

Física Estadística

Radouane Gannouji

*Instituto de Física,
Pontificia Universidad Católica de Valparaíso,
Avenida Universidad 330,
Curauma, Valparaíso, Chile*

<https://www.fis.ucv.cl/rgannouji>
radouane.gannouji@pucv.cl

Estos apuntes de clase de la Licenciatura en Física están basando en varios libros:

- Bernard Diu, Danielle Lederer, Bernard Roulet, "*Éléments de Physique statistique*"

Es un libro extremadamente completo, construido a partir de capítulos genéricos en los cuales se presenta el formalismo y luego varias secciones con ejemplos. La estructura es muy parecida a los libros de mecánica cuántica de Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloe. De hecho Bernard Diu es uno de los autores. El único punto negativo es que no existe una versión en español o en inglés.

- Essential Statistical Physics, "*Malcolm P. Kennett*"

Es un libro conciso pero muy claro, va directamente al punto, mostrando el desarrollo matemático y las aplicaciones.

Para los libros en español, recomiendo

- Jordi Ortín Rull, José Sancho Herrero, "*Curso De Física Estadística*"
- José Javier Brey Abalo, Juan De La Rubia Pacheco, Javier De La Rubia Sánchez, "*Mecánica Estadística*"

Obviamente todos los libros deben ser complementados de una buena lista de ejercicios

- Michele Cini, Francesco Fucito, Mauro Sbragaglia, "*Solved Problems in Quantum and Statistical Mechanics*"
- Carlos Fernandez Tejero, Juan M. Rodriguez Parrondo, "*100 Problemas de Física Estadística*"

Contenido

1. Introducción	3
1.1 Bases de la termodinámica	3
1.2 Nociones de probabilidades	8
1.3 Algunos ejemplos de distribuciones	12
1.3.1 Distribución binomial	12
1.3.2 Distribución de Poisson	13
1.3.3 Distribución gaussiana (normal)	14
1.4 Descripción estadística de los sistemas de partículas	17
1.5 La entropía	21
1.6 Formula de Stirling	23
2. Ensamble microcanónico	25
2.1 El ensamble microcanónico	25
2.2 El cristal paramagnético perfecto	28
2.3 Distribución de Fermi-Dirac y Bose-Einstein	32
2.4 Densidad de estados integrado	35
2.5 Gas de van der Waals	40
2.6 Volumen de la n -esfera	42
3. Ensamble canónico	44
3.1 El ensamble canónico	44
3.2 Como recubrir las leyes de la termodinámica	53
3.3 Partículas distinguibles e indistinguibles	54
3.4 Aplicaciones clásicas	58
3.4.1 El gas ideal	58
3.4.2 Teorema de equipartición de la energía	60
3.4.3 Teoría cinética de los gases	61
3.4.4 Origen del h en la función de partición semiclásica	64
3.5 Aplicaciones cuánticas	66
3.5.1 Sistema de dos niveles	66
3.5.2 Oscilador armónico cuántico	66
3.5.3 Pozo de potencial infinito	67
3.6 Capacidad calorífica de los solidos	67
3.7 Paramagnetismo y diamagnetismo	72

3.7.1	Paramagnetismo	73
3.7.2	Diamagnetismo	77
3.7.3	Niveles de Landau	80
3.8	Ferromagnetismo	82
3.8.1	Modelo de Ising en una dimensión	84
3.8.2	Tansición de fase à la Landau	91
4.	Ensamble gran canónico	94
4.1	El ensamble gran canónico	94
4.2	Partículas independientes, idénticas e indistinguibles	97
4.3	Gas de fermiones independientes	100
4.4	Gas de bosones independientes	108
4.5	Gas de fotones	112
4.6	El láser	114
4.6.1	Emisión espontánea	114
4.6.2	Absorción	115
4.6.3	Emisión estimulada	115

1. Introducción

1.1 Bases de la termodinámica

La termodinámica describe sistemas, de muchas partículas, al nivel macroscópico, sin considerar la física microscópica. Es decir que es una teoría fenomenológica. En muchas situaciones, se estudia sistemas en equilibrio. Un sistema termodinámico es en equilibrio cuando sus propiedades físicas son independiente del tiempo, la información pasada es olvidada, por lo tanto no depende de las condiciones iniciales.

Este equilibrio es caracterizado por un par de variables, conocidas como funciones de estado (porque nos informan sobre el estado del sistema) tal como el volumen, la presión, la temperatura....

En equilibrio, estas funciones de estados se relacionan por una ecuación de estado. Por ejemplo, par un gas ideal (sin interacciones) entre los átomos) tenemos

$$pV = Nk_B T \quad (1.1)$$

con p la presión, V le volumen, N el numero de partículas, T la temperatura y $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} J.K^{-1}$ la constante de Boltzmann.

Las funciones de estado se separan en 2 categorías:

- Extensivas: cambian con el cambio de volumen, es decir que son proporcionales al tamaño del sistema como por ejemplo: el volumen (V), la energía interna (U), la entropía (S)
- Intensivas: no dependen del volumen, como la temperatura (T) o la presión (p)

Todas estas funciones caracterizan nuestro sistema en equilibrio, independientemente del pasado, a diferencia del trabajo y el calor que dependen del camino para llegar a nuestro estado. El hecho que las funciones de estado no dependen del pasado, es decir de como hemos llegado al equilibrio (que sea reversible o irreversible) tiene consecuencias matemáticas. Son diferenciales exactas y su cambio se denota con d , aunque las funciones que no son de estado (trabajo, calor) se llaman diferenciales inexactas o imperfectas y se denotan δ en termodinámica o \bar{d} en física estadística.

$$2xy^3 dx + 3x^2 y^2 dy \quad (1.2)$$

es una diferencial exacta, es decir que existe una función $f(x, y)$ tal que su diferencial sea esta expresión. De hecho si $f(x, y) = x^2 y^3$ tenemos

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \quad (1.3)$$

$$= 2xy^3 dx + 3x^2 y^2 dy \quad (1.4)$$

Una forma simple de verificar si una expresión es una diferencial exacta es usar la relación $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$, por lo tanto si una expresión $h(x, y)dx + g(x, y)dy$ es tal que $\frac{\partial h}{\partial y} = \frac{\partial g}{\partial x}$ es una función exacta, es decir que existe una función f tal que $df = h(x, y)dx + g(x, y)dy$. Si una expresión es una diferencial exacta, su integral es independiente del camino:

$$\int_A^B [h(x, y)dx + g(x, y)dy] = \int_A^B df = f(x_B, y_B) - f(x_A, y_A) \quad (1.5)$$

depende solamente del estado inicial (x_A, y_A) y final (x_B, y_B) .

Para una diferencial inexacta podemos considerar: $2ydx + xdy$. Veamos que

$$\frac{\partial}{\partial x}(x) = 1 \neq \frac{\partial}{\partial y}(2y) = 2 \quad (1.6)$$

Por lo tanto no existe una función f tal que $df = 2ydx + xdy$. Es decir, que no es una diferencial exacta, se escribirá

$$\delta f = \check{d}f = 2ydx + xdy \quad (1.7)$$

Eso implica que la integral depende del camino

$$\int_A^B [2ydx + xdy] = ? \quad (\text{hay que definir un camino})$$

Por eso, tenemos que parametrizar la curva por un parámetro τ y las coordenadas de un punto sobre la curva toman la forma $(x(\tau), y(\tau))$. Lo que implica

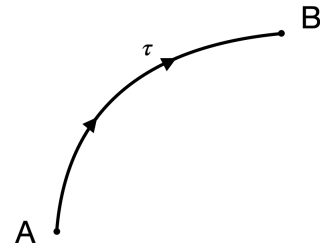
$$\int_A^B [2ydx + xdy] = \int_{\tau_A}^{\tau_B} \left[2y \frac{dx}{d\tau} + x \frac{dy}{d\tau} \right] d\tau$$

Por lo tanto, observamos que esta integral es definida solamente cuando el camino entre los puntos A y B es conocido.

El trabajo como el calor dependen del camino es decir que son diferenciales inexactas $(\delta W, \delta Q)$ o $(\check{d}W, \check{d}Q)$.

⚠ Una diferencial inexacta puede ser transformada en una diferencial exacta si se encuentra multiplicado por un cierto factor.

Por ejemplo $dF = 2ydx + xdy$ es inexacta pero $x dF$ es exacta. De la misma forma



dQ es inexacta pero dQ/T es exacta y se llama entropía termodinámica ($dQ = TdS$). También dW es inexacta pero dW/p es exacta, es el volumen $dW = -pdV$ (el signo menos es una convención para tener un cambio de energía positivo cuando hay trabajo sobre el sistema y un cambio de energía negativa cuando el sistema hace trabajo).

Hay 4 leyes (3 + 1) de la termodinámica

- Ley 0: Si 2 sistemas independiente, se encuentran en equilibrio con un tercer sistema, entonces deben estar en equilibrio entre si.
- Ley 1: Corresponde a la conservación de la energía. El cambio de energía corresponde al trabajo hecho sobre el sistema o hecho por el sistema y calor fluyendo en el (del) sistema

$$dU = dQ + dW \tag{1.8}$$

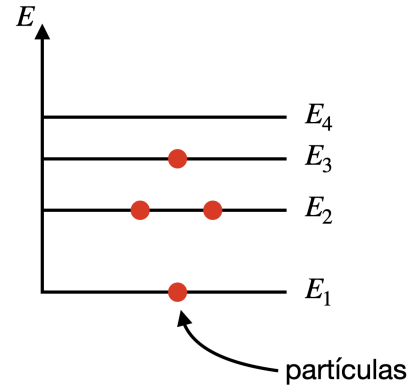
Para un proceso reversible, es fácil interpretar el trabajo y el calor. De hecho, según la mecánica cuántica, las energías por un sistema ligado es discreto, la energía total es la suma de las energías individuales.

La energía total de este sistema (E o U) es

$$U = E_1 + 2E_2 + E_3$$

De forma genérica, tenemos $U = \sum_i E_i p_i$ con E_i los niveles disponible y p_i la población de cada nivel.

El calor corresponde al cambio de población de cada nivel, el trabajo corresponde a un desplazamiento de los niveles. Ambos efectos cambian la energía total. Por eso $dU = dW + dQ$ (en el caso irreversible, se complica, el calor y el trabajo corresponden a ambas variaciones).



En realidad, tenemos una tercera manera de cambiar la energía; cambiar el numero de partículas. Por eso, tenemos

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \tag{1.9}$$

con μ el potencial químico (tiene dimensión de energía), es decir la energía intercambiada cuando cambia N .

- Ley 2: El cambio de entropía global es siempre positivo o nulo

$$\Delta S \geq 0 \tag{1.10}$$

Lo que es similar a $\Delta Q \geq 0$ ($\Delta S = \Delta Q/T$) es decir que el calor fluye de regiones calientes a frías.

La entropía de un subsistema puede perfectamente decrecer pero su entorno debe tener un crecimiento de entropía tal que

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{subsistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} \geq 0 \quad (1.11)$$

- Ley 3: El límite de la entropía por partícula a temperatura nula es nula.

Podemos obtener una expresión no diferencial de $dU = TdS - PdV + \mu dN$ por eso usamos que $U(S, V, N)$ es una variable extensiva, como S, V y $N \Rightarrow$ si aumentamos el sistema de un factor λ , debemos tener $U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$. Tomando la derivada con respecto a λ , tenemos

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial(\lambda S)} U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) \right) \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial}{\partial(\lambda V)} U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) \right) \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} \\ & \quad + \left(\frac{\partial}{\partial(\lambda N)} U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) \right) \frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda} = U(S, V, N) \\ \Leftrightarrow & \left(\frac{\partial}{\partial(\lambda S)} U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) \right) S + \left(\frac{\partial}{\partial(\lambda V)} U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) \right) V \\ & \quad + \left(\frac{\partial}{\partial(\lambda N)} U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) \right) N = U(S, V, N) \\ \Leftrightarrow & \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} S + \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial V} V + \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial N} N = U(S, V, N) \end{aligned} \quad (1.12)$$

Pero de $dU = TdS - PdV + \mu dN$, tenemos

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad P = -\frac{\partial U}{\partial V}, \quad \mu = \frac{\partial U}{\partial N} \quad (1.13)$$

lo que implica desde eq.(1.12,1.13)

$$U = TS - PV + \mu N \quad (1.14)$$

lo que aparece como la integral de la forma diferencial.

Tomando la diferencial de esta expresión y sabiendo que $dU = TdS - PdV + \mu dN$, obtenemos

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (1.15)$$

o de forma similar (relación de Gibbs-Duhem)

$$d\mu = -sdT + vdP \quad \text{con } s = S/N, \quad v = V/N \quad (1.16)$$

con (s, v) las entropías y volumen por partículas.

De la relación $dU = TdS - PdV + \mu dN$, tenemos

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (1.17)$$

lo que nos da 3 relaciones que vamos a usar durante este curso

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}, \quad P = T \frac{\partial S}{\partial V}, \quad \mu = -T \frac{\partial S}{\partial N} \quad (1.18)$$

En principio, la relación $U(S, V, N)$ es suficiente para describir todos los sistemas pero puede ocurrir que (S, V, N) no sean variables disponible (no se mide S) o conveniente. Podemos definir otras energías basadas en las variables

- (T, N, V) : energía libre de Helmholtz (F)
- (S, V, N) : entalpía (H)
- (T, P, N) : energía libre de Gibbs (G)
- (T, V, μ) : gran potencial o energía libre de Landau (Φ)

Para la construcción de estas nuevas energías se usa una transformación de Legendre:

Si tenemos una función $y(x)$ y por lo tanto $dy = y'(x)dx$ podemos definir una función de su derivada $p \equiv \frac{dy}{dx}$

$$Y[p] = y - p \cdot x \quad (1.19)$$

de hecho $dY = dy - p dx - x dp = -x dp$.

De esa forma podemos pasar de $U(S, V, N)$ a $F(T, V, N)$ ya que T es la derivada de S . Por ejemplo, se define la función $F = U - TS$

$$dF = dU - TdS - SdT = -PdV + \mu dN - SdT \quad (1.20)$$

lo que corresponde a una variable de (T, N, V) . Tenemos desde eq.(1.20)

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad \mu = \frac{\partial F}{\partial N}, \quad P = -\frac{\partial F}{\partial V} \quad (1.21)$$

De forma similar, definimos las transformaciones de Legendre siguientes

$$H = U + PV \quad (1.22)$$

$$G = F + PV \quad (1.23)$$

$$\Phi = F - \mu N \quad (1.24)$$

1.2 Nociones de probabilidades

La física estadística se basa en cálculos de probabilidades, cálculos de situaciones más probables. Existen usualmente 3 razones para eso

- La dinámica clásica de un sistema con $N \geq 3$ partículas es caótico.
- Por la existencia de perturbaciones externas, es difícil definir exactamente un hamiltoniano. Por lo tanto, usamos una versión aproximativa.
- El mundo microscópico es cuántico

Por todas esas razones, las probabilidades aparecen como necesarias para describir un sistema cuántico con alto número de grados de libertad. Sabemos que en los problemas con probabilidades aparecen combinatorias. Por ejemplo, un barco tiene 4 banderas distintas (A, B, C, D) para enviar señales

1. ¿Cuántas señales pueden enviar si el orden no importa?
2. ¿Cuántas señales pueden enviar si el orden importa?

Para resolver este problema, hay que descomponer las diferentes opciones. Para el caso por lo cual el orden no importa, tenemos

- Con 1 bandera, se pueden enviar $\frac{4!}{(4-1)!1!} = 4$ señales
- Con 2 banderas, se pueden enviar $\frac{4!}{(4-2)!2!} = 6$ señales
- Con 3 banderas, se pueden enviar $\frac{4!}{(4-3)!3!} = 4$ señales
- Con 4 banderas, se pueden enviar $\frac{4!}{(4-4)!4!} = 1$ señal

Es decir 15 señales. Veamos que para elegir x banderas dentro de M si no nos preocupamos del orden, debemos calcular $\frac{M!}{(M-x)!x!}$. Aunque para el caso en el cual el orden importa

- Con 1 bandera, se pueden enviar $\frac{4!}{(4-1)!} = 4$ señales
- Con 2 banderas, se pueden enviar $\frac{4!}{(4-2)!} = 12$ señales
- Con 3 banderas, se pueden enviar $\frac{4!}{(4-3)!} = 24$ señales
- Con 4 banderas, se pueden enviar $\frac{4!}{(4-4)!} = 24$ señales

Es decir, un total de 64 señales. En este caso la formula es $\frac{M!}{(M-x)!}$.

