

## Física Estadística

### Relación 3: Colectividad Microcanónica

**Problema 1.** Obtenga las expresiones de la superficie y el volumen de una hipersfera  $n$ -dimensional de radio  $R$ .

(De las notas de clase) En general, el volumen de una esfera de dimensión  $n$  (o  $n$ -esfera) y radio  $R$  será proporcional a  $R^n$ , siendo la constante de proporcionalidad el volumen de la  $n$ -esfera de radio 1, i.e.  $\mathcal{V}_n(R) = R^n \mathcal{V}_n(1)$ . De manera similar, la superficie  $A_{n-1}(R)$  de una  $n$ -esfera de radio  $R$  cumple que  $A_{n-1}(R) = R^{n-1} A_{n-1}(1)$ . Teniendo esto en mente, vamos a realizar la integral de una **Gaussiana  $n$ -dimensional**

$$f(u_1, u_2, \dots, u_n) = \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n u_i^2 \right].$$

La integral multidimensional de esta función no es más que el producto de  $n$  integrales Gaussianas que sabemos resolver:

$$I = \int_{\mathbb{R}^n} f(u_1, \dots, u_n) du_1 \dots du_n = \prod_{i=1}^n \left( \int_{-\infty}^{\infty} du_i e^{-u_i^2/2} \right) = (2\pi)^{n/2}.$$

La integral anterior también se puede resolver en coordenadas (hiper-)esféricas:

$$I = \int_{\mathbb{R}^n} f(u_1, \dots, u_n) du_1 \dots du_n = \int_0^{\infty} dr \int_{S_{n-1}(r)} dA e^{-r^2/2},$$

donde  $S_{n-1}(r)$  es la  $(n-1)$ -esfera de radio  $r$  y  $dA$  es el elemento de superficie  $(n-1)$ -dimensional. La integral superficial da trivialmente la superficie de una  $n$ -esfera de radio  $r$ ,  $A_{n-1}(r) = r^{n-1} A_{n-1}(1)$ , luego

$$I = A_{n-1}(1) \int_0^{\infty} dr r^{n-1} e^{-r^2/2} = A_{n-1}(1) 2^{\frac{n}{2}-1} \int_0^{\infty} dt t^{\frac{n}{2}-1} e^{-t} = A_{n-1}(1) 2^{\frac{n}{2}-1} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right),$$

donde en la última integral hemos hecho el cambio  $t = r^2/2$  y hemos introducido la función  $\Gamma(n) \equiv \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt$ . Comparando las dos expresiones para la integral  $I$ , obtenemos que

$$A_{n-1}(1) = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \Rightarrow A_{n-1}(R) = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} R^{n-1}.$$

El volumen de la  $n$ -esfera de radio  $R$  sigue entonces como

$$\mathcal{V}_n(R) = \int_0^{\infty} dr A_{n-1}(r) = A_{n-1}(1) \frac{R^n}{n} = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} R^n,$$

donde hemos usado que  $n\Gamma(n) = \Gamma(n+1)$ .

**Problema 2.** Calcular el número de estados y la densidad de estados de un sistema ideal de  $N$  osciladores armónicos unidimensionales *distinguibiles* de masa  $m$  y frecuencia  $\omega$ , sabiendo que el Hamiltoniano del sistema es:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right]$$

Para calcular el número de estados  $\gamma(E)$  con energía entre 0 y  $E$  necesitamos calcular la siguiente integral en el espacio de fases

$$\gamma(E, N) = \frac{1}{h^N} \int dq_1 \dots dq_N \int dp_1 \dots dp_N \theta \left[ E - \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right) \right]$$

donde  $\theta(x)$  es la función de Heaviside,  $\theta(x) = 1$  si  $x > 0$  y  $\theta(x) = 0$  si  $x < 0$ , que selecciona en este caso aquellos microestados con energía menor o igual que  $E$ . Nótese el factor  $h^N$  en el denominador, que convierte el número de estados en un observable adimensional, y que no es más que la corrección de Boltzmann en el caso de partículas *distinguibiles*. La integral anterior es simplemente el volumen de un elipsoide  $2N$ -dimensional. Si realizamos ahora los siguientes cambios de variable,

