

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 μ 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 π 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 $g(R)$:

$$\begin{aligned}
\langle U \rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} u_{ij} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} u_{ij} \right\rangle = \\
&= \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \int d^3 r \int d^3 r' u(\vec{r} - \vec{r}') \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' u(\vec{r} - \vec{r}') \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' u(\vec{r} - \vec{r}') \rho^2 g(\vec{r} - \vec{r}') \\
&= \frac{1}{2} \rho^2 V \int d^3 R u(R) g(R) = \frac{1}{2} N \rho \int d^3 R u(R) g(R) \\
&= 2\pi N \rho \int dR R^2 u(R) g(R) \tag{16}
\end{aligned}$$

y llegamos a que la energ3a media del sistema ser3a:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k T + 2\pi N \rho \int dr r^2 u(r) g(r)$$

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.