Estas permutaciones producen grandes números como lo podíamos ver mientras que teníamos solamente 4 banderas. Aunque un número de partículas es pequeño, el número de permutaciones es grande. Por ejemplo, un sistema de N espín que pueden tomar los valores \uparrow o \downarrow , puede producir muchas configuraciones. De hecho, una posible configuración es $\underbrace{\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow \cdots \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow}_{N \text{ espín}}$. En total, tenemos 2^N configuraciones. Lo que significa que para $N = 1000$, tenemos $\simeq 10^{301}$ configuraciones y para $N = 10^{23}$ átomos, tenemos \cdots muchas configuraciones.

En general, se asume que cada una de estas configuraciones es equiprobable, por lo tanto, tenemos en el caso previo, una probabilidad de $P = \frac{1}{2^N}$ que una configuración particular se realiza. Pero en algunos casos, podemos tener configuraciones que se repiten. Por ejemplo, si consideramos una máquina de tragamonedas que puede emitir de forma aleatoria 3 dígitos entre 0 y 9, es decir un numero entre 000 y 999, hay 1000 eventos posibles y asumiendo que todos estos eventos son equiprobables $P = 1/1000$ (el casino no hace trampas). Consideramos que para ganar, debemos tener 2 o 3 dígitos iguales. En resumen,

- los eventos por los cuales 3 dígitos son iguales son:

$$E_3 = \{000, 111, 222, \dots, 999\}$$

Veamos que hay 10 posibilidades, lo que implica una probabilidad

$$P(E_3) = \frac{10}{1000} = \frac{1}{100}$$

- los eventos por los cuales 2 dígitos son iguales son:

$$E_2 = \{001, 002, \dots, 009 + \text{permutaciones} \\ 110, 112, \dots, 119 + \text{permutaciones} \\ \dots\}$$

Es decir $9 \times 3 \times 10 = 270$ posibilidades, lo que implica

$$P(E_2) = \frac{270}{1000} = \frac{27}{100}$$

- los eventos por los cuales todos los dígitos son diferentes son:

$$E_1 = \{012, \dots\}$$

es decir $1000 - 280 - 10 = 720$ posibilidades, lo que implica

$$P(E_1) = \frac{720}{1000} = \frac{18}{25}$$

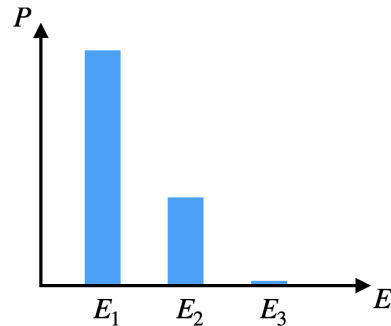
En resumen, el espacio de eventos es $E = \{E_1, E_2, E_3\}$ con probabilidades representadas en este gráfico.

Observamos que la distribución de probabilidad es discreta y que tenemos una condición de normalización

$$P(E_1) + P(E_2) + P(E_3) = 1$$

En varios problemas, la densidad de probabilidad será continua con la condición de normalización $\int P(x)dx = 1$.

A partir de esta densidad de probabilidad podemos calcular, la esperanza (o promedio), la varianza (o desviación típica)... Por ejemplo, si X es una variable aleatoria que toma valores x con distribución de probabilidad $P(x)$, el promedio está definido por



$$\begin{aligned} \langle X \rangle &= \int xP(x)dx \\ &= \sum_i x_i P(x_i) \text{ (en el caso discreto)} \end{aligned}$$

Por ejemplo, en el caso previo, podemos calcular cual es en promedio nuestra ganancia. Esta variable aleatoria toma 3 valores

- $g_3 = 10000$ pesos si tenemos 3 números ($P = 1/100$)
- $g_2 = 1000$ pesos si tenemos 2 números ($P = 27/100$)
- $g_1 = 0$ peso en caso contrario ($P = 18/25$)

El promedio de ganancia es

$$\langle G \rangle = \frac{18}{25} \cdot 0 + \frac{27}{100} \cdot 1000 + \frac{1}{100} \cdot 10000 = 370$$

Es conclusión, uno gana en promedio 370 pesos. Por lo tanto, si el precio del juego es superior a 370 pesos, el casino gana.

Por otro lado, la varianza es definida como una cantidad que caracteriza las desviaciones al promedio $X - \langle X \rangle$

$$\begin{aligned} \text{Var}(X) &= \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 - 2X\langle X \rangle + \langle X \rangle^2 \rangle \\ &= \langle X^2 \rangle - 2\langle X \rangle^2 + \langle X \rangle^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \end{aligned}$$

La amplitud de las fluctuaciones o desviación típica es definida como $\sigma_X = \sqrt{\text{Var}(X)}$ (tiene la misma dimensión que X)

Por ejemplo, si se realiza un experimento, la variable tomará el valor de aproximadamente $\langle X \rangle$ con fluctuaciones del orden de σ_X . Para nuestro ejemplo, $\sigma_G \simeq 1064$

Podemos generalizar la noción de promedio, se llaman momentos de orden n

$$\mu_n = \langle X^n \rangle$$

Tenemos por construcción $\mu_0 = 1$ y $\mu_1 =$ promedio. Al conocer todos los momentos, podemos obtener la distribución de probabilidad. Por ejemplo, podemos construir una función llamada función generatriz

$$Z(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \mu_n \quad (1.25)$$

con β una constante. Obtenemos

$$Z(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \langle X^n \rangle = \langle e^{-\beta X} \rangle = \int e^{-\beta X} P(x) dx \quad (1.26)$$

Es decir que Z es la transformada de Laplace de la distribución de probabilidad. Por esa razón, podemos obtener la distribución de probabilidad por una transformación de Laplace inversa. Z no tiene ningún significado físico. Se llama función generatriz, porque si $Z(\beta)$ es conocido, podemos generar todos los momentos por derivadas

$$\mu_n = (-1)^n \left. \frac{d^n Z}{d\beta^n} \right|_{\beta=0} \quad (1.27)$$

Ocuparemos la noción de funciones generatrices más tarde en el curso.

Podemos también definir otra función generatriz interesante, ya que genera los cumulantes

$$F(\beta) \equiv -\ln Z(\beta) \equiv -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} C_n \quad (1.28)$$

con C_n el cumulante de orden n . Sabemos que

$$Z(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \mu_n = 1 - \beta \cdot \mu_1 + \frac{\beta^2}{2} \cdot \mu_2 + \dots \quad (1.29)$$

lo que implica

$$F(\beta) = -\ln \left[1 - \beta \cdot \mu_1 + \frac{\beta^2}{2} \cdot \mu_2 + \dots \right] = \beta \mu_1 - \frac{\beta^2}{2} (\mu_2 - \mu_1^2) + \dots \quad (1.30)$$

$$\equiv \beta C_1 - \frac{\beta^2}{2} C_2 + \dots \quad (1.31)$$

es decir

$$C_1 = \mu_1, \quad C_2 = \mu_2 - \mu_1^2, \quad \dots \quad (1.32)$$

Observamos que el cumulante de orden 2 es la varianza.

1.3 Algunos ejemplos de distribuciones

1.3.1 Distribución binomial

Si se lanza una pieza de moneda, cara ocurre con probabilidad p y sello con probabilidad $1 - p$. La probabilidad de tener n caras durante N lanzamiento es $C_N^n \times$ probabilidad de tener una secuencia particular.

Por ejemplo, una secuencia particular podrá ser

$$c, c, c, s, s, c, s, \dots, s, c$$

con n caras (c) y $N - n$ sellos (s). La probabilidad de tener esta secuencia particular es

$$p^n (1 - p)^{N-n} \quad (1.33)$$

Por lo tanto, la probabilidad de obtener n caras es

$$C_N^n p^n (1 - p)^{N-n} \quad (1.34)$$

Para calcular la varianza, el promedio \dots podemos calcular la función generatriz

$$Z(\beta) = \langle e^{-\beta n} \rangle = \sum_{n=0}^N C_N^n p^n (1 - p)^{N-n} e^{-\beta n} \quad (1.35)$$

$$= \sum_{n=0}^N C_N^n (pe^{-\beta})^n (1 - p)^{N-n} = (pe^{-\beta} + 1 - p)^N \quad (1.36)$$

Por lo tanto, obtenemos

$$\mu_1 = - \left. \frac{dZ}{d\beta} \right|_{\beta=0} = \dots = p \cdot N \quad (1.37)$$

$$\mu_2 = \left. \frac{d^2 Z}{d\beta^2} \right|_{\beta=0} = \dots = Np(1 - p) \quad (1.38)$$

1.3.2 Distribución de Poisson

La distribución de Poisson describe fenómenos raros e independientes. Depende de un parámetro λ . La probabilidad de tener un entero n es

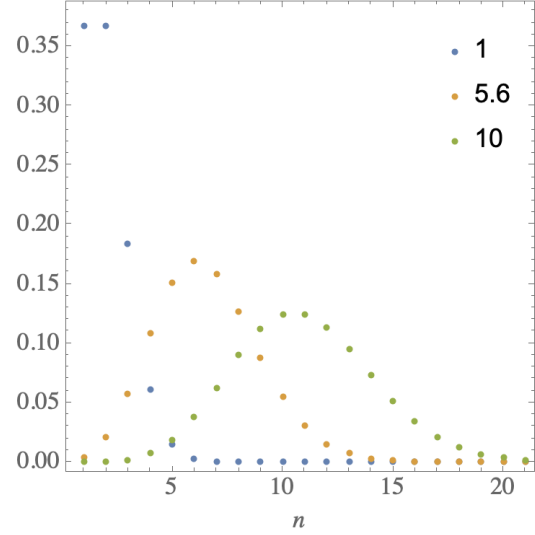
$$P(n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \quad (1.39)$$

Es una distribución normalizada

$$\sum_{n=0}^{\infty} P(n) = e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} = e^{-\lambda} e^{\lambda} = 1$$

Por ejemplo, podemos estudiar la probabilidad que n meteoritos caen sobre la tierra en 1 hora. Son eventos independientes y raros, por lo tanto descrito por una distribución de Poisson. El mejor λ que se ajuste a las observaciones es $\lambda \simeq 5, 8$ si contamos solamente los meteoritos con masa $m \geq 10$ g.

Esta distribución puede ser obtenida como limite de la distribución binomial cuando $N \gg 1$, $p \ll 1$ (raro) y $\lambda \equiv Np$ constante. De hecho



$$\begin{aligned} C_N^n p^n (1-p)^{N-n} &= \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \\ &= \frac{N(N-1)\cdots(N-n+1)}{n!} \frac{(Np)^n}{N^n} (1-p)^{-n} e^{N \ln(1-p)} \\ &= \frac{(Np)^n}{n!} 1 \left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right) \cdots \left(1 - \frac{n+1}{N}\right) e^{N \ln(1-p)} \\ &\simeq \frac{(Np)^n}{n!} 1 \left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right) \cdots \left(1 - \frac{n+1}{N}\right) e^{-Np} \\ &\simeq \frac{(Np)^n}{n!} e^{-Np} \quad (N \gg 1) \\ &= \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \quad (\lambda = Np) \end{aligned}$$

La función generatriz es

$$Z(\beta) = \langle e^{-\beta n} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n} \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = e^{-\lambda} e^{\lambda e^{-\beta}} \quad (1.40)$$

lo que implica

$$F = -\ln Z = \lambda - \lambda e^{-\beta} \quad (1.41)$$

y por lo tanto

$$C_1 \equiv \mu_1 = \left. \frac{\partial F}{\partial \beta} \right|_{\beta=0} = \lambda \quad (1.42)$$

$$C_2 \equiv \mu_2 - \mu_1^2 = - \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \beta^2} \right|_{\beta=0} = \lambda \quad (1.43)$$

1.3.3 Distribución gaussiana (normal)

La distribución gaussiana (o normal) se define por una variable continua x

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}} \quad (1.44)$$

La distribución es normalizada

$$\int_{\mathbb{R}} P(x) dx = 1 \quad (1.45)$$

De hecho,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (1.46)$$

Hemos asumido que $\alpha > 0$. La función generatriz es

$$Z(\beta) = \langle e^{-\beta x} \rangle = \int e^{-\beta x} P(x) dx \quad (1.47)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x - \frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}} \quad (1.48)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(2\beta\sigma^2 x + x^2 - 2ax + a^2)} \quad (1.49)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}[(x+\beta\sigma^2-a)^2 - \beta^2\sigma^4 + 2a\beta\sigma^2]} \quad (1.50)$$

$$= \frac{e^{\frac{\beta^2\sigma^2}{2} - a\beta}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(x+\beta\sigma^2-a)^2} dx \quad (1.51)$$

$$= e^{\frac{\beta^2\sigma^2}{2} - a\beta} \quad (1.52)$$

Lo que implica

$$F = -\ln Z = a\beta - \frac{\beta^2}{2}\sigma^2 \quad (1.53)$$

es decir

$$C_1 = a \equiv \langle x \rangle \quad (1.54)$$

$$C_2 = \sigma^2 \equiv \text{Var}(x) \quad \text{y} \quad \forall n \geq 3 \quad C_n = 0 \quad (1.55)$$

Es una distribución que se caracteriza solamente por el promedio y su varianza.

