomos en, por ejemplo, Cu, de densidad  $\rho = 9 \text{ g/cm}^3$  y  $A = 64$ , por tanto:

$$\frac{N}{V} = \frac{\rho}{A m_{uma}} = 8.5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$$

y considerando un electrón de conducción por átomo, la distancia característica será:

$$\bar{L} = \left( \frac{V}{N} \right)^{1/3} = 2.3 \times 10^{-10} m$$

y por tanto la estadística clásica ya deja de ser válida y tendremos que utilizar la de Fermi-Dirac.

Calculemos la energía de Fermi de un gas a temperatura cero (muy baja). Denotaremos por  $p_F$  al momento de Fermi que corresponde a  $E_F = p_F^2/2m$  y por  $k_F = p_F/\hbar$ .

$$N = \frac{g}{h^3} \int d^3p \, d^3x \, n(p) = g \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} dp \, p^2 = g \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk \, k^2 = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3$$

donde hemos usado un factor de degeneración  $g = 2$  por los dos spin del electrón ( $\pm$ ). Así pues

$$k_F = \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

La energía de Fermi corresponde al potencial químico.

Para el Cu aproximadamente  $N/V = 8.5 \times 10^{28}$  atomos/m<sup>3</sup> y  $E_F \approx 7$  eV. Si definimos una temperatura de Fermi como  $E_F/k$  tenemos  $T_F = 8 \times 10^4$  K, que es mucho mayor que la temperatura ambiente. Por tanto, estaremos siempre (en el laboratorio) en condiciones de  $T \ll T_F$  y por tanto en regimen fuertemente degenerado.

#### 4.3.2 Concepto de densidad de estados.

Veamos con algo más de detalle como definimos el concepto de densidad de estados. En general, vamos a tener estados cuantizados, que en el caso simple de una caja cúbica de lado  $L$ , nos llevará a condiciones como

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{L}$$

para cada dimensión  $i = x, y, z$ . Para contar el *número total de estados* accesibles tendremos que hacer sumatorios sobre  $n_x, n_y, n_z$ , que podremos aproximar por integrales si el número de estados es muy grande

$$\begin{aligned} \sum_{n_x, n_y, n_z} &\approx \int d^3n = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int d^3k = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty k^2 dk \\ &= \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty p^2 dp \\ &= \frac{Vm}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \sqrt{2mE} dE \equiv \int_0^\infty g(E) dE \end{aligned} \quad (29)$$

donde la cantidad

$$g(E) = g_s \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

es lo que definimos como densidad de estados, y hemos introducido un factor de degeneración para contar grados de libertad internos (spin, polarización).

Así pues, para calcular cantidades macroscópicas en el caso de Fermiones, tomaremos  $g_s = 2s + 1$  y podemos usar expresiones como

$$\ln \mathcal{Z} = \int_0^\infty dE g(E) \ln (e^{-\beta(E-\mu)} + 1) .$$

$$N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} = \int_0^\infty g(E) \frac{dE}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}$$

$$\langle E \rangle = \mu N - \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \int_0^\infty g(E) \frac{E dE}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}$$

$$\langle p \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta V} \ln \mathcal{Z} .$$

falta esto

#### 4.3.3 Radiación del cuerpo negro.

A la vista de estos resultados, Planck encontró la solución al problema clásico conocido como catástrofe ultravioleta que se observaba cuando se trataba de explicar la radiación del cuerpo negro.

Veamos algunas consideraciones previas a obtener el resultado de Planck. Imaginemos que nuestros modos no son más que luz (fotones) de frecuencia  $\nu$ , cada uno por tanto con energía  $h\nu = hc/\lambda$ . La energía media de un modo dado será el número medio de fotones, por la energía de ese modo (frecuencia) particular:

$$\langle E(\nu) \rangle = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} . \quad (30)$$

La energía por unidad de volumen del sistema se podrá obtener multiplicando este valor por el número de modos por unidad de volumen  $n(\nu)$ , comprendidos en un intervalo de frecuencias entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$ , es decir:

$$u(\nu)d\nu = n(\nu)\langle E(\nu) \rangle d\nu .$$

Solo nos queda, pues, saber  $n(\nu)$ . Veamos una de las posibles formas de obtenerlo. Consideremos una cavidad cúbica de lado  $L$  y volumen  $L^3$ . Las

posibles ondas estacionarias permitidas deben cumplir (Ecs. Maxwell, o simplemente condiciones de onda estacionaria en una dimension) nos dice que  $2L = n\lambda$ , donde  $n$  tiene que ser entero. En tres dimensiones, esto se generaliza a:

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \left( \frac{2L\nu}{c} \right)^2.$$

Para obtener  $n(\lambda)$ , pensemos en las posibles combinaciones (valores de  $n_1, n_2, n_3$ ) que tendremos en una casquete esférico de radio  $2L\nu/c$  y grosor  $d\lambda$ , sabiendo que como son números enteros su densidad es la unidad y como son positivos consideramos sólo el volumen de un octante (1/8 el de la esfera):

$$N(r)dr = \frac{1}{8}4\pi r^2 dr$$

$$N(\nu)d\nu = f_{pol} \frac{1}{2}\pi \left( \frac{2L}{c} \right)^3 \nu^2 d\nu$$

donde el factor  $f_{pol} = 2$  tiene en cuenta las dos polarizaciones posibles por modo. Entonces tendremos que:

$$n(\nu)d\nu = \frac{1}{L^3} N(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu.$$

El resultado final al que llegamos es pues:

$$u(\nu)d\nu = n(\nu)\langle E(\nu) \rangle d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu$$

o en función de la longitud de onda:

$$u(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\beta hc/\lambda} - 1} d\lambda$$

También es frecuente escribir la densidad de energía de la radiación en función de la  $\omega = 2\pi\nu$  como:

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

**Ejercicio:** estudiar los límites  $h\nu \ll kT$  y  $h\nu \gg kT$ , y razonar donde radicaba el problema de la catástrofe ultravioleta.

**Ejercicio:** Derivar la ley de Wien

$$\lambda_{max}T = 0.2014 \, hc/k$$

AYUDA 1: La ecuación  $e^{-x} + \frac{x}{5} = 1$  tiene como solución  $x = 4.965$ .

**Ejercicio:** Derivar la ley de Stefan-Boltzmann

$$\mathcal{F} = \frac{ce}{4} = \sigma_{SB}T^4$$

donde  $\sigma_{SB} = \pi^2 k^4 / 60 \hbar^3 c^2 = 5.67 \times 10^{-8} \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-4}$  es la constante de Stefan.