$$x_i = \omega q_i \sqrt{\frac{m}{2}} \quad , \quad x_{N+i} = \frac{p_i}{\sqrt{2m}} \quad , \quad i = 1, \dots, N$$

la integral anterior pasa a escribirse de la forma

$$\gamma(E, N) = \left( \frac{2}{h\omega} \right)^N \int dx_1 \dots dx_{2N} \theta \left( E - \sum_{i=1}^{2N} x_i^2 \right) = \left( \frac{2}{h\omega} \right)^N \int_{\sum_i x_i^2 \leq E} dx_1 \dots dx_{2N}$$

La última integral en las nuevas variables  $\{x_i\}$  no es más que el volumen de una  $2N$ -esfera (o hiperesfera  $2N$ -dimensional) de radio  $\sqrt{E}$ . Usando el resultado del Problema 1, obtenemos que

$$\gamma(E, N) = \left( \frac{2}{h\omega} \right)^N \frac{\pi^N E^N}{\Gamma(N+1)}$$

El número de estados con energía  $E$  no es más que la derivada de  $\gamma(E)$  respecto a la energía, de donde

$$\Omega(E, N) = \frac{d\gamma(E)}{dE} = N \left( \frac{2}{h\omega} \right)^N \frac{\pi^N E^{N-1}}{\Gamma(N+1)} = \frac{N}{E} \gamma(E, N)$$

**Problema 3.** El modelo de Einstein supone que un sólido formado por  $N$  átomos puede interpretarse como un conjunto de  $3N$  osciladores armónicos cuánticos de igual frecuencia,  $\omega$ , que no interactúan entre sí. La energía total del sistema viene dada por

$$E = \sum_{i=1}^{3N} E_i = \sum_{i=1}^{3N} \hbar\omega \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \quad n_i = 0, 1, 2, \dots$$

con  $\hbar = h/2\pi$ , siendo  $h$  la constante de Planck. Utilizando la colectividad microcanónica junto con el modelo de Einstein estudie un sólido aislado y en equilibrio con energía total  $E$ , y determine las funciones  $S = S(E, N)$  y  $E = E(T, N)$ . Compruebe que en el límite  $T \rightarrow \infty$  se obtiene el resultado clásico.

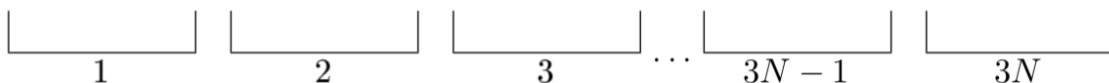
El modelo de Einstein supone que cada uno de los  $N$  átomos del sólido efectúa pequeñas oscilaciones alrededor de los mínimos local de energía potencia en las tres posibles direcciones, por lo que cuánticamente tendremos  $3N$  osciladores *distinguishibles* (ya que cada átomo del sólido está localizado entorno a su punto de equilibrio en la red cristalina subyacente). Como dice el enunciado, la energía total del sistema vendrá dada por

$$E = \sum_{i=1}^{3N} E_i = \sum_{i=1}^{3N} \hbar\omega \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \quad n_i = 0, 1, 2, \dots$$

donde el entero  $n_i$  representa el estado cuántico (o número de excitaciones elementales) del oscilador  $i$ -ésimo. Un microestado del sistema vendrá dado por tanto por una secuencia de números enteros  $\{n_1, n_2, \dots, n_{3N}\}$ . Nuestro primer objetivo consiste en calcular la densidad de microestados  $\Omega(E, N)$  compatibles con una energía total  $E$ , para poder calcular a partir de ella la entropía  $S(E, N)$ . Manipulando algebraicamente la ecuación anterior para la energía tenemos que