Es una distribución que podemos también obtener como limite de la distribución binomial (para $N \rightarrow \infty, n \rightarrow \infty$)

$$C_N^n p^n (1-p)^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \quad (1.56)$$

$$= \frac{N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}}{n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} (N-n)^{N-n} e^{-(N-n)} \sqrt{2\pi(N-n)}} p^n (1-p)^{N-n} \quad (1.57)$$

$$= \left(\frac{p}{n}\right)^n \left(\frac{1-p}{N-n}\right)^{N-n} N^N \sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} \quad (1.58)$$

$$= \left(\frac{Np}{n}\right)^n \left(\frac{N(1-p)}{N-n}\right)^{N-n} \quad (1.59)$$

donde hemos usado la formula de Stirling (ver 1.6)

$$n! \underset{n \rightarrow \infty}{\simeq} n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} \quad (1.60)$$

Pero sabemos que la distribución binomial tiene $\langle n \rangle = Np$ y que la distribución gaussiana se define como un desplazamiento al promedio. Por eso definimos la variable $x = n - Np$. Tenemos

$$\begin{aligned} \ln \frac{Np}{n} &= \ln \frac{Np}{x + Np} = -\ln \left(1 + \frac{x}{Np}\right) \simeq -\frac{x}{Np} + \frac{x^2}{2N^2 p^2} \\ \ln \frac{N(1-p)}{N-n} &= \ln \frac{N(1-p)}{N(1-p) - x} = -\ln \left(1 - \frac{x}{N(1-p)}\right) \simeq \frac{x}{N(1-p)} + \frac{x^2}{2N^2(1-p)^2} \end{aligned}$$

lo que implica

$$\begin{aligned}
\ln \left[\left(\frac{Np}{n} \right)^n \left(\frac{N(1-p)}{N-n} \right)^{N-n} \right] &= -n \ln \left(1 + \frac{x}{Np} \right) - (N-n) \ln \left(1 - \frac{x}{N(1-p)} \right) \\
&= -n \left(\frac{x}{Np} - \frac{x^2}{2N^2p^2} \right) + (N-n) \left(\frac{x}{N(1-p)} + \frac{x^2}{2N^2(1-p)^2} \right) \\
&= -\frac{x^2}{Np} - 1 + 1 - \frac{x^2}{N(1-p)} + \frac{x^2}{2Np} + \frac{x^2}{2N(1-p)} \\
&= -\frac{x^2}{2Np(1-p)}
\end{aligned}$$

es decir

$$\left(\frac{Np}{n} \right)^n \left(\frac{N(1-p)}{N-n} \right)^{N-n} \simeq e^{-\frac{x^2}{2Np(1-p)}}$$

En conclusión, tenemos

$$C_N^n p^n (1-p)^{N-n} \simeq \left(\frac{Np}{n} \right)^n \left(\frac{N(1-p)}{N-n} \right)^{N-n} \sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} \quad (1.61)$$

$$\simeq e^{-\frac{x^2}{2Np(1-p)}} \sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} \quad (1.62)$$

Pero

$$\sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} = \sqrt{\frac{N}{2\pi(x+Np)(N(1-p)-x)}} \simeq \sqrt{\frac{N}{2\pi N^2 p(1-p)}} \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi Np(1-p)}}$$

A partir de lo cual, concluimos

$$C_N^n p^n (1-p)^{N-n} \underset{\substack{N \rightarrow \infty \\ n \rightarrow \infty}}{\simeq} e^{-\frac{x^2}{2Np(1-p)}} \frac{1}{\sqrt{2\pi Np(1-p)}} \quad (1.63)$$

Sabemos que $\langle n \rangle = Np$ y $\text{Var}(n) \equiv \sigma^2 = Np(1-p)$ y finalmente como $x = n - \langle n \rangle$

$$C_N^n p^n (1-p)^{N-n} \underset{\substack{N \rightarrow \infty \\ n \rightarrow \infty}}{\simeq} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(n-\langle n \rangle)^2}{2\sigma^2}} \quad (1.64)$$

Finalmente, podemos mencionar que según el teorema del límite central, cualquier sistema descrito por N variables aleatorias $\{X_n\}$ independientes y cada variable descrita por la misma probabilidad $p(x)$, podemos definir la variable aleatoria

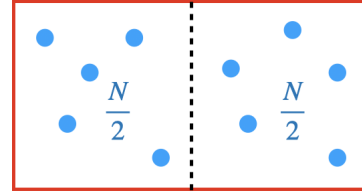
$$S = \sum_{n=1}^N X_n \quad (1.65)$$

El teorema dice que para $N \rightarrow \infty$, $P(S)$ es gaussiana.

1.4 Descripción estadística de los sistemas de partículas

En mecánica clásica, la noción de equilibrio corresponde a la ausencia de movimiento. No es el caso en física estadística.

Por ejemplo, podemos hablar de un gas en equilibrio en una caja aunque si $T = 300 \text{ K}$ y $P = 1 \text{ bar}$, tenemos $\langle v \rangle \simeq 100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Lo importante es que las variables macroscópicas sean independiente del tiempo. Por ejemplo, para esta misma caja, si la dividimos, de forma mental en 2, tendremos $\simeq \frac{N}{2}$ partículas por cada lado. Aunque esta condición



(estacionaridad) es necesaria, no es suficiente, como por ejemplo un flujo de aire en un tubo.

Por lo tanto el equilibrio macroscópico se define por:

- Las observables macroscópicas son estacionarias
- Ausencia de flujo macroscópico.

En general, estudiaremos sistemas en equilibrio. Un concepto importante que vamos a usar es el estado de un sistema. Se divide en 2 conceptos: microestado, macroestado. Consideramos un gas de partículas en una caja. Al nivel microscópico se caracteriza por su temperatura (T), volumen (V)... Un sistema con estas características se llama un macroestado. A esta configuración podemos tener varias configuraciones microscópicas (posición de cada partícula, energía de cada una...) que permiten obtener el mismo macroestado. Estas configuraciones se llaman microestado.

En resumen, tenemos 2 conceptos:

- microestados: todos los estados que caracterizan el mundo microscópico como posición y velocidad de cada átomo de 1 gas, los números cuánticos de un conjunto de osciladores armónicos, el espín y la posición para una red cristalina ...
- macroestados: conjunto de microestados con una energía total E fija y posiblemente verifica otras restricciones como un volumen V , numero de partículas N .

Por ejemplo, si consideramos un sistema de 3 partículas con energías, para cada partícula $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$. Un macroestado de energía total $E = \frac{7}{2}\hbar\omega$ tiene 7 microestados

Partícula 1	Partícula 2	Partícula 3
$\frac{\hbar\omega}{2} (n = 0)$	$\frac{\hbar\omega}{2} (n = 0)$	$\frac{5}{2}\hbar\omega (n = 2)$
$\frac{\hbar\omega}{2} (n = 0)$	$\frac{5}{2}\hbar\omega (n = 2)$	$\frac{\hbar\omega}{2} (n = 0)$
$\frac{5}{2}\hbar\omega (n = 2)$	$\frac{\hbar\omega}{2} (n = 0)$	$\frac{\hbar\omega}{2} (n = 0)$
$\frac{\hbar\omega}{2} (n = 0)$	$\frac{3}{2}\hbar\omega (n = 1)$	$\frac{3}{2}\hbar\omega (n = 1)$
$\frac{3}{2}\hbar\omega (n = 1)$	$\frac{\hbar\omega}{2} (n = 0)$	$\frac{3}{2}\hbar\omega (n = 1)$
$\frac{3}{2}\hbar\omega (n = 1)$	$\frac{3}{2}\hbar\omega (n = 1)$	$\frac{\hbar\omega}{2} (n = 0)$

Definimos el número de microestados dado un macroestado (W) (W viene de *W*ahrscheinlichkeit = probabilidad), se denota también Ω .

En nuestro ejemplo, tenemos

$$W\left(E = \frac{7}{2}\hbar\omega\right) = 6 \quad (1.66)$$

Si medimos que nuestra energía es $E = \frac{7}{2}\hbar\omega$, tenemos una cierta probabilidad que nuestro sistema se encuentra en uno de estos microestados.

Veamos que el conocimiento del macroestado no nos dice la situación microscópica exacta. Tenemos solamente una probabilidad de que sea un cierto microestado. Pero es lo que queríamos, describir el mundo macroscópico sin preocuparse de los detalles microscópicos. Además de que estos estados entre partículas pueden cambiar, pasando energía entre partículas sin que la situación global cambie. Hemos, por lo tanto, simplificado el problema. Sería bueno, medir cuánta información hemos perdido. Esta función, debe ser función de W . Mas microestado menos información tenemos y lo llamaremos entropía en el próximo capítulo.

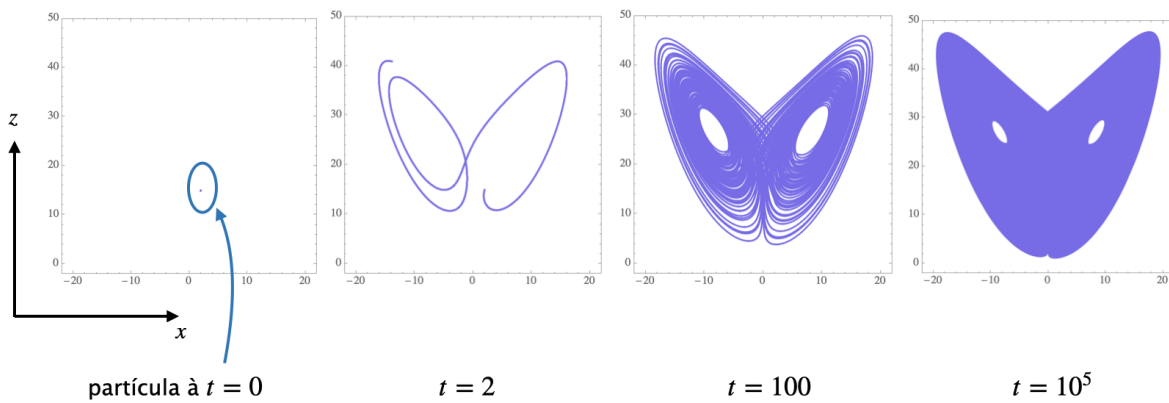
Cada vez que fijamos un macroestado, tenemos una colección de microestados que dan el mismo macroestado. Se llama un ensamble o colectividad. En este curso, estudiaremos 3 ensambles.

- Ensamble microcanónico: El conjunto de microestados que dan un macroestado con ciertos parámetros macroscópicos fijos como el número de partículas (N), el volumen (V) y la energía (E).
- Ensamble canónico: El conjunto de microestados que dan un macroestado con ciertos parámetros macroscópicos fijos como el número de partículas (N), el volumen (V) y la temperatura (T).
- Ensamble gran canónico: El conjunto de microestados que dan un macroestado con ciertos parámetros macroscópicos fijos como el potencial químico (μ), el volumen (V) y la temperatura (T).

Obviamente según el ensamble, es más adecuado ocupar un cierto potencial termodinámico. Por ejemplo, para el ensamble canónico, por lo cual fijamos (N, V, T) es más adecuado usar la energía libre de Helmholtz (F) porque como lo hemos visto F depende de estas 3 variables. De forma similar para el ensamble gran canónico, se fijan (μ, V, T) por lo tanto usaremos el gran potencial Φ . Finalmente, para el ensamble microcanónico, usaremos la entropía como elemento central ya que depende de N, V, E ya que $(dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN)$

Para terminar esta sección, debemos introducir una noción, la ergodicidad, que es una de las hipótesis de la física estadística. Consideramos una partícula que evoluciona bajo las ecuaciones de Lorenz

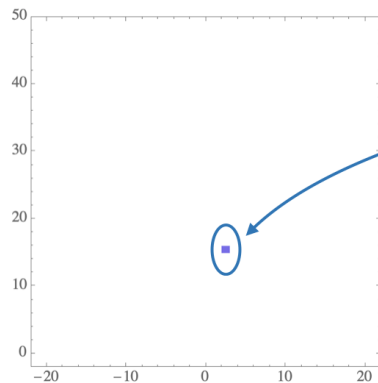
$$\begin{cases} \dot{x}(t) = \sigma(y - x) \\ \dot{y}(t) = x(\rho - z) - y \\ \dot{z}(t) = xy - \beta z \end{cases} \quad \text{con} \quad \sigma = 10, \quad \rho = 28, \quad \beta = 8/3$$



Observamos la trayectoria de la partícula, por la cual podemos definir la posición media

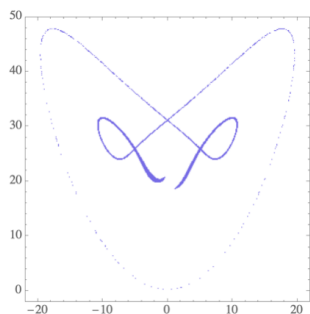
$$\bar{x} = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T x(t) dt \quad (1.67)$$

Podríamos intentar un procedimiento distinto. Imaginamos que no tenemos acceso a la trayectoria de la partícula. Pero un vez de eso, consideramos N partículas con diferentes condiciones iniciales, en diferentes estados.

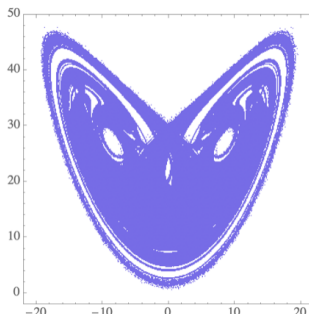


Hay $N = 5.10^8$ puntos en esta zona. Usamos las ecuaciones de Lorenz para evolucionar cada uno de estos puntos

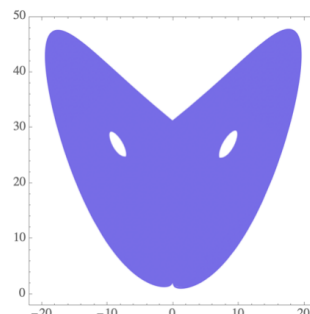
En vez de seguir la trayectoria de cada partículas, tomaremos una fotografía en algunos momentos para saber donde se encuentran



fotografía à $t = 3$



fotografía à $t = 10$



fotografía à $t = 100$

Veamos que después de un cierto tiempo, la posición de cada partícula es totalmente similar a la trayectoria de una sola partícula. Eso es la ergodicidad. El sistema ocupa todo el espacio posible (o espacio de fase posible). Por lo tanto, podemos también calcular la posición media por

$$\langle x \rangle = \int_{\text{espacio}} xp(x)dx \tag{1.68}$$

con $p(x)$ la probabilidad de encontrar la partícula en una cierta región.

Por un sistema ergodico, $\bar{x} = \langle x \rangle$. Por lo tanto, en vez de seguir una sola partícula, podemos hacer una copia del mismo sistema (N veces) que llamaremos un ensamble y hacer un promedio sobre este ensamble. La física estadística asume la ergodicidad y todo el objetivo es obtener la probabilidad p para calcular los promedios $\langle F \rangle = \int F(x)p(x)dx$

1.5 La entropía

La entropía aparece en termodinámica, el principio de Clausius, dice que es imposible transferir (de forma autónoma) calor de un cuerpo frío a otro más caliente. Es la irreversibilidad. Entre 2 estados en equilibrio, inicial (i) y final (f)

$$S_f - S_i \geq \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \text{ (segundo principio)} \quad (1.69)$$

con δQ el calor recibido por el sistema. Es la primera definición de la entropía.

En una segunda forma, la entropía aparece en $dU = TdS - PdV$. Por lo tanto, tenemos 2 variables conjugadas (P, V) y (T, S). De la misma manera que la presión controla el volumen, la temperatura controla la entropía.

Por lo tanto, la entropía tiene que ver con el desorden (porque el desorden cambia con T).

Estas definiciones son macroscópicas. Queremos obtener una definición conectada al mundo microscópico. Como lo hemos visto en la sección 1.4, el hecho de pasar del mundo microscópico al mundo macroscópico es asociado a una pérdida de información. A un macroestado dado, tenemos varios microestados (W), por lo tanto esta pérdida de información (que vamos a denotar S) debe ser una función de W .

Claramente si existe un solo microestado, tendremos una información completa es decir una falta de información nula

$$S(W = 1) = 0 \quad (1.70)$$

También S debe crecer con W . Es decir que más hay microestados, más perdimos informaciones.

Finalmente, si consideramos 2 sistemas independientes con W_1 y W_2 microestados. El número total de microestados es $W = W_1W_2$. Debemos tener que $S(W_1W_2) = S(W_1) + S(W_2)$ (independencia). De hecho si tenemos toda la información del sistema 1, por lo tanto $W_1 = 1$ y $S(W_1) = S(1) = 0$ lo que corresponde a la fórmula previa $S(W_1W_2) = S(1 \cdot W_2) = S(W_2) = S(1) + S(W_2) = S(W_2)$.

En resumen $S(1) = 0, S(W_1W_2) = S(W_1) + S(W_2)$ y S crece, es fácil demostrar que

$$S(W) = k_B \ln(W) \quad (1.71)$$

con k_B una constante definida por Boltzmann, por lo tanto llamada constante de Boltzmann. Los resultados obtenidos gracias a esta fórmula y la comparación con experimentos permite fijar su valor

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1.72)$$

A diferencia de la termodinámica, tenemos una definición absoluta de la entropía y no solamente su variación (ΔS).

Como podemos entender la segunda ley con esta definición.

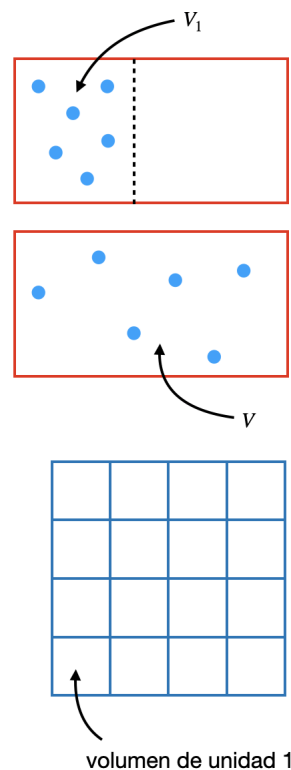
Imaginamos un sistema que se encuentra en 2 posibles macroestados. El macroestado 1, tiene 2 microestados, aunque el macroestado 2 tiene 10^{10} microestados. Es obviamente mucho más estable evolucionar hacia un sistema con más microestado es decir con más entropía ($S \propto \ln W$).