AYUDA 2:

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

## 5 Sistemas de partículas interactuantes

### 5.1 Gas no ideal. (Reif 10.3-10.5)

Vamos a aplicar la metodología que hemos aprendido hasta ahora a un sistema de partículas que interactúan. El problema que vamos a encontrar es que, al contrario que sucede para gas ideal, la contribución a la energía total de la interacción entre partículas depende de las posiciones (a veces de momentos) relativos entre ellas. Consideremos un gas en el que las moléculas interactúan, con un potencial de interacción que depende de todas las posiciones:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N)$$

y la función de partición para un sistema en equilibrio térmico a temperatura  $T$  sería

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3 p_1 d^3 p_2 \dots d^3 p_N d^3 q_1 d^3 q_2 \dots d^3 q_N e^{-\beta \left( \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U \right)} \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \left[ \int d^3 p_i e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \right]^N \int d^3 q_1 d^3 q_2 \dots d^3 q_N e^{-\beta U(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)} \\ &= \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2} Z_{int} \end{aligned} \quad (1)$$

La simplificación que nos permite evaluar las integrales sobre posiciones y obtener simplemente  $Z_{int} = V^N$  en general no va a ser posible de forma analítica, y tendremos que realizar algunas aproximaciones para poder evaluar las integrales. Entre las posibilidades tenemos:

- Teoría de campo medio.
- Teorías variacionales o perturbativas.
- Teoría de grupo de renormalización.
- Métodos Computacionales (e.g. Montecarlo).

En este tema veremos el primer punto y brevemente alguna idea sobre el cuarto, que son los más sencillos.



### 5.1.1 Potencial de interacción para un gas no ideal.

La técnica más usual para tratar el problema con el potencial de interacción es realizar una expansión *many body* como sigue:

$$U(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) = \sum_{i=1}^N U_1(\vec{q}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N U_2(\vec{q}_i, \vec{q}_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j}^N U_3(\vec{q}_i, \vec{q}_j, \vec{q}_k) + \dots \quad (2)$$

donde

- $U_1$  representa el término a 1 cuerpo, debido a un campo externo o a condiciones de contorno.
- $U_2$  representa el término a 2 cuerpos o potencial de pares (el más usual). Esta interacción dependerá normalmente de la distancia entre los dos cuerpos, y suponemos que no está afectada por la presencia de terceros.
- El siguiente término en la expansión,  $U_3$ , es el potencial a 3 cuerpos, y así sucesivamente.

En ausencia de fuerzas externas y a primer orden, nos quedaremos con la interacción a 2 cuerpos.

$$U(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) \approx \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N U_2(q_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N U_2(q_{ij}) \quad (3)$$

donde  $q_{ij} = |\vec{q}_i - \vec{q}_j|$  es la distancia entre los átomos o moléculas. Notar las dos formas equivalentes de sumar sin contar doble.

Los potenciales típicos que se encuentran son repulsivos a corto alcance y atractivos a largas distancias. Un ejemplo es el potencial de Lennard-Jones

$$U(r) = U_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

u otro similar, pero más simple de tratar sería:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < r_0 \\ -U_0 \left( \frac{r_0}{r} \right)^s & \text{si } r \geq r_0 \end{cases}$$

que representa una fuerte repulsión que no permite las moléculas aproximarse a menos de  $r_0$ , y que normalmente se toma  $s = 6$  por motivos que veremos (el tipo de interacción dipolo-dipolo).

## 5.2 Modelo de Ising y ferromagnetismo.

Ya hemos estudiado varios ejemplos relacionados con el paramagnetismo, donde consideramos sistemas de partículas que se alineaban o contra-alineaban en presencia de un campo magnético externo  $H$ , con incrementos de energía  $\pm\mu H$ , donde  $\mu$  era el momento magnético. Considerando la colectividad canónica, obtuvimos el valor medio de del momento magnético y la magnetización media del sistema (de  $N$  partículas) como:

$$M = N\mu \tanh \frac{\mu H}{kT} .$$

**EJERCICIO:** recordar los límites de alta y baja temperatura y repasar el gráfico de la función  $\tanh$ .

Por tanto, **en ausencia de campo magnético externo no hay magnetización en materiales paramagnéticos**. En materiales ferromagnéticos, por el contrario, observamos una magnetización permanente, sin necesidad de aplicar  $H$ . Para explicar este fenómeno, debemos introducir la interacción entre partículas, de forma que sea esta interacción la que provoque un alineamiento colectivo de los momentos magnéticos (spin). Esto se conoce como magnetización espontánea y es un ejemplo de transiciones de fase. El primer modelo simple que pudo explicar este fenómeno es el modelo de Ising (1925), cuyas ideas se pueden aplicar a otros casos con transiciones de fase, veamos en que consiste.

Consideremos una red unidimensional de spines que solo puedan tomar los valores  $s_i = \pm 1$ , donde por convenio llamaremos *hacia arriba* al spin  $+1$  y *hacia abajo* al spin  $-1$ . Según esto, el efecto de los momentos magnéticos de los vecinos se puede resumir diciendo que si los espines de dos partículas cercanas están alineados, esta interacción contribuye con un valor  $-J$  a la energía del sistema mientras que si son atiparalelas contribuyen con  $+J$ , donde  $J$  es el parámetro que mide la intensidad de la interacción, que llamaremos *interacción de intercambio*. Si consideramos solo la interacción entre los primeros vecinos (las dos partículas más cercanas), y suponemos que  $J$  es constante e igual para todos los pares, tenemos

$$E_I = -J \sum'_{ij} s_i s_j$$

donde indicamos con la ' (prima) el hecho de que solo consideramos primeros vecinos.

Para el ferromagnetismo, tendremos que  $J > 0$ , es decir la alineación es favorable energéticamente (e.g. Fe, Ni) mientras que  $J < 0$  corresponderá al *antiferromagnetismo* (e.g. Cr, óxidos de Ni, Fe). La función de partición en la colectividad canónica será:

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

con

$$E_r = - \sum_{i=1}^N \mu H s_i - J \sum'_{ij} s_i s_j$$

o sea que

$$Z = \sum_{s_1, s_2} \sum_{s_N = \pm 1} e^{\beta \left( \sum_{i=1}^N \mu H s_i + J \sum'_{ij} s_i s_j \right)}$$

donde ahora vemos la complicación que introduce el término de interacción, ya que no podemos descomponer las sumas en términos independientes como hemos hecho hasta ahora. Este problema tiene solución exacta en 1D, y también en 2D (debida a Onsager en 1942), pero no existe en 3D y se debe recurrir a métodos numéricos (Monte Carlo), o a aproximaciones (campo medio).

Como hemos comentado, este modelo simple se puede usar para otros problemas. Por ejemplo, una forma de modelizar la transición de fase gas-líquido es distribuir las partículas en celdas con ocupación 0 o 1, e introducir una interacción entre primeros vecinos que da lugar a que cuando encontremos dos partículas en celdas consecutivas el sistema cambie su energía en  $-\varepsilon$ , y por tanto la energía total es

$$E = E_0 - \varepsilon \sum'_{ij} n_i n_j .$$

También se usa un modelo similar para describir transiciones de fase orden/desorden que se observan en aleaciones binarias, con dos tipos de átomos (e.g. Cu, Zn).

**Ejercicio:** plantear el modelo de Ising para 3 partículas.

**Ejercicio:** comparar la energía de un sistema de N espines en 1D donde todos son paralelos o tenemos la mitad para arriba y la mitad para abajo.