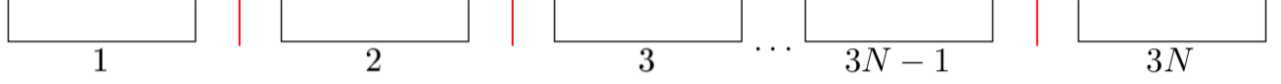
$$\frac{E}{\hbar\omega} = \sum_{i=1}^{3N} n_i + \frac{3N}{2} \Rightarrow \sum_{i=1}^{3N} n_i = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{3N}{2} \equiv M, \quad \text{con } M \in \mathbb{N}$$

Por tanto calcular  $\Omega(E, N)$  equivale a contar cuantas formas distintas hay de elegir los números enteros  $\{n_i, i = 1, \dots, 3N\}$  tal que  $\sum_{i=1}^{3N} n_i = M$ . Para resolver este problema combinatorio, supongamos que tenemos  $M$  excitaciones a repartir entre  $3N$  cajas:



Nuestro problema ahora consiste en como repartir  $M$  excitaciones indistinguibles en  $3N$  cajas distinguibles. Esto no es otra cosa que el problema de las *barras y estrellas* que ya tratamos

en clase (en la revisión de conceptos de probabilidad y combinatoria), y que consiste en contar de cuantas formas podemos intercambiar o barajar  $M$  bolas y  $3N - 1$  barras:



La solución de este problema combinatorio es

$$\Omega(E, N) = \frac{(M + 3N - 1)!}{M! (3N - 1)!} = \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{3N}{2} - 1\right)!}{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{3N}{2}\right)! (3N - 1)!}$$

Una vez calculado la densidad de microestados, y suponiendo que el tanto la energía y el número de osciladores es muy grande (macroscópico), procedemos al cálculo de la entropía empleando la aproximación de Stirling ( $\ln n! \approx n \ln n - n$ )

$$\begin{aligned} S(E, N) &= k_B \ln \Omega = k_B \left[ \left( \frac{E}{\hbar\omega} + \frac{3N}{2} - 1 \right) \ln \left( \frac{E}{\hbar\omega} + \frac{3N}{2} - 1 \right) - \left( \frac{E}{\hbar\omega} + \frac{3N}{2} - 1 \right) \right. \\ &\quad - \left( \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{3N}{2} \right) \ln \left( \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{3N}{2} \right) + \left( \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{3N}{2} \right) \\ &\quad \left. - (3N - 1) \ln (3N - 1) + (3N - 1) \right] \end{aligned}$$

En el límite  $N \rightarrow \infty$  podemos despreciar los 1 que aparecen en la expresión anterior frente a los otros términos, mucho más grandes. Cancelando entre los términos que quedan y simplificando, obtenemos

$$S(E, N) = k_B N \left[ \left( \frac{E}{\hbar\omega N} + \frac{3}{2} \right) \ln \left( \frac{E}{\hbar\omega N} + \frac{3}{2} \right) - \left( \frac{E}{\hbar\omega N} - \frac{3}{2} \right) \ln \left( \frac{E}{\hbar\omega N} - \frac{3}{2} \right) - 3 \ln 3 \right]$$

Podemos observar que la entropía  $S(E, N)$  así obtenida es una magnitud *extensiva*, i.e.  $S(E, N) = Ns(e)$  con  $e = E/N$ . Para calcular ahora la energía en función de la temperatura,  $E = E(T, N)$ , partimos de la definición termodinámica de temperatura partir de la siguiente expresión,

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \left( \frac{\frac{E}{\hbar\omega N} + \frac{3}{2}}{\frac{E}{\hbar\omega N} - \frac{3}{2}} \right) \Rightarrow E(T, N) = \frac{3}{2} N \hbar\omega \coth \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)$$

En el límite de altas temperaturas,  $T \rightarrow \infty$ , tenemos que  $\beta = 1/k_B T \rightarrow 0$ , y teniendo en cuenta que  $\coth(x) \rightarrow \frac{1}{x}$  cuando  $x \rightarrow 0$ , obtenemos que en este límite de altas temperaturas

$$E(T, N) \rightarrow 3Nk_B T$$

que coincide con la solución clásica para un sólido cristalino, basada en el teorema de equipartición (cada grado de libertad cuadrático del Hamiltoniano contribuye con  $\frac{1}{2}k_B T$  a la energía media del sistema).