En el macroestado 1, las partículas tienen solamente 2 posibilidades, aunque el segundo macroestado ofrece a las partículas 10^{10} configuraciones distintas. Estas partículas podrán pasar de una configuración a la otra sin costo.

Es lo que ocurre cuando se da acceso a un volumen más grande. Si consideramos una aproximación clásica, los microestados son definidos por la posición/velocidad de cada partícula. Por simplicidad, consideraremos que el microestado está dado solamente por la posición. En el primer caso, las partículas pueden tomar cualquier posición dentro de un volumen V_1 , por lo tanto el número de microestados es $\propto V_1^N$.

De hecho, hay V_1 de estas celdas en la figura al lado. La primera partícula tiene acceso a V_1 celdas, la segunda a $(V_1 - 1) \dots$. Por lo tanto hay $V_1 \cdot (V_1 - 1) (V_1 - 2) \dots (V_1 - N + 1)$ microestados (N es el número de partículas). Pero como $V_1 \gg N$, tenemos $\simeq V_1^N$.

Si ahora, se abre la barrera, las partículas se mueven hacia el volumen más grande porque tendrán la posibilidad de tener acceso a más posiciones es decir más microestados. Por esa razón, la entropía crece y nuestra falta de información o de forma similar el desorden.



\triangle Existe una definición de la entropía más general que la entropía de Boltzmann. Si consideramos M eventos (como la formación de un microestado) con probabilidades de ocurrir P_m , ($\sum_{m=1}^M P_m = 1$) tenemos la entropía de Shannon o de Gibbs

$$S = -k_B \sum_{i=1}^M P_i \ln P_i \quad (1.73)$$

con K_B la constante de Boltzmann que se toma igual a 1 en teoría de la información.

La entropía de Boltzmann se basa en un principio de entropía máxima lo que equivale a decir que todos los eventos tienen la misma probabilidad de ocurrir $P_i = 1/M$ y a que en este caso no sabemos nada del sistema

$$S = -k_B \sum_{i=1}^M \frac{1}{M} \ln \frac{1}{M} = K_B \ln M \quad (1.74)$$

con M el número de microestados.

⚠ Existe una generalización al mundo cuántico, la entropía de Von Neumann

$$S = -k_B \text{Tr}(\rho \ln \rho) \quad (1.75)$$

con ρ la matriz densidad y Tr la traza.

1.6 Formula de Stirling

Hay una aproximación que vamos a ocupar muchas veces, es la formula de Stirling

$$n! \underset{n \rightarrow \infty}{\simeq} n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} \quad (1.76)$$

Se ocupa mucho en la forma

$$\ln n! \simeq n \ln n - n \quad (1.77)$$

donde se ha despreciado $\ln \sqrt{2\pi n}$.

La segunda formula se demuestra fácilmente

$$\ln(n!) = \sum_{i=1}^n \ln i \approx \int_1^n \ln x dx = x \ln x - x \Big|_1^n = n \ln n - n + 1 \quad (1.78)$$

$$\simeq n \ln n - n \quad (n \rightarrow \infty) \quad (1.79)$$

Para la primera formula, se necesita un poco más de trabajo. Primero, sabemos que $n! = \int_0^\infty x^n e^{-x} dx \equiv \Gamma(n+1)$ (función gamma). Esta formula se demuestra por inducción

$$\text{Para } n=1 \quad \int_0^\infty x^0 e^{-x} dx = \int_0^\infty e^{-x} dx = -e^{-x} \Big|_0^\infty = 1 = 1!$$

$$\text{Asumimos que } n! = \int_0^\infty x^n e^{-x} dx$$

$$\text{y queremos demostrar que } (n+1)! = \int_0^\infty x^{n+1} e^{-x} dx$$

$$\int_0^\infty x^{n+1} e^{-x} dx = \int_0^\infty \left\{ -\frac{d}{dx} (x^{n+1} e^{-x}) + (n+1)x^n e^{-x} \right\} dx \quad (1.80)$$

lo que corresponde a una integración por partes.

$$= - \underbrace{x^{n+1}e^{-x}}_{=0} \Big|_0^\infty + (n+1) \int_0^\infty x^n e^{-x} = (n+1) \cdot n! = (n+1)! \quad (1.81)$$

Ahora, hacemos el cambio de variable $t = \frac{x-n}{\sqrt{n}}$

$$n! = \int_0^\infty x^n e^{-x} dx = \int_{-\sqrt{n}}^\infty (\sqrt{n} \cdot t + n)^n e^{-(\sqrt{n} \cdot t + n)} \cdot \sqrt{n} \cdot dt \quad (1.82)$$

$$= n^n e^{-n} \sqrt{n} \cdot \int_{-\sqrt{n}}^\infty (1 + t/\sqrt{n})^n e^{-\sqrt{n} \cdot t} \cdot dt \quad (1.83)$$

$$= n^n e^{-n} \sqrt{n} \int_{-\sqrt{n}}^\infty e^{n \ln(1+t/\sqrt{n}) - \sqrt{n} \cdot t} \cdot dt \quad (1.84)$$

En el límite $n \rightarrow \infty$, obtenemos

$$\int_{-\sqrt{n}}^\infty e^{n \ln(1+t/\sqrt{n}) - \sqrt{n} \cdot t} dt \simeq \int_{-\infty}^\infty e^{n \ln(1+\frac{t}{\sqrt{n}}) - \sqrt{n} \cdot t} dt \quad (1.85)$$

$$\simeq \int_{\mathbb{R}} e^{n \left(\frac{t}{\sqrt{n}} - \frac{t^2}{2n} \right) - \sqrt{n} \cdot t} dt \quad (1.86)$$

$$\simeq \int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{t^2}{2}} dt = \sqrt{2\pi} \quad (1.87)$$

es decir

$$n! \simeq n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} \quad (n \rightarrow \infty) \quad (1.88)$$

Note que hemos usado la integral gaussiana

$$\int_{-\infty}^\infty e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \quad (1.89)$$

lo que podemos encontrar con el cuadrado de la integral.

$$\int_{\mathbb{R}} e^{-x^2} dx \int_{\mathbb{R}} e^{-y^2} dy = \iint_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^{-(x^2+y^2)} dx dy \quad (1.90)$$

Cambiamos a coordenadas polares $x = r \cos \theta, y = r \sin \theta$, es decir

$$dx dy = r dr d\theta \quad y \quad e^{-(x^2+y^2)} = e^{-r^2} \quad (1.91)$$

lo que implica

$$\left(\int_{-\infty}^\infty e^{-x^2} dx \right)^2 = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} r \cdot e^{-r^2} dr d\theta = 2\pi \int_0^\infty r e^{-r^2} dr = 2\pi \left(-\frac{1}{2} e^{-r^2} \right) \Big|_0^\infty = \pi \quad (1.92)$$

2. Ensamble microcanónico

2.1 El ensamble microcanónico

El ensamble microcanónico corresponde a un sistema aislado por lo cual la energía, el volumen y el número de partículas están fijos. Tenemos usualmente un gran número de microestados. No hay ninguna razón para que uno sea más privilegiado. Por lo tanto, se asume que todos los microestados son equiprobables.

Si W es el número de microestados, la probabilidad para que el sistema se encuentra en este microestado es $P = 1/W$ (equiprobable) y la entropía microcanónica es $S = k_B \ln w$ obtenida a partir de la entropía de Gibbs con $P = 1/W$.

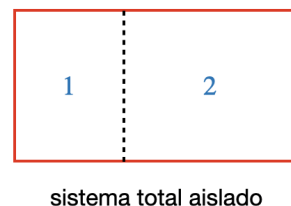
A partir de esta entropía, se puede obtener la temperatura

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (2.1)$$

¿Cómo podemos entender la termalización en este ensamble?

Tenemos 2 sistemas inicialmente aislados con parámetros $(\bar{E}_1, \bar{N}_1, \bar{V}_1)$ y $(\bar{E}_2, \bar{N}_2, \bar{V}_2)$. Se abre la barrera para que entren en contacto hasta llegar a un nuevo equilibrio. El sistema final (E, N, V) es también aislado.

El sistema 1, tiene inicialmente una entropía $S_1 = k_B \ln W_1$ y para el 2, tenemos $S_2 = k_B \ln W_2$. Al equilibrio, tenemos una energía total $E = E_1 + E_2$ con E_1 la nueva energía del subsistema 1 y E_2 la nueva energía de 2. Estos dos sistemas están en contacto, por lo tanto sus energías han podido cambiar de \bar{E}_1 a E_1 y \bar{E}_2 a E_2 obviamente con una energía total conservada.



Comenzamos por determinar la probabilidad $P_m(E_1)$ que el sistema 1 se encuentra en un microestado m de energía E_1 . Cada vez que el sistema 1 se encuentra con energía E_1 , hay $W_2(E_2 = E - E_1)$ microestados del sistema 2 con energía compatible, es decir con energía $E - E_1$.

Por lo tanto

$$P_m(E_1) = \frac{W_2(E_2 = E - E_1)}{W(E)} \quad (2.2)$$

con $W(E)$ el número total de microestados.

Lo que nos interesa es que el sistema 1, se encuentra con la energía E_1 . Hay $W_1(E_1)$ microestados del sistema 1 con esta energía. Por lo tanto, la probabilidad que

el sistema 1 se encuentra con energía E_1 independientemente del microestado, es

$$P(E_1) = \frac{W_1(E_1) \cdot W_2(E - E_1)}{W(E)} \quad (2.3)$$

$$= e^{\frac{1}{k_B}[S_1(E_1) + S_2(E - E_1) - S(E)]} \quad (2.4)$$

$S(E)$ es un número fijo ya que el número total de microestados es fijo. Por lo tanto, tenemos

$$P(E_1) = C e^{\frac{1}{k_B}[S_1(E_1) + S_2(E - E_1)]} \quad (2.5)$$

con $C = e^{-S(E)/k_B}$. El valor más probable de E_1 , cuando llegamos al equilibrio (E_1^{eq}), es el valor que maximiza la probabilidad, es decir

$$\frac{\partial P}{\partial E_1} = 0 \implies \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2(E - E_1)}{\partial E_1} = 0 \quad (2.6)$$

pero como $\frac{\partial S_2(E - E_1)}{\partial E_1} = -\frac{\partial S_2}{\partial E_2}$ ya que $E_2 = E - E_1$ con E constante, obtenemos

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \quad (2.7)$$

es decir termalización

$$T_1 = T_2 \quad (2.8)$$

Tenemos también que asegurarnos que este valor E_1^{eq} que extremiza $P(E_1)$ es un máximo y no un mínimo. Sabemos que

$$P(E_1) = C e^{S_T(E_1)/k_B} \quad (2.9)$$

con $S_T(E_1) = S_1(E_1) + S_2(E - E_1)$ lo que corresponde a la entropía total asociada a E_1 . El sistema fluctúa alrededor de su valor de equilibrio, por lo tanto podemos hacer una expansión en serie

$$S_T(E_1) \simeq S_T(E_1^{\text{eq}}) + \frac{\partial S_T}{\partial E_1} \cdot (E_1 - E_1^{\text{eq}}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_T}{\partial E_1^2} (E_1 - E_1^{\text{eq}})^2 + \dots \quad (2.10)$$

con $\frac{\partial S_T}{\partial E_1} = 0$, lo que implica

$$P(E_1) \propto e^{\frac{1}{2k_B} \frac{\partial^2 S_T}{\partial E_1^2} \cdot (E_1 - E_1^{\text{eq}})^2} \quad (2.11)$$

Esta función es una gaussiana con máximo $E_1 = E_1^{\text{eq}}$ si

$$\frac{\partial^2 S_T}{\partial E_1^2} < 0 \quad (2.12)$$

lo que corresponde a la condición de equilibrio.

Si introducimos la capacidad térmica¹ $C \equiv \frac{\partial E}{\partial T}$, obtenemos

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{T^2 C} \quad (2.13)$$

Por lo tanto, la condición de equilibrio térmico implica $C > 0$.

Estos resultados pueden ser fácilmente generalizado. Considerando 2 sistemas con cada uno, inicialmente, las condiciones siguientes $(E_1^{(i)}, V_1^{(i)}, N_1^{(i)})$ y $(E_2^{(i)}, V_2^{(i)}, N_2^{(i)})$. La entropía inicial es $S^{(i)} = S_1(E_1^{(i)}, V_1^{(i)}, N_1^{(i)}) + S_2(E_2^{(i)}, V_2^{(i)}, N_2^{(i)})$. Dejamos el sistema evolucionar hasta un punto de equilibrio E_1, V_1, N_1 y obviamente tenemos $E_2 = E - E_1, V_2 = V - V_1, N_2 = N - N_1$.

La nueva entropía es

$$S(\underbrace{E, V, N}_{\text{fijo}}; E_1, V_1, N_1) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E - E_1, V - V_1, N - N_1)$$

La situación más probable se encuentra cuando la probabilidad es máxima es decir un extremo de la entropía.

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial V_1} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial N_1} = 0$$

Recordando que (se trata N como una variable continua ya que $N \gg 1$)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}, \quad \frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N} \quad (2.14)$$

Es decir

$$T_1^{(\text{eq})} = T_2^{(\text{eq})}, \quad P_1^{(\text{eq})} = P_2^{(\text{eq})}, \quad \mu_1^{(\text{eq})} = \mu_2^{(\text{eq})} \quad (2.15)$$

Este equilibrio debe ser tal que la entropía aumento, es decir

$$S(E_1^{(\text{eq})}, V_1^{(\text{eq})}, N_1^{(\text{eq})}) - S(E_1^{(i)}, V_1^{(i)}, N_1^{(i)}) > 0 \quad (2.16)$$

¹energía necesaria a un sistema para aumentar la temperatura de 1 grado

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right) \delta E_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right) \delta V_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right) \delta N_1 > 0 \quad (2.17)$$

con $\delta E_1 = E_1^{(\text{eq})} - E_1^{(i)}$, $\delta V_1 = V_1^{(\text{eq})} - V_1^{(i)}$ y $\delta N_1 = N_1^{(\text{eq})} - N_1^{(i)}$. Note que todas las derivadas son evaluadas en $(E_1^{(i)}, V_1^{(i)}, N_1^{(i)})$. Obtenemos

$$\left(\frac{1}{T_1^{(i)}} - \frac{1}{T_2^{(i)}}\right) \delta E_1 + \left(\frac{P_1^{(i)}}{T_1^{(i)}} - \frac{P_2^{(i)}}{T_2^{(i)}}\right) \delta V_1 - \left(\frac{\mu_1^{(i)}}{T_1^{(i)}} - \frac{\mu_2^{(i)}}{T_2^{(i)}}\right) \delta N_1 > 0 \quad (2.18)$$

Como ejemplo, podemos imaginar que inicialmente $T_1^{(i)} = T_2^{(i)}$ y $\mu_1^{(i)} = \mu_2^{(i)}$, solamente cambia la presión. La relación previa nos da

$$\left(P_1^{(i)} - P_2^{(i)}\right) \delta V_1 > 0 \quad (2.19)$$

es decir que si inicialmente $P_1^{(i)} > P_2^{(i)}$ el sistema evoluciona hacia el equilibrio tal que $\delta V_1 > 0$ ($V_1^{\text{eq}} > V_1^{(i)}$) es decir que el volumen de V_1 aumenta. Podemos hacer razonamientos similares para los otros casos.

2.2 El cristal paramagnético perfecto

Sea un sistema de N espín fijados a los nodos de una red cristalina. Lo colocamos en un campo magnético externo, uniforme. Se desprecian todos los otros grados de libertad.

Se asocia, a cada nodo i , un momento magnético $\vec{\mu}_i = \gamma \vec{S}_i$, con γ la relación giromagnética. Se desprecian las interacciones entre espín. Tenemos

$$H = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \vec{B} = -B \sum_{i=1}^N \mu_{i,z} \quad (2.20)$$

El estado microscópico es la información del espín de cada nodo. Sabemos que cada espín tiene 2 estados $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ con $S_z|\pm\rangle = \frac{\hbar}{2}|\pm\rangle$.