### 5.2.1 Modelo de Ising en la aproximación de campo medio. (Reif 10.6-10.7)

Consideremos la energía del sistema

$$E = -\mu H \sum_{i=1}^N s_i - J \sum_{ij} s_i s_j$$

donde recordemos que el segundo sumatorio es entre primeros vecinos y solo se cuenta cada par una vez. Si consideramos una única partícula su energía es:

$$E_i = -\mu H s_i - \frac{J}{2} \sum_{k=1}^z s_k s_i = - \left( \mu H + \frac{J}{2} \sum_{k=1}^z s_k \right) s_i$$

**donde  $z$  es el número de primeros vecinos** y hemos repartido la mitad de la contribución de la interacción entre los dos miembros del par.

Si podemos definir un campo efectivo de forma que

$$E_i = -\mu H_{eff} s_i$$

podremos tratar el problema como hicimos con partículas no interactuantes. Vemos que la interacción introduce una corrección en el  $H_{eff}$  con la forma

$$H_{eff} = H + \Delta H = H + \frac{J}{2\mu} \sum_{k=1}^z s_k$$

y la idea es aproximar  $\sum_{k=1}^z s_k$  por el valor medio de los espines del sistema  $\langle s \rangle$  multiplicado por el número de primeros vecinos, es decir:

$$\sum_{k=1}^z s_k \approx z \langle s \rangle$$

de forma que

$$H_{eff} = H + \Delta H = H + \frac{J}{2\mu} z \langle s \rangle$$

Para calcular el valor del spin medio (la magnetización) basta recordar el cálculo realizado para el sistema paramagnético y tomar  $\langle s \rangle = \frac{\langle M \rangle}{\mu N}$  lo cual nos lleva a la ecuación trascendente

$$\langle s \rangle = \tanh \left( \frac{\mu H}{kT} + \frac{Jz}{2kT} \langle s \rangle \right)$$

que una vez resuelta nos permite usar el resultado de  $\langle s \rangle$  para, por ejemplo, calcular la energía del sistema como

$$E = -\mu H \sum_i s_i - \frac{Jz}{2} \langle s \rangle \sum_i s_i = -N\mu H \langle s \rangle - N \frac{Jz}{2} \langle s \rangle^2$$

### 5.3 Método de Montecarlo.

El término método de Montecarlo define una familia de métodos numéricos que usan técnicas probabilísticas o estadísticas (y por tanto no determinista), para aproximar expresiones matemáticas difíciles de evaluar con exactitud. La idea base es simplemente **sortear** el resultado del experimento numérico siguiendo una cierta ley de probabilidad un número grande de veces y estimar el resultado final haciendo la media estadística del gran número de resultados aleatorios obtenidos. Veamos como ejemplo como plantear el método MC para el modelo de Ising.

**Cuestión:** Como plantear el cálculo de  $\pi$  con un método MC ? Y cómo harías una integral ?

Para nuestro problema (modelo de Ising) en la colectividad canónica tendría los siguientes pasos:

- Inicializamos el sistema de forma aleatoria sorteando las posiciones de los spines de las partículas. Esto nos da un estado que no será el de equilibrio, pero podemos calcular las cantidades que queramos, como la energía o la magnetización del sistema simplemente sumando.
- A continuación, nos planteamos un cambio en ese estado, por ejemplo cambiando aleatoriamente el spin de una (o varias) partículas, y calculamos la diferencia de energía entre la nueva y la vieja configuración, digamos  $\Delta = E_{new} - E_{old}$ .
- Ahora podemos calcular la probabilidad de que el sistema cambie al nuevo estado o se quede en el viejo, siguiendo todo lo aprendido en los temas anteriores. Solo hay dos opciones, quedarse en el viejo estado con probabilidad proporcional a  $e^{-\beta E_{old}}$  o ir al nuevo con probabilidad proporcional a  $e^{-\beta E_{new}}$ , por tanto

$$\begin{aligned} p(new) &= \frac{e^{-\beta E_{new}}}{e^{-\beta E_{new}} + e^{-\beta E_{old}}} = \frac{1}{1 + e^{\beta \Delta}} \\ p(old) &= \frac{e^{-\beta E_{old}}}{e^{-\beta E_{new}} + e^{-\beta E_{old}}} = \frac{1}{1 + e^{-\beta \Delta}} \end{aligned} \quad (4)$$

Notemos que si  $\beta\Delta \gg 1$  (el nuevo estado tiene una energía mucho más alta que  $kT$ ), la probabilidad de quedarse en el viejo será casi del 100% y la de cambiar al nuevo será muy baja  $\approx e^{-\beta\Delta}$ . Y lo contrario si  $\beta\Delta \ll 1$ .

- Ahora, si tenemos un generador de números aleatorios, podemos obtener un número aleatorio entre 0 y 1 y **decidir** si cambiamos al estado nuevo o nos mantenemos en el viejo.
- Repitiendo el experimento un número grande de veces, el sistema se irá aproximando gradualmente al estado de equilibrio (si lo hay).

En la práctica de ordenador que realizaremos, podemos implementar este proceso muy fácilmente en python, tanto en 1D, 2D como en 3D. El input físico que necesitamos es simplemente indicar el tipo de red o estructura que le damos al sistema y cómo modelizamos el potencial de interacción.

Es muy conveniente calcular tras cada iteración las cantidades de interés (energía y magnetización, por ejemplo) y hacer un gráfico de como evolucionan a medida que realizamos iteraciones.

**Cuestión:** discutir razonadamente que podemos esperar en estas gráficas dependiendo de la temperatura del sistema.

En mecánica estadística, una variante muy utilizada es el llamado *Metropolis* MC, que consiste en aceptar siempre cualquier cambio en el sistema que implique un descenso de la energía total y en caso contrario, elegir si se acepta o no la modificación con una probabilidad  $e^{-\beta\Delta}$ . Esta cadena de cambios nos acerca sucesivamente al equilibrio termodinámico, y no es más que el límite de baja temperatura de las expresiones (4).

## 5.4 Aproximación de baja densidad (interacción débil).

Queremos evaluar

$$Z_{int} = \int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} U(\vec{r}_{ij})}$$

Supongamos que la densidad es baja, por tanto las distancias entre partículas son grandes, y la energía de interacción es menor que la energía cinética (que sabemos es del orden de  $kT$ ). Por tanto tendremos  $\beta U_{ij} \ll 1$ , y  $e^{-\beta U_{ij}} \approx 1$ . Podemos expresar cada término en la exponencial que representa la interacción entre cada dos moléculas como

$$e^{-\beta U_{ij}} = 1 + e^{-\beta U_{ij}} - 1 \equiv 1 + f_{ij}$$

con  $f_{ij} = e^{-\beta U_{ij}} - 1 \ll 1$ . Con esto, podemos desarrollar el producto de exponenciales

$$\begin{aligned} e^{-\beta \sum U_{ij}} &= e^{-\beta U_{12}} e^{-\beta U_{13}} \dots e^{-\beta U_{N,N-1}} = \\ &= (1 + f_{12})(1 + f_{13}) \dots (1 + f_{N,N-1}) = \\ &\approx 1 + f_{12} + f_{13} + \dots + f_{N,N-1} = 1 + \sum f_{ij} \end{aligned} \quad (5)$$