**Problema 4.** Emplee la colectividad microcanónica para obtener la energía libre de Helmholtz  $A = A(T, N)$  en función de la temperatura para un sistema constituido por  $N$  partículas distinguibles, cada una de las cuales puede estar en dos niveles de energía distintos (no degenerados) de valor  $-\varepsilon$  y  $+\varepsilon$ . Estudie también el comportamiento de la entropía en los límites  $T \rightarrow 0$  y  $T \rightarrow \infty$ .

Para calcular la energía libre de Helmholtz  $A(T, N)$  en la colectividad canónica, vamos a calcular en primer lugar la entropía  $S(E, N)$ , que es el potencial termodinámico natural de la colectividad microcanónica, y a partir de la entropía vamos a calcular la temperatura  $T$  del sistema. De esta forma podemos hallar la energía libre de Helmholtz usando la relación termodinámica  $A(T, N) = E - TS(E, N)$ .

El macroestado de este sistema viene dado por su energía y el número de partículas, i.e. el par  $(E, N)$ . Si de las  $N$  partículas, tenemos  $n_+$  en el estado  $+\varepsilon$  y  $n_- = N - n_+$  en el estado  $-\varepsilon$ , siempre podemos escribir

$$\left. \begin{array}{ll} \text{---} & +\varepsilon \\ \text{---} & -\varepsilon \end{array} \right\} \begin{array}{l} E = (n_+ - n_-) \varepsilon \\ N = (n_+ + n_-) \end{array} \Rightarrow \begin{array}{l} n_+ = \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\varepsilon} \right) \\ n_- = \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\varepsilon} \right) \end{array}$$

Por tanto el macroestado queda también totalmente definido por el par  $(N, n_+)$ , y en lo que sigue vamos a usar esta definición de macroestado.

Por otro lado, puesto que las partículas de nuestro sistema son distinguibles, el microestado consiste en dar el nivel de energía en el que se encuentra cada partícula. Así, si tenemos  $N$  partículas, el microestado vendrá dado por un vector  $N$ -dimensional  $\alpha = (s_1, s_2, \dots, s_N)$ , con  $s_i = \pm 1$  significando que la partícula  $i$  se encuentra en el nivel de energía  $s_i \varepsilon$ . Contar el número de microestados  $\alpha$  compatibles con un macroestado  $(N, n_+)$  se reduce entonces a contar de cuantas formas diferentes podemos ordenar un vector con  $N$  componentes, de las cuales  $n_+$  son  $+1$ 's y el resto  $(N - n_+)$  son  $-1$ 's, que es simplemente el número combinatorio  $\binom{N}{n_+}$ . Por tanto

$$\Omega(N, n_+) = \binom{N}{n_+} = \frac{N!}{n_+! (N - n_+)!} = \frac{N!}{n_+! n_-!} = \frac{N!}{\left[ \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\varepsilon} \right) \right]! \left[ \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\varepsilon} \right) \right]!}$$

Conocido el número de microestados, calculamos ahora la entropía empleando la fórmula de Stirling en el límite de muchas partículas,

$$\begin{aligned} S(N, n_+) &= k_B \ln \Omega = k_B [\ln N! - \ln n_+! - \ln n_-!] \\ &\approx k_B [N \ln N - N - n_+ \ln n_+ + n_+ - n_- \ln n_- + n_-] \\ &= k [N \ln N - n_+ \ln n_+ - n_- \ln n_-] \end{aligned}$$