Por lo tanto, tenemos por cada nodo i , dos energías posibles

$$E_{\pm} = \mp \frac{\hbar}{2} \gamma B \equiv \pm \mu B, \quad \text{con } \mu = \frac{\hbar}{2} \gamma$$

Supongamos que N_+ espín se encuentra en el estado $|+\rangle$ y N_- se encuentran en $|-\rangle$. Por ejemplo, un microestado es

$$\uparrow \downarrow \downarrow \uparrow \cdots \downarrow \downarrow \uparrow$$

Para nuestro sistema, el número total de nodos es fijo N , y la energía total también E .
Tenemos

$$N = N_+ + N_-, \quad y \quad E = N_+ E_+ + N_- E_- \\ = -\mu B (N_+ - N_-)$$

Es decir

$$N_+ = \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu B} \right), \quad N_- = \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu B} \right) \quad (2.21)$$

Por lo tanto, tenemos (N_+, N_-) en función de los parámetros macroscópicos. Dado estos parámetros externos ¿cuántos microestados tenemos? Es decir cuántas maneras tenemos de elegir N_+ o (N_-) dentro de N

$$W = C_N^{N_+} = \frac{N!}{N_+! (N - N_+)!} = \frac{N!}{N_+! N_-!} \quad (2.22)$$

Lo que nos permite obtener la entropía

$$S = k_B (\ln N! - \ln N_+! - \ln N_-!) \quad (2.23)$$

Usaremos la aproximación de Stirling 1.6. Por lo tanto,

$$S \simeq k_B [N \ln N - N - N_+ \ln N_+ + N_+ - N_- \ln N_- + N_-] \quad (2.24)$$

$$\simeq -k_B \left[N_+ \ln \frac{N_+}{N} + N_- \ln \frac{N_-}{N} \right] \quad (2.25)$$

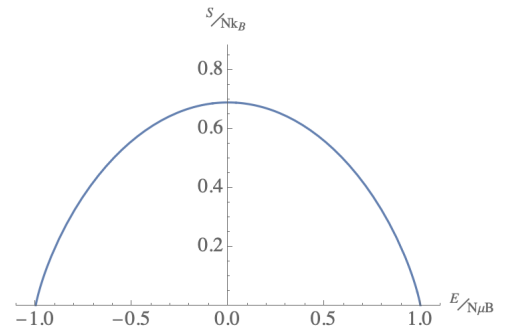
$$\simeq -k_B N \left[\frac{1-x}{2} \ln \frac{1-x}{2} + \frac{1+x}{2} \ln \frac{1+x}{2} \right], \quad \text{con } x = \frac{E}{N\mu B} \quad (2.26)$$

A partir de la regla de l'Hôpital, obtenemos que

$$\lim_{x \rightarrow 0} x \ln x = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln x}{1/x} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1/x}{-1/x^2} = \lim_{x \rightarrow 0} (-x) = 0$$

Por lo tanto $S(x = 1) = S(x = -1) = 0$ y S es máximo cuando $x = 0$. El valor $x = 1$ corresponde a $E = \mu B N$ es decir $N_- = N$ y $N_+ = 0$ aunque $x = -1$ corresponde a $E = -\mu B N$ es decir $N_+ = N$ y $N_- = 0$ es decir cuando todos los espines se encuentran en la misma dirección que B .

Finalmente $x = 0$ corresponde a $E = 0$ es decir $N_+ = N_-$. Es el macroestado con más microestados.



Podemos obtener la temperatura del sistema, usando la fórmula

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial x} \frac{1}{N\mu B} \quad (2.27)$$

es decir

$$\frac{1}{T} = -\frac{k_B}{\mu B} \left[-\frac{1}{2} \ln \frac{1-x}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{2} + \frac{1}{2} \right] \quad (2.28)$$

$$= \frac{k_B}{2\mu B} \ln \frac{1-x}{1+x} \Leftrightarrow \frac{1-x}{1+x} = e^{2\mu B/k_B T} \quad (2.29)$$

lo que implica

$$x = \frac{1 - e^{2\mu B/k_B T}}{1 + e^{2\mu B/k_B T}} \quad (2.30)$$

y finalmente

$$E = N\mu B \frac{1 - e^{2\mu B/k_B T}}{1 + e^{2\mu B/k_B T}} \equiv -N\mu B \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \quad (2.31)$$

Veamos que a cada temperatura, corresponde a una energía única es decir un número único de N_+ y N_-

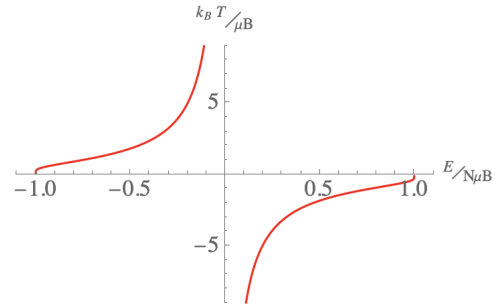
$$N_+ = N \frac{1-x}{2} = N \frac{e^{2\mu B/k_B T}}{1 + e^{2\mu B/k_B T}}, \quad y \quad N_- = N \frac{1}{1 + e^{2\mu B/k_B T}} \quad (2.32)$$

Por supuesto por cada macroestado, tenemos varios microestados. Por ejemplo por una temperatura dada, es decir E, N_+, N_- dado, tenemos si $N = 3$

$$\uparrow\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow\uparrow \quad \downarrow\uparrow\uparrow$$

que corresponden a 3 microestados con misma temperatura. El sistema podrá pasar de un microestado al otro sin cambiar su temperatura. El cambio de temperatura implica un cambio de energía es decir de (N_+, N_-) , lo que implica que algunos espines cambian de dirección.

Veamos que cuando $E > 0$, tenemos $T < 0$. También la temperatura para $T = 0^-$ es totalmente diferente de $T = 0^+$. Para $T = 0^+$, $E = -N\mu B$ es decir el estado $|+++ \dots +\rangle$ aunque $T = 0^-$ corresponde a $E = N\mu B$ es decir $|--- \dots -\rangle$. Pasamos de uno al otro con una inversión de población.



Para estos sistemas, tenemos temperaturas negativas. **Siempre** ocurre para un sistema con un número **finito** de estados. De hecho, en estos casos tenemos una energía mínima y una energía máxima.

- Si el estado para obtener la energía mínima es único $\Rightarrow S = 0$ (en nuestro caso corresponde al estado $+++ \dots +$)
- Si el estado para obtener la energía máxima es único $\Rightarrow S = 0$ (en nuestro caso corresponde al estado $--- \dots -$)

Por lo tanto, la entropía crece y decrece, es decir que existen temperaturas negativas, porque $(\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E})$.

En general, los sistemas físicos tienen un número infinito de estados, en particular por la energía cinética, por lo tanto S crece siempre es decir $T > 0$.

Es extraño observar que las temperaturas negativas son más "caliente" que las temperaturas positivas. Imaginamos dos cuerpos, uno con $T < 0$, es decir $E > 0$ y el otro con $T > 0$ es decir $E < 0$. Estos dos cuerpos entran en contacto hasta llegar al equilibrio. Sabemos que al equilibrio, tendrán la misma temperatura. Imaginamos que esa temperatura es positiva. Por lo tanto el sistema 1 aumenta su temperatura es decir baja su energía aunque el sistema 2 disminuye su temperatura es decir aumenta su energía.

En conclusión, la transferencia de energía se hace del cuerpo con temperatura negativa al cuerpo con temperatura positiva.

⚠ Como hemos dicho, en general tenemos otros grados de libertad, como la energía cinética que permite siempre tener $T > 0$. Pero en algunas situaciones, podemos tener un sistema por lo cual la interacción entre espines y los otros grados de libertad es despreciable. Por lo tanto, se puede aproximar que los espines son aislados, al menos por un cierto tiempo hasta que transmiten información a los otros grados de libertad. Por ejemplo en una red cristalina LiF (fluoruro de litio) el tiempo de relajación (es decir para llegar al equilibrio) es de 5 min para Li^+ y de 2 min para F^+ aunque es de 10^{-5} s para los espines.

Por lo tanto los espines pueden llegar a un equilibrio con $T < 0$ sin que los otros grados de libertad se dan cuenta. Obviamente después de un cierto tiempo (tiempo de relajación) los espines pierden energía a la red cristalina (los átomos ganan energía cinética) y llegamos a un equilibrio con $T > 0$.

En practica se considera un sistema con $B \gg 1$, por ejemplo $B = 6000G$. Bajamos B de forma adiabática (lenta) hasta $B = 100 G$. En un tiempo muy pequeño ($t < 10^{-5} s$) se invierte el campo a $B = -100 G$.

Continuamos de forma adiabática a subir B hasta $B = -6000 G$. (el signo menos es para recordar que hemos hecho una inversión de la dirección de B). Durante un cierto tiempo, los espines tienen una temperatura negativa hasta que la red cristalina se da cuenta (por interacciones) que los espines han cambiado de dirección.

Fue observado por primera vez en 1951 por E.M. Purcell y R.V. Pound². Obviamente hablamos de temperatura microcanónica y no temperatura termodinámica.

Para terminar, podemos calcular la capacidad calorífica del sistema, es decir la cantidad de energía necesaria para que el sistema aumenta su temperatura de un grado

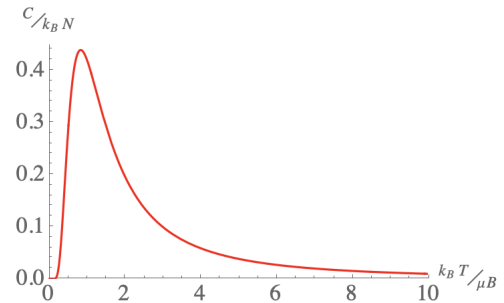
$$C \equiv \frac{\partial E}{\partial T} = N\mu B \left(\frac{-2\mu B}{k_B T^2} \right) \frac{-2e^{2\mu B/k_B T}}{(1 + e^{2\mu B/k_B T})^2} \quad (2.33)$$

con $E = N\mu B \frac{1 - e^{-2\mu B/k_B T}}{1 + e^{-2\mu B/k_B T}}$

$$C = \frac{4\mu^2 B^2}{k_B T^2} N \frac{e^{2\mu B/k_B T}}{(1 + e^{2\mu B/k_B T})^2} \quad (2.34)$$

Observamos que $C \propto N$. Es un resultado que vamos a observar en todos los sistemas.

Una particularidad de este sistema es que C disminuye con T después de haber pasado por un máximo. Es la anomalía de Schottky. Como lo vamos a ver más tarde, para los sólidos hay otras contribuciones por "fonones" y electrones de conducción.



2.3 Distribución de Fermi-Dirac y Bose-Einstein

Consideramos un gas de fermiones, las partículas son indistinguibles, por lo tanto todos los microestados son equiprobables. Pero, tenemos que tomar en cuenta el principio de exclusión de Pauli. Por ejemplo, si tenemos un sistema de 3 partículas y 4 estados cuánticos diferentes pero con la misma energía ε . Es decir que es un nivel de energía degenerado 4 veces (por ejemplo, la capa electrónica $2p$ correspondería a 6 estados cuánticos). Como tenemos fermiones, cada uno puede solamente ocupar un estado cuántico vacío. Representamos estos estados por cajas. Los diferentes microestados son (con energía $E = 3\varepsilon$)



²publicado en *phys.rev.*81, 279, [enlace](#)

De forma genérica, N fermiones para un sistema de M estados tendrá $C_M^N = \binom{N}{N} = \frac{N!}{N!(N-N)!}$ microestados.

Usualmente, tenemos $M \gg 1$, $N \gg 1$ y $M \gg N$. En estas condiciones, podemos usar la formula de Stirling

$$S = k_B[\ln M! - \ln N! - \ln(M - N)!] \quad (2.35)$$

$$\simeq k_B[M \ln M - N \ln N - (M - N) \ln(M - N)] \quad (2.36)$$

lo que implica

$$\frac{\partial S}{\partial N} = k_B \ln \left(\frac{M - N}{N} \right) = k_B \ln \left(\frac{1}{n} - 1 \right) \quad (2.37)$$

con $n = \frac{N}{M}$ el numero de partículas por estados.

Pero sabemos que $dE = TdS + \mu dN$ (sin cambio de volumen) y $E = N\varepsilon$ es decir $TdS = (\varepsilon - \mu)dN$, con μ el potencial químico.

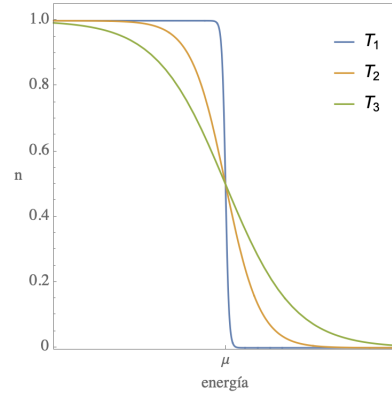
$$\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\varepsilon - \mu}{T} \quad (2.38)$$

y finalmente

$$n = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (2.39)$$

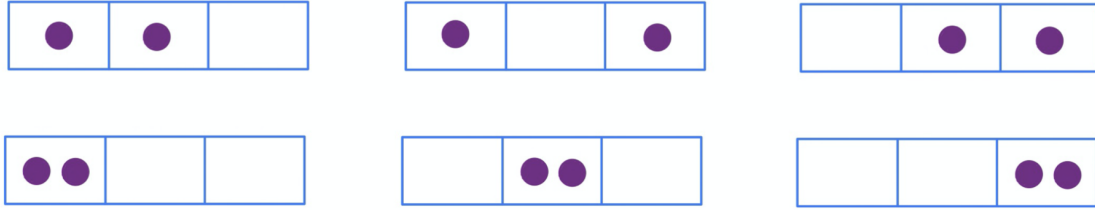
Se llama la distribución de Fermi-Dirac. Nos dice cuanto es la probabilidad que un estado de energía ε sea poblado cuando la temperatura es T . Veamos que $n \leq 1$ es decir que nunca tenemos más de una partícula por estado.

Cuando la temperatura es baja, se pueblan los estados de energía más baja mientras que cuando la temperatura aumenta, los estados de más alta energía se pueblan.



$$T_1 < T_2 < T_3$$

De forma similar, podemos estudiar un sistema de N bosones en un sistema de M estados cuánticos. Comenzamos con el ejemplo de $N = 2$ y $M = 3$.



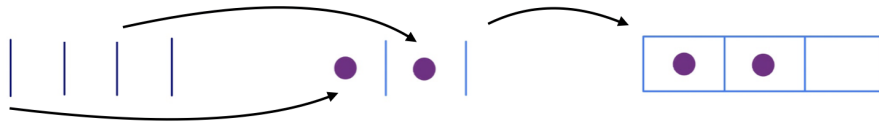
Tenemos 6 microestados.

De forma general ¿cuantos microestados tenemos para un sistema de N partículas y M estados cuánticos?

Para eso, es mejor cambiar las cajas por barras



es decir que tenemos 2 partículas y $(3 - 1)$ barras. Ahora, imaginamos que tenemos $2 + (3 - 1) = 4$ barras y elegimos 2. Las 2 elegidas se transforman en partículas. De esa forma, tendremos todas las configuraciones



Elegimos la primera y la tercera barra.

Todas las configuraciones corresponden a las formas de elegir 2 barras dentro de 4, es decir $\frac{4!}{2!2!} = 6$.