Así pues:

$$\begin{aligned} Z_{int} &= \int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \left( 1 + \sum f_{ij} \right) \\ &= V^N + \int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \sum (e^{-\beta U_{ij}} - 1) \end{aligned} \quad (6)$$

Si para cada término en la suma cambiamos al sistema de referencia centrado en la partícula  $i$ , y usamos  $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  como variable, el potencial de ese término sólo depende de  $r$  y podemos hacer las integrales sobre las otras  $N-1$  coordenadas. Además, las sumas  $\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}$  contribuirán todas de la misma forma, con lo cual podemos calcular una de ellas y multiplicar por un factor  $\frac{N(N-1)}{2}$ :

$$\begin{aligned} Z_{int} &= V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \int d^3r (e^{-\beta U(r)} - 1) = \\ &= V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} 4\pi \int_0^\infty r^2 dr (e^{-\beta U(r)} - 1) \\ &= V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} I(\beta) \approx V^N \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} I(\beta) \right) \end{aligned} \quad (7)$$

donde hemos usado que  $N(N-1) \approx N^2$  y se ha reducido el problema a evaluar la corrección dada por la integral  $I(\beta) = \int d^3r (e^{-\beta U(r)} - 1)$ . Por ejemplo, si lo aplicamos al potencial de Sutherland

$$\begin{aligned} I(\beta) &= -4\pi \int_0^{r_0} r^2 dr + 4\pi\beta U_0 \int_{r_0}^{\infty} r^2 dr \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 = \\ &= -\frac{4\pi r_0^3}{3} + 4\pi\beta U_0 r_0^6 \left[-\frac{r^{-3}}{3}\right]_{r_0}^{\infty} = -\frac{4\pi r_0^3}{3} + \frac{4\pi}{3}\beta U_0 r_0^3 \\ &= -\frac{4\pi r_0^3}{3}(1 - \beta U_0) \end{aligned} \quad (8)$$

y llegamos a

$$Z_{int} = V^N \left(1 - \frac{N^2}{2V} \frac{4\pi r_0^3}{3} (1 - \beta U_0)\right)$$

Recapitulemos, considerando la función de partición entera (partes cinética y potencial) tendremos que:

$$\ln Z = -\ln N! + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right) + N \ln V + \ln \left[1 - \frac{N^2}{V} \frac{2\pi r_0^3}{3} (1 - \beta U_0)\right]$$

Si usamos que  $\ln(1+x) \approx x$ , llegamos a

$$\ln Z = -\ln N! + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right) + N \ln V - \frac{N^2}{V} \frac{2\pi r_0^3}{3} (1 - \beta U_0)$$

Como siempre, una vez tenemos la función de partición podemos calcular lo que necesitemos a partir de sus derivadas. Por ejemplo, la presión será:

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} + \frac{1}{\beta} \frac{N^2}{V^2} \frac{2\pi r_0^3}{3} (1 - \beta U_0)$$

Llamemos  $n = N/V$ ,  $b = \frac{2\pi r_0^3}{3}$  y  $a = bU_0$  y

$$p + a n^2 = nkT (1 + b n)$$

Recordemos que  $bn \ll 1$ , por tanto a primer orden da igual escribir  $1 + bn = (1 - bn)^{-1}$ , y si lo hacemos, y reintroducimos el número de Avogadro ( $N_A$ ), vemos que hemos deducido la ecuación de van der Waals.

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

con  $v = N_A V/N = V/n$  indicando el volumen molar,  $R = N_A k$  y donde hemos redefinido las constantes  $a' = a N_A^2$  y  $b' = b N_A$ .



### 5.4.1 Deducción alternativa de la ecuación de van der Waals.

Centrémonos en la parte de la función de partición correspondiente a la interacción (la parte cinética y las constantes multiplicativas se calculan como siempre). Llamemos  $Z_{int}$  a

$$Z_{int} = \int e^{-\beta U(r_1, r_2 \dots r_N)} d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N$$

La MEDIA de la energía potencial total sería

$$\langle U \rangle = \frac{\int U e^{-\beta U} d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N}{\int e^{-\beta U} d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{int} \quad (9)$$

Por tanto, podemos decir que

$$\ln Z_{int} = -\int_0^\beta \langle U(\beta') \rangle d\beta' + C$$

y la constante de integración se fija sabiendo que si  $\beta = 0$ ,  $Z_{int} = V^N$ . Así pues

$$\ln Z_{int} = -\int_0^\beta \langle U(\beta') \rangle d\beta' + N \ln V$$

Por otro lado,  $\langle U \rangle$  debe ser igual a la energía MEDIA de interacción entre cada dos partículas, llamémosla  $\langle u \rangle$ , por el número de pares de partículas  $N(N-1)/2$ . Así que también tenemos

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} N(N-1) \langle u \rangle \approx \frac{1}{2} N^2 \langle u \rangle. \quad (10)$$

Sigamos con el cálculo de  $\langle u \rangle$ , suponiendo que la interacción es débil, y que es la misma para todas las partículas y solo depende de la distancia relativa entre cada dos  $r = |\vec{r}_j - \vec{r}_k|$ .

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= \frac{\int u(r) e^{-\beta u(r)} d^3 r}{\int e^{-\beta u(r)} d^3 r} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int e^{-\beta u(r)} d^3 r \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int (1 - 1 + e^{-\beta u(r)}) d^3 r \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[ V + \int (e^{-\beta u(r)} - 1) d^3 r \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Si definimos la integral

$$I(\beta) = \int_0^\infty (e^{-\beta u(r)} - 1) d^3r ,$$

tendremos que

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln [V + I(\beta)] \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[ V \left( 1 + \frac{I(\beta)}{V} \right) \right] \\ &\approx -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln V + \left( \frac{I(\beta)}{V} \right) \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{I(\beta)}{V} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

donde hemos usado, de nuevo, que  $I(\beta) \ll V$  y  $\ln(1+x) \approx x$ .

Y ahora ya podemos escribir la función de partición como:

$$\begin{aligned} \ln Z_{int} &= N \ln V - \int_0^\beta \frac{1}{2} N^2 \langle u(\beta') \rangle d\beta' \\ &= N \ln V + \frac{1}{2} N^2 \int_0^\beta \frac{\partial}{\partial \beta'} \left( \frac{I(\beta')}{V} \right) d\beta' \\ &= N \ln V + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} I(\beta) . \end{aligned} \quad (13)$$

y la presión:

$$\langle p \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{int}}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \left[ \frac{N}{V} - \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} I(\beta) \right] \quad (14)$$

Calculemos la integral para el caso del potencial de Sutherland, dividiéndola en dos partes, y usando que  $e^x - 1 \approx x$  si  $x \ll 1$ :

$$\begin{aligned} I(\beta) = \int_0^\infty (e^{-\beta u(r)} - 1) d^3r &\approx 4\pi \int_0^{R_0} (-1) r^2 dr + 4\pi \int_{R_0}^\infty \beta u_0 \left( \frac{R_0}{r} \right)^s r^2 dr \\ &= -\frac{4\pi R_0^3}{3} + 4\pi \beta u_0 R_0^s \left[ \frac{r^{3-s}}{(3-s)} \right]_{R_0}^\infty \\ &= -\frac{4\pi R_0^3}{3} + \frac{4\pi \beta u_0 R_0^3}{(s-3)} \end{aligned}$$