Definimos ahora la fracción  $x = \frac{n_+}{N}$  de partículas que se encuentran en el nivel con energía

$+\varepsilon$  y obtenemos

$$\begin{aligned} S(x, N) &= [N \ln N - xN \ln xN - (N - xN) \ln (N - xN)] \\ &= k_B N [\ln N - x \ln x - x \ln N - (1 - x) \ln (1 - x) - (1 - x) \ln N] \end{aligned}$$

Simplificando,

$$S(x, N) = -k_B N [x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)] = N s(x)$$

donde  $x = \frac{n_+}{N} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon}\right)$ . Esto demuestra la extensividad de la entropía en este sistema. Notad que recuperamos de nuevo la entropía de mezcla que ya obtuvimos en un ejemplo de clase.

Nuestro siguiente objetivo consiste en calcular la temperatura del sistema en función de la energía del mismo. Para ello empleamos la relación termodinámica,

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_N \left( \frac{\partial x}{\partial E} \right)_N = \frac{1}{2N\varepsilon} \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_N = \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \left( \frac{1-x}{x} \right)$$

donde hemos usado que  $x = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon}\right)$  y la expresión anterior para  $S(x, N)$ . Despejando  $x$  obtenemos,

$$\left. \begin{aligned} x(T) &= \frac{1}{1 + e^{2\beta\varepsilon}} \\ E &= N\varepsilon (2x - 1) \end{aligned} \right\} \implies E(T, N) = -N\varepsilon \tanh(\beta\varepsilon)$$

Por tanto la energía libre de Helmholtz  $A(T, N)$  se puede escribir como ( $\beta = 1/k_B T$ )

$$\begin{aligned} A(T, N) &= E(T, N) - TS[x(T), N] \\ &= -N\varepsilon \tanh(\beta\varepsilon) + Nk_B T [x(T) \ln x(T) + (1 - x(T)) \ln (1 - x(T))] \\ &= -Nk_B T \ln (e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}) \end{aligned}$$

En el límite de bajas temperaturas,  $T \rightarrow 0$ , tenemos que\*,

$$E \rightarrow -N\varepsilon \quad , \quad S \rightarrow 0$$

es decir, la energía es mínima como cabría esperar y se cumple el tercer principio de la termodinámica. Por otro lado, en el límite  $T \rightarrow \infty$ ,

$$x \rightarrow \frac{1}{2}, \quad E \rightarrow 0, \quad S \rightarrow -k_B N \left[ \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \left(1 - \frac{1}{2}\right) \ln \left(1 - \frac{1}{2}\right) \right] = Nk_B \ln 2$$

En este caso, las partículas se reparten de manera equiprobable en ambos niveles de energía, siendo la energía media nula y el valor de la entropía máximo.

\* Recordad que  $\lim_{x \rightarrow 0} x \ln x = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln x}{1/x} \xrightarrow{\text{l'Hôpital}} \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1/x}{-1/x^2} = \lim_{x \rightarrow 0} (-x) = 0$

**Problema 5.** Un sistema formado por  $N$  partículas distinguibles que pueden estar en dos niveles de energía, uno con energía nula y otro con energía  $+\varepsilon$ , se encuentra aislado y en equilibrio. El nivel superior posee una degeneración  $g > 1$ , mientras que el nivel fundamental no está degenerado. La energía total del sistema es  $E$ . Empleando la colectividad microcanónica, encuentra los valores medios de los números de ocupación de cada nivel  $n_+$  y  $n_0$ , en términos de la temperatura del sistema.

De manera similar a lo que hacíamos en el ejercicio anterior, vamos a calcular en primer lugar la entropía  $S(E, N)$  y a partir de ella la temperatura  $T$  del sistema. A partir de esas expresiones podremos obtener con sencillez los valores medios de los números de ocupación de cada nivel  $n_+(T)$  y  $n_0(T)$ .