De forma genérica, W es el numero de formas de elegir N dentro de $N + M - 1$

$$W = \frac{(N + M - 1)!}{N!(M - 1)!} \tag{2.40}$$

de lo cual podemos obtener la entropía $S = k_B \ln W$ y usando la formula de Stirling, obtenemos

$$S \simeq k_B [(M + N - 1) \ln(M + N - 1) - N \ln N - M \ln M] \tag{2.41}$$

lo que implica

$$\frac{\varepsilon - \mu}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial N} = K_B (\log(M + N - 1) - \log N) \simeq K_B \log \left(\frac{M + N}{N} \right) \tag{2.42}$$

definiendo $n = N/M$,

$$n = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} - 1} \quad (2.43)$$

Se llama la distribución de Bose-Einstein. Veamos que n puede ser mayor a 1. Obviamente tenemos que impedir la condición $n \geq 0$, por la cual tenemos que considerar $\varepsilon \geq \mu$.

En algunas situaciones de baja temperatura y $\mu \simeq 0$, casi todos los bosones se encuentran en el nivel de energía fundamental, se llama en este caso un condensado de Bose-Einstein.

En conclusión, a temperatura T , un sistema de partículas, pueblan los estados de energía con una distribución

$$n = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} \pm 1} \quad \text{con } \beta = \frac{1}{\kappa_B T} \quad (2.44)$$

+ : fermiones
- : bosones

En las situaciones en las cuales podemos despreciar los efectos cuánticos, es decir que no hacemos diferencia si son fermiones o bosones, tenemos que eliminar el ± 1 y podemos despreciar μ . En este caso, se llama la distribución de Maxwell-Boltzmann.

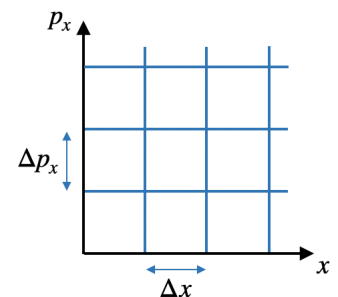
$$n = e^{-\beta E} \quad (2.45)$$

Estas distribuciones serán obtenidas en el ensamble grancanónico y serán discutidas con más profundidad.

2.4 Densidad de estados integrado

En varias situaciones, los grados de libertad son continuos (aproximación clásica) como por ejemplo la energía cinética. Una partícula tiene acceso a todas las posiciones y velocidades compatible con una cierta energía. ¿Como en estos casos, calcular el numero de microestados?

Las estados de cada partícula, en una visión clásica, son las posiciones y velocidades (o momento lineal) de la partícula. Cada partícula tiene una posición dada y un momento lineal. El numero total de estados disponible es $\int d^3x d^3p$ pero usaremos una aproximación semiclásica es decir que vamos a introducir un poco de cuántica, en particular



el principio de incertidumbre de Heisenberg

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Es decir que no podemos conocer la posición y el momento lineal con una precisión infinita.

Por lo tanto, el numero de estados disponible debería ser proporcional a $\frac{1}{h^3} \int d^3x d^3p$. La consistencia de los resultados futuros nos muestra que debe ser $\frac{1}{h^3} \int d^3x d^3p$ donde el factor es la constante de Planck y no la constante de Planck reducida. Finalmente, en cada estado, podemos tener dos partículas (si son fermiones de espín 1/2) por su espín. Una partícula \uparrow y la otra \downarrow .

En conclusión para un gas de fermiones, en una aproximación semiclásica, el numero de microestados es definido por (para N partículas)

$$W = \frac{2}{h^{3N}} \int d^{3N}x d^{3N}p \quad (2.46)$$

Esta integral se hace en el espacio de fase sobre la superficie $\mathcal{H} = E$ con \mathcal{H} el hamiltoniano.

Por ejemplo, si consideramos un oscilador armónico en una dimensión

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}kx^2 \Rightarrow p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}$$

$$\mathcal{H} = p\dot{x} - \mathcal{L} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2, \quad \text{con } \omega = \sqrt{k/m}$$

Como el sistema no depende explícitamente del tiempo, la energía es conservada y es el hamiltoniano.

Dado una energía E , la partícula no tiene acceso a todo el espacio de fase pero solamente al elipse de ecuación

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

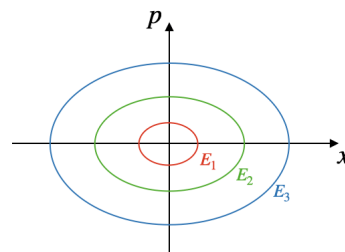
Por esa razón, trabajando con una energía fija, debemos calcular el numero de microestados por

$$\frac{2}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H}=E} d^{3N}x d^{3N}p \quad (2.47)$$

Pero la integral restringida a una superficie es a veces difícil de calcular. Es más fácil calcular una integral de volumen llamado densidad de estados integrado

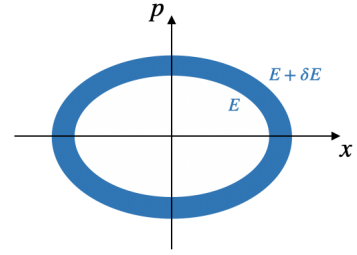
$$N_{<}(E) = \frac{2}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H} \leq E} d^{3N}x d^{3N}p \quad (2.48)$$

de lo cual se podrá obtener la integral de superficie.



Veamos que

$$N_{<}(E + \delta E) - N_{<}(E) = \frac{2}{h^{3N}} \int_{E \leq \mathcal{H} \leq E + \delta E} d^{3N}x d^{3N}p$$



En el límite $\delta E \rightarrow 0$, la parte izquierda de nuestra ecuación previa es $N'_{<}(E)\delta E$ aunque la parte derecha es según el gráfico $W\delta E$, a partir de lo cual obtenemos la integral buscada

$$W = N'_{<}(E) \quad (2.49)$$

Como primer ejemplo, consideramos un gas de partículas libre constituido de N partículas de misma masa. Por lo tanto

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (2.50)$$

lo que nos permite calcular

$$N_{<}(E) = \frac{2}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H} \leq E} d^{3N}x d^{3N}p \quad (2.51)$$

$$= \frac{2}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H} \leq E} d^{3N}x \int_{\mathcal{H} \leq E} d^{3N}p \quad (2.52)$$

$$= \frac{2}{h^{3N}} V^N \int_{\mathcal{H} \leq E} d^{3N}p \quad (2.53)$$

$$= \frac{2}{h^{3N}} V^N \int_{\sum_i p_i^2 \leq 2mE} d^{3N}p \quad (2.54)$$

$$= \frac{2}{h^{3N}} V^N (2mE)^{3N/2} \int_{\sum_i y_i^2 \leq 1} d^{3N}y \quad (2.55)$$

hemos definido $p = \sqrt{2mE} y$. El último término corresponde a un volumen de una 3N-esfera de radio 1 (ver sección 2.6).

$$N_{<}(E) = \frac{2}{h^{3N}} V^N (2mE)^{3N/2} \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \quad (2.56)$$

Lo que implica

$$W = N'_{<}(E) = \frac{2}{h^{3N}} V^N \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} E^{\frac{3N}{2}-1} \quad (2.57)$$

es decir

$$S = k_B \ln \left[\frac{2}{h^{3N}} V^N \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} E^{\frac{3N}{2}-1} \right] \quad (2.58)$$

Pero

$$\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) = \left(\frac{3}{2}N - 1\right)! \simeq \left(\frac{3}{2}N\right)! \simeq \left(\frac{3}{2}N\right)^{\frac{3}{2}N} e^{-\frac{3}{2}N} \quad (2.59)$$

lo que implica

$$S = k_B \ln \left[\frac{2(2m\pi)^{3N/2}}{h^{3N}} \left(\frac{3}{2}\right)^{-\frac{3}{2}N} V^N \left(\frac{E}{N}\right)^{\frac{3}{2}N} e^{\frac{3}{2}N} \right] \quad (2.60)$$

$$\simeq k_B N \ln \left[V \left(\frac{E}{N}\right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} k_B N \ln \left[\frac{4m\pi}{3h^2} \right] + \frac{3}{2} N k_B \quad (2.61)$$

y finalmente

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3}{2} k_B N / E \quad (2.62)$$

o

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.63)$$

También, tenemos

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = k_B N / V \quad (2.64)$$

o

$$PV = N k_B T \quad (2.65)$$

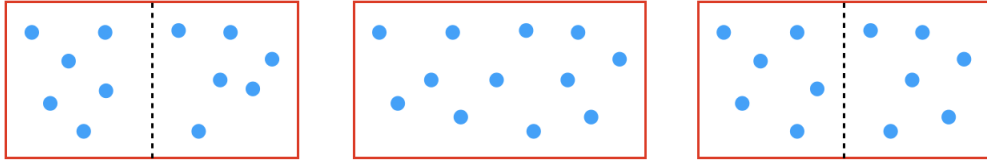
la ecuación de estado de un gas perfecto o ideal (es decir sin interacciones). La podemos también escribir de la forma

$$PV = \frac{N}{N_A} N_A k_B T \quad (2.66)$$

con $N_A \simeq 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ la constante de Avogadro, a partir de la cual podemos definir la constante de los gases ideales $R = N_A k_B$ y $n = N/N_A$ el número de moles de gas

$$PV = nRT \quad (2.67)$$

⚠ La fórmula de la entropía no es totalmente correcta: paradoja de Gibbs. Imaginamos 2 gases de partículas idénticas con $N_1 = N_2$, $V_1 = V_2 \dots$



Después de eliminar la barrera, los gases se mezclan. Pero como sus densidades son iguales nada especial ocurre. Ponemos de nuevo la barrera. El sistema final es similar al sistema inicial, porque las partículas son idénticas es decir indistinguibles



Para partículas distinguibles, el intercambio es perceptible

Para partículas indistinguibles, el intercambio es imperceptible

En conclusión, como las partículas son indistinguibles, el hecho de remover la barrera es un proceso reversible es decir $\Delta S = 0$. Pero tenemos antes de la mezcla

$$S_i = S + S = 2 \left[k_B N \ln \left[V \left(\frac{E}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} k_B N \ln \left[\frac{4m\pi}{3h^2} \right] + \frac{3}{2} N k_B \right] \quad (2.68)$$

Después de la mezcla, $V \rightarrow 2V$, $N \rightarrow 2N$, $E \rightarrow 2E$, lo que implica

$$S_f = 2k_B N \ln \left[2V \left(\frac{E}{N} \right)^{3/2} \right] + 3k_B N \ln \left(\frac{4m\pi}{3h^2} \right) + 3Nk_B \quad (2.69)$$

y por lo tanto $S_f - S_i = 2k_B N \ln 2 \neq 0$ llamado paradoja de Gibbs.

El problema es que hemos tenido un sobreconteo del número de microestados. En el caso de partículas indistinguibles (y únicamente en este caso), para no contar $N!$ veces el mismo estado ya que intercambiar partículas idénticas no cambia nada, tenemos que modificar nuestra fórmula

$$W \mapsto \frac{W}{N!} \quad (2.70)$$

lo que implica

$$S = k_B \ln \left[\frac{2}{h^{3N}} \frac{V^N}{N!} \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} E^{\frac{3N}{2}} \right] \quad (2.71)$$

Por lo tanto

$$\Delta S = 2k_B N \ln 2 + k_B \ln \frac{(N!)^2}{(2N)!} \quad (2.72)$$

pero como

$$\ln \frac{(N!)^2}{(2N)!} = 2 \ln N! - \ln(2N)! \simeq 2N \ln N - 2N - 2N \ln 2N + 2N = -2N \ln 2$$

tenemos

$$\Delta S = 0 \quad (2.73)$$

2.5 Gas de van der Waals

Podemos obtener una ecuación de estado un poco más realista si se agregan interacciones, por un potencial U que depende de la distancia entre 2 partículas

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N U(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|) \quad (2.74)$$

Se ha agregado el factor $1/2$ para no contar dos veces el mismo potencial

$$U(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|) = U(|\vec{x}_2 - \vec{x}_1|)$$

En la aproximación de campo medio, se asume que todos los potenciales son aproximadamente igual al promedio del potencial

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N U(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|) \simeq \frac{N}{V} \int d^3x U(x) \quad (2.75)$$

lo que implica

$$\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N U(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|) \simeq \frac{N^2}{V} \int d^3x U(x) \quad (2.76)$$

Como ejemplo, consideramos el potencial dicho de van der Waals

$$U(r) = \begin{cases} -u_0 \cdot \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & \text{para } r \geq r_0 \text{ (modelo de esferas duras)} \\ \infty & \text{para } r < r_0 \text{ (no hay penetración entre las partículas)} \end{cases}$$

lo que nos da

$$\int d^3x U(\vec{x}) = \int dr d\theta d\phi r^2 \sin \theta U(r) = -4\pi u_0 r_0^6 \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^4} = -\frac{4}{3}\pi u_0 r_0^3 \quad (2.77)$$

lo que nos permite reescribir el hamiltoniano bajo esta aproximación

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \underbrace{\frac{2}{3}\pi u_0 r_0^3}_{\equiv a} \frac{N^2}{V} \equiv E \quad (2.78)$$

o

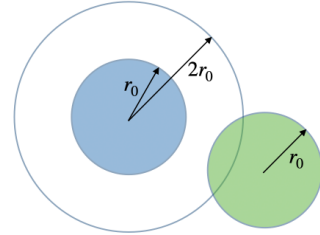
$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = E + a \frac{N^2}{V} \quad (2.79)$$

Por lo tanto, tenemos solamente que remplazar E por $E + a \frac{N^2}{V}$ en los resultados del gas perfecto. También, debemos darnos cuenta que las partículas tienen un volumen por lo tanto no tienen acceso a todo el volumen. Más exactamente, cuando dos partículas se acercan, hay una cierta repulsión por sus electrones. Para representar este efecto, definimos un volumen de exclusión V_0 a lo cual una partícula no tiene acceso y por lo tanto debemos reemplazar $V \rightarrow V - V_0$.

Como no podemos tener una partícula con *centro* dentro de una esfera de radio $2r_0$, la distancia mínima entre 2 partículas es $2r_0$. Lo que implica un volumen de exclusión por la presencia de la otra partícula de $\frac{4}{3}\pi (2r_0)^3$.

Pero tenemos $\frac{N(N-1)}{2} \simeq \frac{N^2}{2}$ pares de átomos. Por lo tanto un volumen total excluido de $\frac{2\pi}{3} (2r_0)^3 N^2$. Lo que implica un volumen de exclusión por partículas de $V_0 = \frac{2}{3}\pi (2r_0)^3 N^2 \equiv bN$.

Lo que implica (se agrega el factor $N!$ porque consideramos que las partículas son indistinguibles)



$$N_{<} = \frac{2}{h^{3N} N!} (V - Nb)^N \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \left[2m \left(E + a \frac{N^2}{V} \right) \right]^{\frac{3}{2}N} \quad (2.80)$$

de lo cual obtenemos

$$W = N'_<(E) = \frac{2}{h^{3N}N!}(V - Nb)^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2m)^{\frac{3}{2}N} \left(E + a\frac{N^2}{V}\right)^{\frac{3}{2}N-1} \quad (2.81)$$

y la entropía

$$S \simeq k_B \left[N \ln(V - Nb) + \frac{3}{2}N \ln \left(E + a\frac{N^2}{V}\right) \right] + \dots \quad (2.82)$$

a partir de lo cual podemos obtener la ecuación de estado

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{E + aN^2/V} \Rightarrow E = \frac{3}{2}Nk_B T - a\frac{N^2}{V} \quad (2.83)$$

$$\frac{P}{T} = \frac{Nk_B}{V - Nb} - \frac{3}{2}Nk_B \frac{aN^2/V^2}{E + aN^2/V} = \frac{Nk_B}{V - Nb} - a\frac{N^2}{V^2 T} \quad (2.84)$$

es decir

$$\left(P + a\frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T \quad (2.85)$$

llamada la ecuación de estado de van der Waals.

2.6 Volumen de la n -esfera

El volumen de la n -esfera de radio R es

$$\frac{\pi^{n/2}}{\frac{n}{2}\Gamma(\frac{n}{2})} R^n \quad (2.86)$$

lo que podemos calcular a partir de la superficie de dimensión $n - 1$ y de radio r integrado sobre el radio

$$\int_0^R \text{Area}_{n-1}(r) dr \quad (2.87)$$

Vamos a demostrar que la superficie de radio r es

$$\text{Area}_{n-1}(r) = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2})} r^{n-1} \quad (2.88)$$

lo que implica el resultado (2.86).