### 5.4.2 Expansión del virial.

Repasemos de donde ha salido este resultado. La ecuación de partida era:

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{int}}{\partial V}$$

porque el volumen solo sale de la  $Z_{int}$ , que era

$$Z_{int} = V^N \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} I(\beta) \right)$$

$$\ln Z_{int} = N \ln V + \ln \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} I(\beta) \right) \approx N \ln V + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} I(\beta)$$

por tanto

$$\frac{p}{kT} = \frac{N}{V} - \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} I(\beta)$$

Si siguiéramos incluyendo términos en la expansión, en términos de  $n = N/V$  obtendríamos

$$\frac{p}{kT} = n + B_2(T)n^2 + B_3(T)n^3 + \dots$$

que es lo que se conoce como la expansión del virial, y los coeficientes  $B_2, B_3, \dots$  se llaman coeficientes del virial. Para un gas ideal todos son cero, mientras que la primera corrección hemos visto que es:

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} I(\beta) = -2\pi \int r^2 dr (e^{-\beta U(r)} - 1)$$

## 5.5 Función de Correlación. (Chandler 7.4)

Una forma de cuantificar el estado de orden o desorden en un sistema de muchas partículas es estudiar si existen correlaciones entre ellas. Por ejemplo, podemos ver si hay correlación entre las posiciones de las partículas, lo que llamaremos *función de correlación de pares*.

En un sistema homogéneo, en principio todas las partículas tienen la misma probabilidad de ocupar cualquier posición en el espacio. Pero si nos fijamos en una partícula concreta y nos preguntamos por la probabilidad de encontrar otra partícula en una posición  $\vec{r}_j$ , dado que la primera esté en  $\vec{r}_i$ , puede ser que haya unas posiciones más probables que otras debido a la interacción entre partículas. Es decir, buscamos la probabilidad conjunta de encontrar una partícula en una posición  $\vec{r}_i$  al mismo tiempo que otra esté en  $\vec{r}_j$ .

Para ello, vamos a definir la densidad de un sistema de  $N$  partículas en una determinada configuración como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

donde  $\delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$  es la delta de Dirac que ya hemos introducido en otros temas. Usando esta definición de densidad, podemos calcular la densidad media como sigue:

$$\begin{aligned} \langle \rho(\vec{r}) \rangle &= \frac{\int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \rho(\vec{r})}{\int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N} = \\ &= \frac{1}{V^N} \int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) = \\ &= \frac{1}{V^N} \int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_{N-1} \int d^3r_i \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) = \\ &= \frac{V^{N-1}}{V^N} \sum_{i=1}^N \int d^3r_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N 1 = \frac{N}{V} \end{aligned} \quad (15)$$

Análogamente, podemos calcular otras cantidades. En particular, definimos la función de correlación de la posición de una partícula con la de cualquier otra como:

$$c(\vec{r}, \vec{s}) = \langle \sum_{j \neq k} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \delta(\vec{s} - \vec{s}_k) \rangle$$

que solo va depender de la distancia entre partículas  $R = |\vec{r} - \vec{s}|$ , y se define normalizada con la densidad (que es constante para un sistema homogéneo), es decir

$$g(R) = \frac{c(R)}{\rho^2}$$

Esta es la **función de correlación de pares**. Si ya tenemos una partícula en  $\vec{R} = 0$ , la probabilidad de encontrar a otra en un elemento de volumen  $d^3R$  será  $g(R)d^3R$ . En un gas ideal clásico, sin interacción, tendremos que  $g(R) = 1$  pero para un gas real o para un fluido no es así, y la  $g(R)$  muestra oscilaciones con regiones más y menos probables (o regiones totalmente excluidas).

**Ejercicio:** Buscar en internet gráficas de  $g(R)$  para líquidos o sólidos e interpretarlas.

Así, por ejemplo, en un líquido observaremos un primer pico más alto que corresponde a la distancia de los primeros vecinos, seguido de oscilaciones que gradualmente se vuelven menores y tienden a constante ya que a grandes distancias es homogéneo. En un sólido cristalino, por el contrario, observaremos picos muy bien definidos como resultado de la estructura periódica de la red.

Veamos la relación entre  $g(R)$  y la energía potencial promedio del sistema. Consideremos un potencial de pares:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} u_{ij} .$$

La energía media del sistema tendrá la contribución cinética y la potencial

$$\langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle U \rangle$$

donde por equipartición sabemos que  $\langle T \rangle = \frac{3}{2}NkT$ . Si el potencial fuera exactamente el del oscilador armónico hemos visto que también obtendremos  $\langle U \rangle = \frac{3}{2}NkT$ , pero en general será distinto, y tendremos que calcular su valor.

Veamos como calcularlo usando la delta de Dirac y la definici3n de  $g(R)$ :

$$\begin{aligned}
\langle U \rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} u_{ij} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} u_{ij} \right\rangle = \\
&= \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \int d^3r \int d^3r' u(\vec{r} - \vec{r}') \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' u(\vec{r} - \vec{r}') \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' u(\vec{r} - \vec{r}') \rho^2 g(\vec{r} - \vec{r}') \\
&= \frac{1}{2} \rho^2 V \int d^3R u(R) g(R) = \frac{1}{2} N \rho \int d^3R u(R) g(R) \\
&= 2\pi N \rho \int dR R^2 u(R) g(R) \tag{16}
\end{aligned}$$

y llegamos a que la energ3a media del sistema ser3:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k T + 2\pi N \rho \int dr r^2 u(r) g(r)$$

Notemos que el n3mero de vecinos que se encuentran en una capa entre  $r$  y  $r + dr$  es:

$$4\pi r^2 \rho g(r) dr$$

y por tanto el n3mero total de 3tomos a una distancia menor que  $r$  ser3a

$$n(r) = 4\pi \rho \int_0^r r'^2 g(r') dr'$$

y podemos interpretar la contribuci3n de la energ3a potencial del sistema como la suma de los productos entre el n3mero de vecinos por 3tomo en una capa esf3rica a su alrededor (distancia  $r$  y grosor  $dr$ ), por la energ3a de interacci3n entre la part3cula central y los 3tomos de la capa.

## 6 Tema 6: Sistemas fuera de equilibrio.

### 6.1 Teoría cinética del transporte. (Reif 12.1-12.3)

Hasta hora hemos estudiado sistemas en equilibrio, pero hay situaciones muy frecuentes donde el sistema no está exactamente en equilibrio, sino en el proceso de alcanzarlo. Por ejemplo, una barra metálica donde calentamos alguno de los extremos y hay transferencia de calor por su interior. Esta transferencia depende de la diferencia (gradiente) de temperaturas y de una propiedad llamada conductividad térmica del material. Estos casos, que son muy interesantes, tienen una descripción fenomenológica, que ahora trataremos de describir desde un punto de vista más microscópico. Por ejemplo, el caso de la barra se modeliza mediante una relación entre el flujo de calor (energía transmitida por unidad de tiempo y unidad de superficie transversal) y el gradiente de temperatura, es decir

$$\frac{Q}{\Delta t S} = \kappa \frac{\Delta T}{L} \rightarrow \frac{dQ}{dt} = S \kappa \frac{dT}{dx}$$

donde el coeficiente  $\kappa$  es la conductividad térmica.