El macroestado de este sistema viene dado al igual que antes por la energía  $E$  y el número de partículas  $N$ . Si de las  $N$  partículas, tenemos  $n_+$  en el estado  $+\varepsilon$  y  $n_0 = N - n_+$  en el estado fundamental, podemos escribir

$$g \left[ \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} +\varepsilon \\ \\ \\ 0 \end{array} \right] \quad \left. \begin{array}{l} E = n_+ \varepsilon \\ N = (n_+ + n_0) \end{array} \right\} \Rightarrow \quad \begin{array}{l} n_+ = \frac{E}{\varepsilon} \\ n_0 = N - \frac{E}{\varepsilon} \end{array}$$

Por tanto podemos definir equivalentemente el macroestado en términos del par  $(n_+, N)$ , lo que nos va a facilitar la notación.

En cuanto al microestado, y puesto que las partículas son distinguibles, vendrá determinado por el estado de cada una de las partículas. Una partícula puede estar en el estado fundamental o en el estado excitado de energía  $\varepsilon$ , y si está en el estado excitado entonces puede estar en alguno de los  $g$  niveles degenerados que éste contiene. El número de formas diferentes de repartir las  $N$  partículas entre el estado fundamental y el excitado, sabiendo que hay  $n_+$  en el estado excitado y  $n_0 = N - n_+$  en el fundamental (i.e. dado un macroestado fijo) es al igual que en el Problema 4 el número combinatorio  $\binom{N}{n_+}$ . Pero ahora cada una de las  $n_+$  partículas en el estado excitado tiene  $g$  posibles niveles diferentes donde residir, pudiendo coincidir varias partículas en el mismo nivel (el enunciado no dice nada al respecto). Por tanto, el número de posibles disposiciones de estas  $n_+$  partículas en los  $g$  niveles diferentes es  $g^{n_+}$ , por lo que el número de microestados compatibles con un macroestado  $(n_+, N)$  es simplemente

$$\Omega(n_+, N) = \binom{N}{n_+} g^{n_+} = \frac{N!}{n_+! (N - n_+)!} g^{n_+} = \frac{N!}{\left(\frac{E}{\varepsilon}\right)! \left(N - \frac{E}{\varepsilon}\right)!} g^{\frac{E}{\varepsilon}}$$

Calculemos a continuación la entropía empleando la aproximación de Stirling (i.e. suponiendo un sistema macroscópico, con muchas partículas)

$$\begin{aligned} S(n_+, N) &= k_B \ln \Omega \approx k_B [n_+ \ln g + N \ln N - N - n_+ \ln n_+ + n_+ - (N - n_+) \ln(N - n_+) + (N - n_+) \\ &= -Nk_B [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x) - x \ln g] \end{aligned}$$

donde hemos definido la fracción de partículas que se encuentran en el nivel excitado con energía  $\varepsilon$ ,  $x = \frac{n_+}{N} = \frac{E}{N\varepsilon}$  (propiedad intensiva), y hemos operado de manera equivalente a lo hecho en el Problema 4. Finalmente, calculamos la temperatura a partir de la entropía

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_N \left( \frac{\partial x}{\partial E} \right)_N = \frac{1}{N\varepsilon} \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_N = \frac{k_B}{\varepsilon} \ln \left( \frac{1-x}{x} g \right)$$

donde recordemos que  $x = \frac{n_+}{N} = \frac{E}{N\varepsilon}$ . Despejando  $x$  en la ecuación anterior obtenemos

$$x = \frac{ge^{-\beta\varepsilon}}{1 + ge^{-\beta\varepsilon}}$$

donde hemos usado que  $\beta = 1/k_B T$ . Finalmente, usando que  $n_+ = Nx$  y  $n_0 = N(1-x)$ , llegamos al resultado esperado

$$n_+(T) = N \frac{ge^{-\beta\varepsilon}}{1 + ge^{-\beta\varepsilon}} \quad , \quad n_0(T) = \frac{N}{1 + ge^{-\beta\varepsilon}}$$