Para obtener el resultado sobre el área usaremos un "truco". Sabemos que

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \Rightarrow \iiint e^{-(x_1^2 + \dots + x_n^2)} dx_1 \dots dx_n = \pi^{n/2} \quad (2.89)$$

Pero podemos calcular esta integral en coordenadas esféricas, es decir

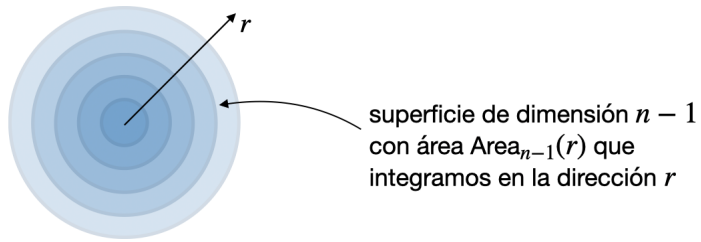
$$\int_0^\infty e^{-r^2} \text{Area}_{n-1}(r) dr, \quad \text{con } r = \sqrt{x_1^2 + \dots + x_n^2} \quad (2.90)$$

De hecho

en 3D, tenemos $\iiint dx dy dz = \int 4\pi r^2 dr$, con $4\pi r^2$ el área en 2D

en 2D, tenemos $\iint dx dy = \int 2\pi r dr$, con $2\pi r$ el área en 1D

Hemos solamente dividido la esfera en capas de radio r .



Pero

$$\text{Area}_{n-1}(r) = r^{n-1} \text{Area}_{n-1}(1) \quad (2.91)$$

con $\text{Area}_{n-1}(1)$ el área de la superficie de radio 1.

Por lo tanto, tenemos

$$\pi^{n/2} = \int_0^\infty e^{-r^2} r^{n-1} \text{Area}_{n-1}(1) dr \quad (2.92)$$

$$= \text{Area}_{n-1}(1) \int_0^\infty e^{-r^2} r^{n-1} dr \quad (2.93)$$

$$= \text{Area}_{n-1}(1) \int_0^\infty e^{-x} \frac{1}{2} x^{\frac{n}{2}-1} dx \quad (2.94)$$

hemos usado el cambio de variable $x = r^2$

$$\pi^{n/2} = \frac{1}{2} \text{Area}_{n-1}(1) \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \quad (2.95)$$

de lo cual obtenemos nuestro resultado final (2.88), usando la eq.(2.91).

3. Ensamble canónico

3.1 El ensamble canónico

En el ensamble canónico, la energía del sistema puede cambiar, pero su temperatura es fija. Lo podemos imaginar en contacto con un sistema, mucho más grande, el termostato, que fija la temperatura

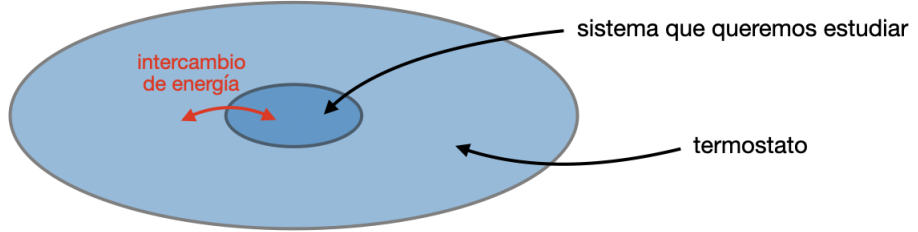
El sistema total es aislado, con energía fija

$$E_{\text{tot}} = E_{\mathcal{T}} + E_n$$

$E_{\mathcal{T}}$ es la energía

del termostato y E_n la energía del sistema estudiado en el estado cuántico n .

Como $E_n \ll E_{\mathcal{T}}$, podemos imaginar fluctuaciones de energía de nuestro sistema sin real cambio de energía del termostato



$$E_{\mathcal{T}} = E_{\text{tot}} - E_n = E_{\text{tot}} \left(1 - \frac{E_n}{E_{\text{tot}}} \right) \simeq E_{\text{tot}} \left(1 - \frac{E_n}{E_{\mathcal{T}}} \right) \simeq E_{\text{tot}}$$

Queremos saber la probabilidad que nuestro sistema se encuentra con energía E_n (sabiendo que su energía fluctúa y que por lo tanto hay una cierta probabilidad asociada a cada estado de energía E_n). Esta probabilidad es proporcional al numero de estados en el cual el termostato se encuentra sabiendo la condición $E_{\mathcal{T}} = E_{\text{tot}} - E_n$, es decir $W_{\mathcal{T}}(E_{\text{tot}} - E_n)$

$$P_n = \frac{W_{\mathcal{T}}(E_{\text{tot}} - E_n)}{W_{\mathcal{T} \cup S}(E_{\text{tot}})} = \alpha W_{\mathcal{T}}(E_{\text{tot}} - E_n) \quad (3.1)$$

con $W_{\mathcal{T} \cup S}(E_{\text{tot}})$ el numero total de estados accesible a nuestro sistema (S) y al termostato (\mathcal{T}). Es una constante porque es un sistema aislado.

Como el termostato es casi-aislado, podemos usar las formulas del ensamble microcanónico

$$W_{\mathcal{T}}(E_{\text{tot}} - E_n) = e^{\frac{1}{k_B} S_{\mathcal{T}}(E_{\text{tot}} - E_n)} \simeq e^{\frac{1}{k_B} \left(S_{\mathcal{T}}(E_{\text{tot}}) - E_n \frac{\partial S_{\mathcal{T}}}{\partial E_{\mathcal{T}}}(E_{\text{tot}}) \right)} = C^{\text{ste}} e^{-E_n/k_B T}$$

lo que implica

$$P_n \propto e^{-E_n/k_B T} \quad (3.2)$$

con un factor constante que podemos obtener por normalización de la probabilidad $(\sum_n)P_n = 1$. En esta dirección definimos la función de partición

$$Z = \sum_n e^{-E_n/k_B T} \quad (3.3)$$

y la probabilidad de encontrar nuestro sistema en una energía E_n con temperatura fijada por el termostato T

$$P(E_n) = \frac{1}{Z} e^{-E_n/k_B T} \quad (3.4)$$

Es la distribución de Boltzmann.

La única información que queda del termostato es la temperatura fija T . Esta probabilidad nos indica que a una temperatura T , la probabilidad que el sistema se encuentra a energía $E_n > k_B T$ es muy baja

Note que $k_B T$ es una energía característica, si $k_B T = 1$ eV la temperatura es de $T = 12000$ K.

Si comparamos dos energías E_1 y E_2 con $E_2 > E_1$, obtenemos

$$\frac{P(E_2)}{P(E_1)} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} < 1 \quad (3.5)$$

es decir que es más probable que el sistema se encuentra en el estado de más baja energía.

⚠ En vez de hacer una suma sobre los estados n , podemos hacer una suma sobre las energías. Obviamente podemos tener varios estados con la misma energía, lo que implica un factor de degeneración por cada energía $g(E)$

$$Z = \sum_n e^{-E_n/k_B T} = \sum_E g(E) e^{-E/k_B T} \quad (3.6)$$

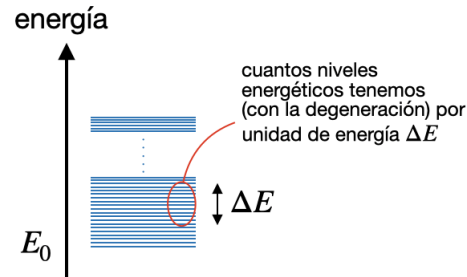
Por ejemplo

$$e^{-E_0/k_B T} + e^{-E_0/k_B T} + e^{-E_1/k_B T} = 2e^{-E_0/k_B T} + 1e^{-E_1/k_B T}$$

Esta formula nos permite obtener una aproximación en el límite continuo

$$Z = \int_{E_0}^{\infty} g(E) e^{-E/k_B T} dE$$

con E_0 la energía del estado fundamental y $\rho(E)$ la densidad de niveles energéticos.



Nuestro sistema tiene una energía que fluctúa en el tiempo. Para calcular su energía media, usamos la ergodicidad para definir

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n P(E_n) = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-E_n/k_B T} \quad (3.7)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_E E g(E) e^{-E/k_B T} \quad (3.8)$$

En el límite del continuo, la función de partición es

$$Z = \int_{E_0}^{\infty} \rho(E) e^{-E/k_B T} dE \quad (3.9)$$

lo que nos da

$$\langle E \rangle = \frac{\int_{E_0}^{\infty} E \rho(E) e^{-E/k_B T} dE}{\int_{E_0}^{\infty} \rho(E) e^{-E/k_B T} dE} \quad (3.10)$$

⚠ En la aproximación semiclásica

$$\rho(E) = \frac{2}{h^{3N} N!} \int_{\mathcal{H} \leq E} d^{3N} x d^{3N} p \quad (3.11)$$

Como podemos tener $2s + 1$ fermiones en cada estado, el factor 2 viene por el espín y $N!$ por considerar partículas indistinguibles.

La función de partición es tan fundamental que la vamos a obtener de otra manera.

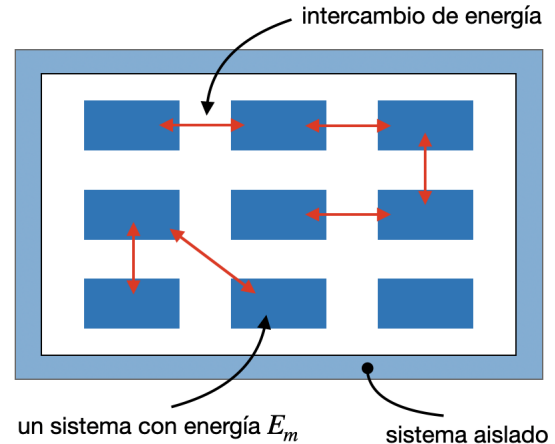
Imaginamos que no tenemos una sola copia de nuestro sistema pero M copias. Cada uno de estos sistemas tiene una energía E_m con probabilidad $p(m)$. En vez de estudiar la evolución de nuestro sistema (su energía) en el tiempo consideramos una fotografía con M sistemas.

Tenemos n_0 sistemas con energía E_0 , n_1 sistemas con energía $E_1 \dots$, con las condiciones

$$\sum_i n_i = M$$

$$\sum_i n_i E_i = \langle E \rangle, \quad \text{energía media}$$

Es el ensamble canónico (energía fija).



Para simplificar, imaginamos cuatro copias, dos de ellas tienen energía E_0 , una copia tiene energía E_1 y la otra tiene energía E_2 . ¿Cuántas configuraciones existen? Comenzamos por distribuir las dos energías E_0 dentro de las cuatro copias, hay 6 posibilidades. Luego queda elegir las dos últimas copias si van a ser de energía E_1 o E_2 . Lo que corresponde a dos configuraciones es decir un total de 12.

De forma genérica, para M copias, el número de configuraciones que satisfacen a n_0 copias de energía $E_0 \dots$ es

$$W = \frac{M!}{n_0!n_1!\dots} \quad (3.12)$$

El $M!$ permite poner las cajas en todos los órdenes posibles, aunque los $n_i!$ nos permite dentro de un grupo de cajas de energía E_i eliminar las permutaciones ya que las cajas son indistinguibles.

La probabilidad de encontrarse con n_0 copias es $p(0) = n_0/M$ lo que implica

$$W = \frac{M!}{\prod_n (p(n)M)!} \quad (3.13)$$

Como este sistema (ensamble) es aislado, tenemos

$$S = k_B \ln W = k_B \left[\ln M! - \sum_n \ln(p(n)M)! \right] \quad (3.14)$$

$$\simeq k_B \left[M \ln M - M - \underbrace{\sum_n p(n)M \ln p(n)M}_{\sum_n p(n)M \ln p(n) + M \ln M} + \underbrace{\sum_n p(n)M}_{=M} \right] \quad (3.15)$$

$$= -k_B M \sum_n p(n) \ln p(n) \quad (3.16)$$

Como la entropía es aditiva, podemos deducir que la entropía **de una copia** (de un estado en el ensamble) es

$$S = -k_B \sum_n p(n) \ln(p(n)) \quad (3.17)$$

lo que corresponde a la fórmula de Gibbs

A partir de esta fórmula de la entropía, podemos obtener la función de partición. Buscamos el equilibrio que maximiza la entropía con las restricciones $\sum_n p(n) = 1$ y $\sum_n E_n p(n) = \langle E \rangle$. Podemos agregar estas restricciones con multiplicadores de Lagrange

$$S = -k_B \sum_n p(n) \ln p(n) - \lambda \left(\sum_n p(n) - 1 \right) - \beta k_B \left(\sum_n E_n p(n) - \langle E \rangle \right) \quad (3.18)$$

Los factores (λ, β) son los multiplicadores de Lagrange aunque la constante de Boltzmann, k_B , está introducida por conveniencia. Haciendo una variación para extremizar esta funcional con respecto a la probabilidad, obtenemos

$$\frac{\delta S}{\delta p(n)} = -k_B(\ln p(n) + 1) - \lambda - \beta k_B E_n \quad (3.19)$$

$$= 0 \quad (3.20)$$

lo que implica

$$p(n) = e^{-k_B - \lambda} e^{-\beta E_n} \quad (3.21)$$

pero como $\sum_n p(n) = 1$

$$e^{k_B + \lambda} = \sum_n e^{-\beta E_n} \equiv Z$$

lo que nos permite escribir

$$p(n) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad (3.22)$$

Obtenemos también el resultado obtenido previamente por ergodicidad

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

Por lo tanto, $p(n)$ es bien la probabilidad que nuestro sistema se encuentra con la energía E_n . Nos queda determinar β en este formalismo.

Para eso, imaginamos que nuestro ensamble cambia un poco su energía total $\langle E \rangle$ lo que va a modificar las probabilidades $p(n)$

$$p(n) \longrightarrow \tilde{p}(n) = p(n) + \delta p(n), \quad \text{con } \delta p(n) \ll p(n)$$

Obviamente, como $\sum_n \tilde{p}(n) = 1 \Rightarrow \sum_n \delta p(n) = 0$. A partir de lo cual podemos estudiar el cambio de entropía

$$\begin{aligned}
\delta S &= S(\tilde{p}) - S(p) = -k_B \sum_n (p(n) + \delta p(n)) \ln(p(n) + \delta p(n)) + k_B \sum_n p(n) \ln p(n) \\
&= -k_B \sum_n p(n) \ln(p(n) + \delta p(n)) - k_B \sum_n \delta p(n) \ln(p(n) + \delta p(n)) + k_B \sum_n p(n) \ln p(n) \\
&\simeq -k_B \sum_n p(n) \frac{\delta p(n)}{p(n)} - k_B \sum_n \delta p(n) \ln p(n) \\
&\simeq -k_B \sum_n \delta p(n) - k_B \sum_n \delta p(n) \ln p(n) \\
&\simeq -k_B \sum_n \underbrace{(1 + \ln p(n))}_{1 - \beta E_n - \ln Z} \delta p(n) \\
&\simeq k_B \beta \underbrace{\sum_n E_n \delta p(n)}_{\delta \langle E \rangle}
\end{aligned}$$

hemos ocupado en la última relación $\sum_n \delta p(n) = 0$.

En conclusión,

$$\frac{\delta S}{\delta \langle E \rangle} = k_B \beta \quad (3.23)$$

pero sabemos que la parte izquierda es el inverso de la temperatura $1/T$, lo que nos da

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.24)$$

Finalmente, hemos obtenido

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}, \quad \text{con } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.25)$$

y

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n}$$

lo que corresponde a los resultados previos.