También es importante diferenciar entre equilibrio y estado estacionario. Mientras en el primer caso hablamos de sistemas aislados en equilibrio, cuando ninguno de los parámetros importantes depende del tiempo, en el segundo caso se tiene un sistema no aislado que, aunque esté continuamente cercano al equilibrio, intercambia energía o partículas con su entorno y los parámetros macroscópicos (temperatura, densidad) varían con el tiempo.

Empezaremos discutiendo la teoría cinética o de transporte en el caso de gases diluidos, que significa que se cumplen las siguientes condiciones:

- El tiempo que transcurre entre colisiones de partículas a nivel microscópico es mucho mayor que el tiempo característico de las colisiones.
- La probabilidad de colisión simultánea de más de dos partículas es despreciable (no hay procesos de tres cuerpos).
- La separación entre partículas es mucho mayor que la longitud de onda de de Broglie (sistema clásico). Por tanto, las trayectorias de las partículas se pueden considerar clásicas, aunque en el momento de la colisión (o interacción) es necesario incluir alguna consideración cuántica.

### 6.1.1 Tiempo de colisión y recorrido libre medio. Movimiento Browniano.

Consideremos la probabilidad  $P(t)$  de que una partícula con velocidad  $\vec{v}$  se mueva sin sufrir ninguna colisión durante un tiempo total  $t$ . Esta función debe cumplir que  $P(t = 0) = 1$ ,  $P(t \rightarrow \infty) = 0$  y ser una función siempre decreciente. Denotamos por  $\omega dt$  la probabilidad de sufrir una colisión entre  $t$  y  $t + dt$ , donde  $\omega$  es la probabilidad por unidad de tiempo (una densidad de probabilidad), que se denomina ritmo de colisión (collision rate), que supondremos independiente de la historia anterior y siempre el mismo para todas las colisiones, da igual donde y cuando se produzcan (aunque sí puede depender de la velocidad, por ejemplo).

La probabilidad de que no colisione tras  $t + dt$  será la probabilidad de que ya haya sobrevivido tras un tiempo  $t$ , multiplicada por la probabilidad de que tampoco colisione entre  $t$  y  $t + dt$  que es  $1 - \omega dt$ . Por tanto, tendremos

$$P(t + dt) = P(t)(1 - \omega dt)$$

o sea

$$\frac{P(t + dt) - P(t)}{dt} = -\omega P(t)$$

que en el límite  $dt \rightarrow 0$  nos lleva a

$$\frac{dP}{dt} = -\omega P(t)$$

que podemos integrar inmediatamente para obtener:

$$P(t) = e^{-\omega t} .$$

Esta ya satisface la condición inicial  $P(0) = 1$ .

Así pues, la probabilidad de que una molécula de un gas diluido, tras no interactuar durante un tiempo  $t$ , lo haga precisamente entre  $t$  y  $t + dt$  será la probabilidad de no haber colisionado hasta  $t$  por la probabilidad de colisionar justo en ese intervalo  $dt$ :

$$\mathcal{P}(t)dt = P(t)\omega dt = \omega e^{-\omega t} dt .$$

Notar que esta probabilidad también está normalizada  $\int_0^\infty \mathcal{P}(t)dt = 1$ .



Definiremos el *tiempo de colisión* o *tiempo de relajación* como el tiempo medio entre colisiones, es decir:

$$\tau \equiv \langle t \rangle = \int_0^\infty t \mathcal{P}(t) dt = \int_0^\infty t \omega e^{-\omega t} dt = \frac{1}{\omega}$$

o sea, que también podemos reescribir nuestras expresiones en términos de  $\tau$  en vez de  $\omega$ , por ejemplo  $\mathcal{P}(t) = \frac{e^{-t/\tau}}{\tau}$ .

**Ejercicio:** Demostrar que  $\langle t^2 \rangle = \frac{2}{\omega^2}$  y la desviación cuadrática media  $\sigma = \sqrt{\langle \Delta t^2 \rangle} = \frac{1}{\omega}$ .

Llamaremos *recorrido libre medio* a la distancia media que recorre la partícula entre colisiones, es decir  $\bar{l} = \bar{v}\tau$ , donde hemos indicado por  $\bar{v}$  a la velocidad media. Un gas está caracterizado por su recorrido libre medio y su tiempo de relajación (o por su velocidad media).

Notar la completa analogía con los problemas de la *ruleta rusa* que estuvimos discutiendo a principio de curso. Tenemos que:

- $p$  = probabilidad de disparar
- $q = 1 - p$  probabilidad de no disparar
- $(1 - p)^{N-1}$  probabilidad de sobrevivir  $N - 1$  disparos
- $\mathcal{P}(N) = (1 - p)^{N-1}p$  probabilidad de sobrevivir  $N - 1$  disparos y morir justamente al intento  $N$
- La probabilidad ya está normalizada

$$\sum_{n=1}^{\infty} \mathcal{P}(n) = p(1 + q + q^2 + \dots) = \frac{p}{1 - q} = 1 .$$

- Ejercicio: demostrar que  $\langle n \rangle = \frac{1}{p}$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n \mathcal{P}(n) = \sum_{n=1}^{\infty} n p q^{n-1} = \frac{p}{q} \sum_{n=1}^{\infty} n q^n = p \frac{\partial}{\partial q} \sum_{n=1}^{\infty} q^n = p \frac{\partial}{\partial q} \frac{q}{1 - q} = \frac{1}{p} \quad (1)$$

Por tanto, si identificamos  $p = \omega dt$  y  $t = ndt$ , vemos que en el límite  $dt \rightarrow 0$ ,  $p \rightarrow 0$ ,  $n \rightarrow \infty$ , recuperamos todo lo que hemos hecho en esta clase.

Con esta información, ya podemos entender la idea básica movimiento del Browniano. Si recordamos resultados de los primeros temas, con el random walk en una dimensión con  $p = q = 1/2$  vimos que en el límite de un gran número de pasos la distribución era Gaussiana, con  $\sigma^2 = Nl^2$  y ahora sabemos que  $l = \bar{l}$  y  $N = t/\tau$ , así pues  $\sigma \propto \sqrt{t}$ , y la dispersión aumenta con el tiempo.

### 6.1.2 Sección eficaz.

Otro concepto fundamental es el de la *sección eficaz (de dispersión)*, en inglés **scattering cross section**, que usaremos para describir la colisión o encuentro entre dos partículas. Consideremos partículas representadas por esferas duras de radio  $a$ , y llamemos  $b$  al parámetro de impacto. Si  $b < 2a$  las partículas colisionarán, es decir, si lanzamos un gran número de partículas paralelas, solo aquellas que incidan dentro de un área  $\sigma_0 = \pi(2a)^2 = \pi b^2$  alrededor del objetivo sufrirán la interacción y serán dispersadas.

Denotemos por el subíndice 1 a las partículas incidentes y por el 2 a los objetivos. Si las partículas proyectil y objetivo se mueven con  $\vec{v}_1$  y  $\vec{v}_2$ , respectivamente tenemos que  $\vec{V} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$  y por tanto

$$V^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 .$$

Para calcular  $\langle V \rangle$ , sabemos que cuando promediamos sobre todos los ángulos, el último término se cancela. Además, en primera aproximación despreciamos la diferencia entre valores medios y *root mean square*, y supondremos que  $\langle v_1 \rangle = \langle v_2 \rangle = \langle v \rangle$  para escribir

$$\langle V \rangle \approx \sqrt{\langle v_1 \rangle^2 + \langle v_2 \rangle^2} = \sqrt{2} \langle v \rangle .$$

Si denotamos por  $\mathcal{F}$  al flujo de partículas incidentes (por unidad de tiempo y área perpendicular a la dirección de la velocidad), y por  $\mathcal{N}$  al número de partículas dispersadas por unidad de tiempo, definimos la sección eficaz como sigue:

$$\sigma_0 = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{F}} .$$

Veamos la relación con el recorrido libre medio y el tiempo de colisión. El flujo lo podemos escribir como

$$\mathcal{F} = n_1 \langle V \rangle$$

donde  $n_1$  es la densidad de partículas incidentes (por unidad de volumen) y  $\langle V \rangle$  la velocidad relativa media respecto a la partícula objetivo. Por tanto, el número de colisiones por unidad de tiempo **sobre un único objetivo** será

$$\mathcal{N} = \sigma_0 n_1 \langle V \rangle$$

y la probabilidad de colisión  $\omega$  (que no es más que la fracción de partículas incidentes que realmente chocan) la podemos obtener multiplicando por el

número total de objetivos, y dividiendo por el número total de partículas incidentes, es decir

$$\omega = \frac{1}{\tau} = \sigma_0 n_2 \langle V \rangle$$

O sea que finalmente hemos llegado a

$$\bar{l} = \tau \langle v \rangle = \tau \frac{\langle V \rangle}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2} n_2 \sigma_0}$$

El factor  $\sqrt{2}$  puede variar, y para calcularlo debemos saber la forma de la distribución de velocidades. Incidentalmente, el cálculo preciso (sin usar r.m.s) pero con la distribución de Maxwell da este mismo resultado. De todas formas, lo importante es saber el orden de magnitud. Por ejemplo, para un gas a temperatura ambiente de 300 K, y presión atmosférica, la densidad de partículas usando gas ideal es  $n = \frac{p}{kT} = 2.4 \times 10^{19}$  moléculas/cm<sup>3</sup>.

Supongamos un diámetro molecular de  $d = 2 \times 10^{-8}$  cm, o sea

$$\sigma_0 = \pi d^2 = 1.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$$

y por tanto

$$\bar{l} \approx \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma_0} = 3 \times 10^{-5} \text{ cm} \gg d$$

O sea, que la aproximación de colisiones poco frecuentes (gas diluido) está más que justificada en este caso. Si tomamos velocidades medias típicas (ver ejercicios de temas anteriores) de  $\bar{v} = 500$  m/s, tenemos que

$$\tau = \frac{\bar{l}}{\bar{v}} = 6 \times 10^{-10} \text{ s}$$

o bien  $\omega = 2 \times 10^9$  Hz, que cae en la región de microondas.

## 6.2 Autodifusión. (Reif 12.5)

Consideremos un gas compuesto por distintos elementos químicos, por ejemplo aire, donde tenemos nitrógeno y oxígeno, o el agua del mar con zonas con distinta concentración salina. En una situación de total equilibrio, las concentraciones o abundancias son las mismas en todos los puntos del espacio. Sin embargo, en muchas situaciones, tenemos un gradiente de concentraciones con, localmente, un exceso o defecto de un cierto componente. Esto no será una situación de equilibrio, y habrá una tendencia a uniformizar la composición.

Hemos definido el flujo anteriormente. Recordemos que era el número medio de moléculas que cruzan una cierta unidad de área normal a una dirección dada, por unidad de tiempo. Lo razonable es pensar que ese flujo dependerá del gradiente, y podemos postular que sea proporcional a este con un cierto coeficiente de auto-difusión  $D$ . En forma vectorial:

$$\vec{J} = -D\nabla n$$

donde  $n$  es la densidad del tipo particular de molécula cuya concentración estamos siguiendo. El signo menos indica que, como  $D$  está definido positivo, las moléculas pasan de zonas de mayor a menor concentración. Consideremos el caso unidimensional donde  $n(z)$ , y por tanto  $\vec{J} = J_z \vec{e}_z$ . En un cierto volumen de grosor  $dz$ , y área horizontal  $A$ , como el número total de moléculas se conserva, podemos establecer un balance entre el número de moléculas entrantes y salientes y su variación temporal:

$$\frac{\partial}{\partial t}(nAdz) = AJ_z(z) - AJ_z(z + dz) \quad (2)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t}dz = \cancel{J_z(z)} - \left[ \cancel{J_z(z)} + \frac{\partial J_z}{\partial z}dz \right] \quad (3)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J_z}{\partial z} \quad (4)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \quad (5)$$

siempre que  $D$  sea constante y no dependa de  $z$ . Esta es la ecuación de difusión, que vemos que tiene la misma forma matemática que la ecuación del calor.

Una solución matemática analítica de esta ecuación en derivadas parciales es

$$n(z, t) = \frac{n_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-z^2/4Dt} \quad (6)$$

donde  $n_0$  es el número total de partículas (la normalización dada por la integral sobre todo el espacio). Notar que los datos iniciales de esta solución nos dan una delta de Dirac en  $t = 0$ .

Comparando esta solución con el camino aleatorio en una dimensión, vemos que se corresponde a  $\sigma^2 = 2Dt = \langle z^2 \rangle$ , es decir, el desplazamiento cuadrático medio de una partícula está relacionado con la difusividad o coeficiente de difusión. Si usamos el recorrido libre medio y el tiempo de colisión como referencias, tenemos  $\langle z^2 \rangle \approx \bar{l}^2$  y  $t \approx \tau$  podemos estimar que

$$D = \alpha \frac{\bar{l}^2}{\tau}$$

donde el factor  $\alpha$  es un coeficiente de orden unidad que dependerá sobre todo de la dimensionalidad y de la distribución de velocidades. En 3D por ejemplo tendremos que  $\langle r^2 \rangle = 6Dt$ .

Veamos con un poco más de detalle el coeficiente de difusión. Supongamos que nuestra densidad solo depende de  $z$  y consideremos un volumen de sección horizontal  $A$  y comprendido entre los valores  $z - \bar{l}$  y  $z + \bar{l}$ . De todas las partículas, aproximadamente  $1/3$  tendrán como componente dominante de la velocidad  $v_x$ ,  $1/3$  la  $v_y$ , y un  $1/3$  la  $v_z$ . De estas últimas, la mitad tendrán velocidades positivas y la mitad negativas. En el plano  $z = \text{constante}$ , en un instante dado, tendremos pues atravesándolo  $n/6$  partículas que vienen de  $z + \bar{l}$  con velocidad negativa  $-\bar{v}$  y  $n/6$  partículas que vienen de  $z - \bar{l}$  con velocidad negativa  $+\bar{v}$ , por tanto tendremos

$$J_z \approx \frac{1}{6} \bar{v} n(z - \bar{l}) - \frac{1}{6} \bar{v} n(z + \bar{l}) \approx \frac{1}{6} \bar{v} \left( -2\bar{l} \frac{\partial n}{\partial z} \right)$$

y podemos identificar  $D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{l}$ . Usando los mismos valores de la clase anterior, podemos estimar

$$D = \frac{1}{3} (5 \times 10^4 \text{ cm/s}) (3 \times 10^{-5} \text{ cm}) = 0.5 \text{ cm}^2/\text{s}$$

que se acerca al valor experimental para nitrógeno a 273 K de  $0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Si queremos calcular mejor las cosas, podemos usar todos los resultados obtenidos anteriormente, por ejemplo usando la distribución de Maxwell. Recordando que:

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma_0} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_0} \frac{kT}{\bar{p}} \quad (7)$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (8)$$

$$D = \frac{2}{2\sqrt{\pi}} \frac{1}{\bar{p}\sigma_0} \sqrt{\frac{(kT)^3}{m}} \quad (9)$$

### 6.3 Ecuación de Langevin. Teorema de fluctuación-disipación. (Pathria 14.4, Reif 15.5-15.6 )

Consideremos el movimiento de una partícula libre de masa  $m$  que se mueve en un fluido y que solo está sujeta a la interacción de todo el resto de partículas que la rodean. La ecuación del movimiento (clásica) será:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \mathcal{F}(t)$$

donde  $\mathcal{F}(t)$  es la fuerza debido al *bombardeo* del resto de partículas. La idea de Langevin fue descomponer  $\mathcal{F}(t)$ , que fluctua con el tiempo, en dos partes:

- Una parte cuyo promedio temporal da una contribución viscosa o de arrastre (drag) de la forma  $-\alpha\vec{v}$ , donde al coeficiente  $1/\alpha$  se le suele llamar *movilidad*. Esta sería la contribución *lenta*.
- Una parte debido a las fluctuaciones muy rápidas cuyo promedio temporal da cero.

Es decir, la ecuación de Langevin :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\alpha\vec{v} + F(t)$$

con  $\langle F(t) \rangle = 0$  (promedio temporal). Por tanto, tomando el promedio temporal de la ecuación obtenemos:

$$m \frac{d\langle \vec{v} \rangle}{dt} = -\alpha \langle \vec{v} \rangle$$

cuya solución sabemos que es

$$\langle \vec{v} \rangle = \vec{v}_0 e^{-t/\tau}$$

con  $\tau = m/\alpha$ . Es decir, la velocidad promedio (drift) de la partícula decae con el tiempo a un ritmo determinado por un cierto tiempo de relajación  $\tau$ . Esto es un caso típico que encontramos en procesos disipativos irreversibles, donde la energía se va disipando debido a la viscosidad. Dividiendo la ecuación del movimiento por la masa, podemos escribir la ecuación para la aceleración instantánea

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{\vec{v}}{\tau} + A(t)$$



donde recordemos que  $\langle A(t) \rangle = 0$ .

Como comentario, comparemos la ecuación de Langevin con la ecuación que describe un circuito LR de corriente alterna

$$L \frac{dI}{dt} = -RI + V(t)$$

donde  $\langle V(t) \rangle = 0$ .

### 6.3.1 Cálculo del desplazamiento cuadrático medio.

Tomando ahora el producto escalar por  $\vec{r}$ , y usando que

$$\vec{r} \cdot \vec{v} = \frac{1}{2} \frac{dr^2}{dt}$$

y por tanto

$$\vec{r} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d^2 r^2}{dt^2} - v^2$$

podemos obtener

$$\frac{d^2 \langle r^2 \rangle}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d \langle r^2 \rangle}{dt} = 2 \langle v^2 \rangle$$

donde el término  $\langle \vec{r} \cdot \vec{A}(t) \rangle$  se cancela porque suponemos que NO hay correlación entre la posición y la aceleración instantánea, y si son variables independientes

$$\langle \vec{r} \cdot \vec{A}(t) \rangle = \langle \vec{r} \rangle \cdot \langle \vec{A}(t) \rangle = 0 .$$

Si ahora consideramos que el fluido están en equilibrio térmico, sabemos que por el principio de equipartición  $\langle v^2 \rangle = 3kT/m$  y por tanto

$$\frac{d^2 \langle r^2 \rangle}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d \langle r^2 \rangle}{dt} = \frac{6kT}{m}$$

que se puede integrar para obtener la solución:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{6kT\tau^2}{m} \left[ \frac{t}{\tau} - (1 - e^{-t/\tau}) \right]$$

**Ejercicio:** comprobar que la solución satisface la ODE, donde las condiciones iniciales que se han tomado corresponden a que en  $t = 0$  a  $\langle r^2 \rangle = 0$  y  $\frac{d \langle r^2 \rangle}{dt} = 0$ .

Veamos el comportamiento asintótico en los casos límite. Si  $t \ll \tau$  tenemos que

$$\langle r^2 \rangle \approx \frac{6kT\tau^2}{m} \left[ \frac{t}{\tau} - \left( 1 - \left( 1 - \frac{t}{\tau} + \frac{t^2}{2\tau^2} + \dots \right) \right) \right] = \frac{3kT}{m} t^2 = \langle v^2 \rangle t^2$$

que es consistente con el movimiento de una partícula libre  $\vec{r} = \vec{v}t$ . En cambio, para  $t \gg \tau$  se tiene

$$\langle r^2 \rangle \approx \frac{6kT\tau}{m} t = \frac{6kTt}{\alpha}$$

que usando la relación entre recorrido libre medio y coeficiente de difusión (en 3 dimensiones espaciales)  $\bar{l}^2 = 6Dt$  nos permite identificar  $D = kT/\alpha$ .

A esta relación entre la movilidad y la difusividad se la conoce como relación de Einstein. La irreversibilidad de la relación  $\langle r^2 \rangle \propto t$  es evidente y ya la hemos discutido varias veces. De aquí queda claro que la irreversibilidad de la disipación aparece debido a las fluctuaciones aleatorias debido a los choques continuos.

A partir de  $D = kT/\alpha$ , y haciendo uso de la ley de Stokes para el movimiento de una esfera de radio  $R$  en un fluido viscoso, que nos da

$$\alpha = 6\pi\eta r ,$$

podemos obtener la relación que permite calcular el número de Avogadro.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \rightarrow N_A = \frac{R}{k} = \frac{RT}{6\pi r \eta D}$$

En 3 dimensiones espaciales, tendremos

$$D = \frac{\bar{l}^2}{6t}$$

y por tanto

$$N_A = \frac{RTt}{\pi\eta r \bar{l}^2} .$$

Si el movimiento está restringido a una dimensión, recordemos que

$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{2t}$$

y por tanto

$$N_A = \frac{RTt}{3\pi\eta r \langle x^2 \rangle} .$$