Para interpretar un poco más la función de partición Z , observamos que

$$\begin{aligned}
 S &= -k_B \sum_n p(n) \ln p(n) \\
 &= -k_B \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \ln \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \\
 &= -k_B \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} (-\beta E_n - \ln Z) \\
 &= \frac{1}{T} \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{Z} + k_B \ln Z \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \\
 &= \frac{\langle E \rangle}{T} + k_B \ln Z
 \end{aligned}$$

pero la energía libre está definida por $F = \langle E \rangle - TS$ lo que implica

$$F = -k_B T \ln Z \quad (3.26)$$

A partir del calculo de Z o $\ln Z$ (F) podemos obtener todas las otras cantidades termodinámicas, es decir que Z es una función generatriz.

Se puede notar que en el ensamble microcanónico, S (entropía) era la función fundamental, aunque en este caso es F como la habíamos visto en la sección 1.4.

Como

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \Rightarrow \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \sum_n E_n e^{-\beta E_n} \quad (3.27)$$

obtenemos

$$\langle E \rangle \equiv U = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (3.28)$$

También tenemos la formula de Helmholtz (fácil de demostrar)

$$\langle E \rangle = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \quad (3.29)$$

A partir de la cual tenemos la capacidad calorífica

$$C \equiv \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \quad (3.30)$$

Como lo hemos visto

$$S = \frac{\langle E \rangle - F}{T} \quad (3.31)$$

o de forma similar

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (3.32)$$

Finalmente podemos definir la presión y el potencial químico

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad \mu = \frac{\partial F}{\partial N} \quad (3.33)$$

En conclusión, el calculo de Z o $F (= -k_B T \ln Z)$ nos permite saber todo del macroestado.

Es interesante conocer la amplitud de fluctuación de la energía con promedio $U \equiv \langle E \rangle$

$$\begin{aligned} (\Delta U)^2 &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z} \sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n} - \left(\frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} \right)^2 \\ &= \frac{1}{Z} \partial_\beta^2 Z - \left(\frac{1}{Z} \partial_\beta Z \right)^2 \\ &= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \\ &= k_B T^2 C, \quad \text{con } C = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \end{aligned}$$

Como lo hemos visto en la eq.(2.34) $C \propto N$, lo que nos permite obtener

$$\frac{\Delta U}{U} \simeq \frac{\sqrt{N}}{N} \simeq \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0 \quad \text{cuando } N \rightarrow \infty \quad (3.34)$$

En el limite $N \rightarrow \infty$ (limite termodinámico) las fluctuaciones de la energía van a cero, por lo tanto el ensamble canónico se acerca al ensamble microcanónico por lo cual la energía es fija es decir sin fluctuaciones.

⚠ La relación $(\Delta U)^2 = k_B T^2 C$ es muy interesante, porque ΔU nos da la escala de fluctuaciones de la energía aunque C es la capacidad del sistema a absorber energía (si C es grande, el sistema puede tomar mucha energía sin hacer crecer mucho su temperatura). Por lo tanto, esta ecuación relaciona las fluctuaciones en energía del sistema con su capacidad a absorber o disipar esta energía. Es un ejemplo de algo más global llamado **teorema de fluctuación-disipación**.

Hemos visto que en el ensamble microcanónico, un sistema evoluciona hasta llegar a un máximo de entropía, es decir $\frac{\partial S}{\partial E} = 0$ y $\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} < 0$ para que sea un máximo. Como

este resultado se traduce en ensamble canónico. Debería ser relacionado a un extremo de la energía libre F y además debería ser su mínimo ya que $F = U - TS$ (signo menos frente a S). Lo queremos demostrar

El sistema total $S \cup \tau$ (nuestro sistema + termostato) es aislado. Por lo tanto, podemos usar el formalismo microcanónico y pedir un máximo de su entropía

$$S_{S \cup \tau} = -k_B \sum_{\ell, L} P_{\ell, L} \ln P_{\ell, L} \quad (3.35)$$

con $P_{\ell, L}$ la probabilidad que S se encuentra en el estado ℓ y τ en el estado L . Se considera que al acoplamiento entre τ y S es débil. Por esa razón, las probabilidades se factorizan

$$P_{\ell, L} = P_\ell(E_\ell) P_L(E_{\text{tot}} - E_\ell) \quad (3.36)$$

lo que nos da

$$\begin{aligned} S_{S \cup \tau} &= -k_B \sum_{\ell, L} P_\ell P_L (\ln P_\ell + \ln P_L) \\ &= -k_B \sum_{\ell} P_\ell \ln P_\ell \underbrace{\left(\sum_L P_L \right)}_{=1} - k_B \left(\sum_{\ell} P_\ell \left(\sum_L P_L \ln P_L \right) \right) \\ &= S_S + \sum_{\ell} P_\ell S_\tau (E_{\text{tot}} - E_\ell) \end{aligned}$$

ya que P_L depende de $E_{\text{tot}} - E_\ell$. Pero

$$S_\tau (E_{\text{tot}} - E_\ell) = S_\tau (E_{\text{tot}}) - \frac{E_\ell}{T} \quad (3.37)$$

lo que implica

$$S_{S \cup \tau} = S_S + S_\tau - \frac{1}{T} \underbrace{\sum_{\ell} E_\ell P_\ell}_{\langle E \rangle} \quad (3.38)$$

$$= S_S + S_\tau - \frac{\langle E \rangle}{T} \quad (3.39)$$

$$= S_\tau (E_{\text{tot}}) - \frac{F}{T} \quad (3.40)$$

Por lo tanto, imaginamos que perturbarnos el sistema total, este sistema va a evolucionar hacia un nuevo equilibrio que aumenta su entropía ($S_{S \cup \tau}$ aumenta) pero $S_\tau (E_{\text{tot}})$ queda constante ya que E_{tot} es constante. Como T es fijo, F disminuye hasta un mínimo. Por lo tanto el equilibrio es definido por $F' = 0$ y es estable (mínimo) si $F'' > 0$. La variable de F depende de lo que dejamos cambiar. Por ejemplo, si cambiamos el volumen, buscaremos $F'(V) = 0$ con $F''(V) > 0$.

3.2 Como recubrir las leyes de la termodinámica

En termodinámica, hablamos de energía interna U , tal que

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (3.41)$$

Eso corresponde a la energía media en el ensamble canónico

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n p_n \quad (3.42)$$

Cuando el sistema esta en equilibrio, tenemos $p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$, pero no vamos a considerar el equilibrio en esta sección. Por lo tanto, tenemos

$$dU = \sum_n E_n dp_n + \sum_n p_n dE_n \quad (3.43)$$

Una fuerza externa sobre nuestro sistema cambia el hamiltoniano del sistema y por lo tanto las energías E_n . Esta fuerza ejerce un trabajo. Por lo tanto, identificamos el cambio de trabajo (δW) al termino $\sum_n p_n dE_n$ y en consecuencia el cambio de calor (δQ) a $\sum_n E_n dp_n$. El trabajo desplaza los niveles energéticos aunque el calor cambia la población de cada nivel.

Estas expresiones muestran que $\delta Q = \sum_n E_n dp_n$ y $\delta W = \sum_n p_n dE_n$ no son diferenciales ya que son multiplicados por un factor.

En una transformación adiabática es decir con trabajo (sin calor) las poblaciones pueden cambiar pero tal que $\sum_n E_n dp_n = 0$. Estas relaciones corresponden a la primera ley.

Para la segunda ley, vamos a considerar un cambio muy lento de nuestro sistema, de tal forma que el sistema se encuentra siempre en equilibrio (reversible) y por lo tanto $p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$

Sabemos que $S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n$ lo que implica que el cambio de entropía es

$$\begin{aligned} dS &= -k_B \sum_n (1 + \ln p_n) dp_n, \quad \ln p_n = -\beta E_n - \ln Z \\ &= -k_B \sum_n (1 - \ln Z - \beta E_n) dp_n, \quad \sum_n dp_n = 0 \text{ ya que } \sum_n p_n = 1 \\ &= \frac{1}{T} \underbrace{\sum_n E_n dp_n}_{\delta Q} \end{aligned}$$

Obtenemos la segunda ley $dS = \delta Q/T$.

En termodinámica, la entropía se define por su variación, su valor absoluto es desconocido. Por esa razón existe el postulado de Nernst que dice que

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (3.44)$$

Pero en física estadística, la entropía es absoluta. Podemos verificar este postulado. Hemos visto que a baja temperatura los estados ocupados son los de baja energía porque $P_n = e^{-\beta E_n}/Z$. Cuando $T \rightarrow 0$, solo el fundamental se encuentra ocupado (despreciamos el principio de exclusión de Pauli para fermiones).

Si el fundamental no es degenerado, el estado es puro, hay solamente una configuración lo que implica $S = 0$

Pero si el fundamental es degenerado, el sistema se encuentra en una combinación de estos estados. Cada uno con la misma probabilidad lo que implica $S = k_B \ln(g)$, que podemos fácilmente demostrar

$$\begin{aligned} Z = g e^{-\beta E_0} &\Rightarrow F = -k_B T \ln Z \\ &= E_0 - k_B T \ln g \end{aligned}$$

y por lo tanto

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \ln g \quad (3.45)$$

Pero en realidad lo que nos interesa es la parte extensiva de la entropía es decir por unidad de volumen o por partículas

$$\frac{S}{N} = k_B \frac{\ln(g)}{N} \rightarrow 0, \quad \text{si } N \rightarrow \infty \quad (\text{limite termodinámico})$$

Por lo tanto, recubrimos el postulado de Nernst.

Este resultado es cierto cuando $N \rightarrow \infty$ excepto si $g(N)$, por ejemplo $g \sim e^N$. Existen sistemas por los cuales $g \sim e^N$ (algunas variaciones del modelo de Ising). Pero en estos sistemas, hay grados de libertad que pueden (por un cierto tiempo) quedarse aislado, con temperaturas canónicas negativas, como el cristal paramagnético perfecto (ver 2.2). Parece que en los sistemas sin despreciar algunos grados de libertad $S/N \rightarrow 0$ cuando $N \rightarrow \infty$.

3.3 Partículas distinguibles e indistinguibles

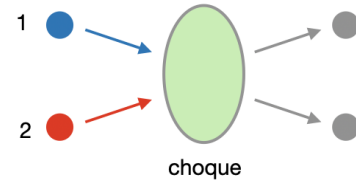
Las partículas de naturaleza distintas son obviamente distinguibles, por ejemplo partículas que tienen masa, carga \dots diferentes, como un protón y un electrón.

Las partículas similares son indistinguibles, por ejemplo todos los electrones son similares

Podemos en algunas situaciones distinguir estas partículas si su posición es bien definida.

En este caso, las partículas son siempre distinguibles si son consideradas de forma clásica. Podemos asociar a cada partícula, una posición x_i y por lo tanto una "etiqueta" a esta partícula (partícula 1, partícula 2, ...)

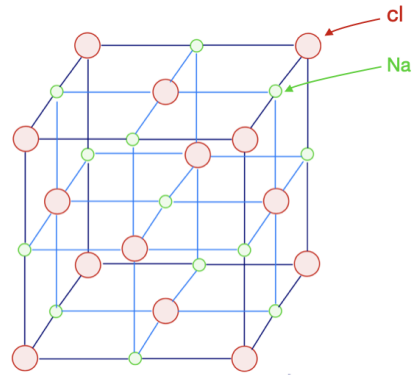
Pero, al nivel cuántico, las partículas no tienen trayectoria clara. por ejemplo durante el choque de 2 partículas, cual de las dos partículas es la partícula "1" y la partícula "2"



Como no podemos tener una trayectoria, no podemos saber si la partícula gris de arriba es la "1" o la "2". Las partículas son indistinguibles. Es lo que tenemos en un gas o líquido si consideremos las propiedades cuánticas.

En un sólido, dos situaciones ocurren, los átomos formando la red cristalina tienen una función de onda muy localizada, se encuentran en nodos (con pequeñas vibraciones), por lo tanto, estos átomos son distinguibles.

Pero si en vez de estudiar esta red cristalina, estudiamos la nube de electrones que se desplaza (la conducción), tenemos que considerar estos electrones de conducción como indistinguibles. De hecho forman un **gas** de electrones.



Cloruro de sodio (o sal)

Esta separación entre partículas distinguibles e indistinguibles tiene consecuencias directas en el cálculo de la función de partición Z . Imaginamos un sistema de N partículas. Este sistema puede encontrarse en una configuración con energía total E_n . Obviamente cada partícula puede tener un estado diferente λ_i tal que

$$E_n = \varepsilon_{\lambda_1} + \dots + \varepsilon_{\lambda_N} \quad (3.46)$$

con ε_{λ_i} la energía de cada partícula. El estado "n" de energía E_n es dado por los estados de cada partícula $(n) = (\lambda_1, \dots, \lambda_N)$, lo que implica

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_{\lambda_1, \dots, \lambda_N} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_1}} \dots e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_N}} \quad (3.47)$$

Para las partículas distinguibles, cada partícula es única, y podemos hacer una suma

sobre sus estados λ_i

$$Z = \left(\sum_{\lambda_1} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_1}} \right) \left(\sum_{\lambda_2} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_2}} \right) \dots \left(\sum_{\lambda_N} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_N}} \right)$$

$$= z^N, \quad \text{con } z = \sum_{\lambda} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}} \text{ la función de partición de una partícula}$$

La energía libre es

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T N \ln z \equiv Nf \quad (3.48)$$

con f la energía libre de una partícula $f = -k_B T \ln z$.

Pero, para las partículas indistinguibles esta factorización es imposible. Para entenderlo, debemos separar nuestro problema en dos casos: bosones y fermiones.

En el caso de bosones, consideramos 2 partículas de espín 1 con proyección de espín $(-1, 0, 1)$ con energías $(\varepsilon_{-1}, \varepsilon_0, \varepsilon_1)$

Imaginamos que la factorización era posible

$$Z = z^2 = \left(\sum_{s=(-1,0,1)} e^{-\beta \varepsilon_s} \right)^2 = (e^{-\beta \varepsilon_{-1}} + e^{-\beta \varepsilon_0} + e^{-\beta \varepsilon_1})^2$$

$$= e^{-2\beta \varepsilon_{-1}} + e^{-2\beta \varepsilon_0} + e^{-2\beta \varepsilon_1} + 2e^{-\beta(\varepsilon_{-1} + \varepsilon_0)} + 2e^{-\beta(\varepsilon_0 + \varepsilon_1)} + 2e^{-\beta(\varepsilon_{-1} + \varepsilon_1)}$$

Este resultado es incorrecto. Los bosones tienen una función de onda simétrica. Por lo tanto, el estado $|1, 0\rangle$ no existe como bosón. Tiene que ser simetrizado. Los estados posibles son:

$$|1, 1\rangle, \quad |0, 0\rangle, \quad |-1, -1\rangle, \quad \frac{|1, 0\rangle + |0, 1\rangle}{\sqrt{2}}, \quad \frac{|1, -1\rangle + |-1, 1\rangle}{\sqrt{2}}, \quad \frac{|0, -1\rangle + |-1, 0\rangle}{\sqrt{2}}$$

No se hace la diferencia entre la partícula "1" y la partícula "2". Por esa razón, no podemos considerar una contribución del estado $|1, 0\rangle$, $e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_0)}$ y una contribución de $|0, 1\rangle$, $e^{-\beta(\varepsilon_0 + \varepsilon_1)}$ es decir una contribución total de $2e^{-\beta(\varepsilon_0 + \varepsilon_1)}$. Pero hemos visto que existe un solo estado como bosón $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1, 0\rangle + |0, 1\rangle)$ con contribución $e^{-\beta(\varepsilon_0 + \varepsilon_1)}$. Por lo tanto, a partir de los 6 estados que representan un bosón, obtenemos

$$Z = e^{-2\beta \varepsilon_{-1}} + e^{-2\beta \varepsilon_0} + e^{-2\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta(\varepsilon_{-1} + \varepsilon_0)} + e^{-\beta(\varepsilon_0 + \varepsilon_1)} + e^{-\beta(\varepsilon_{-1} + \varepsilon_1)}$$

Se puede resumir con una fórmula para bosones

$$Z = \sum_{(\lambda_1)} \dots \sum_{(\lambda_N)} \frac{\prod_{(\lambda)} N_{\lambda}!}{N!} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_1}} \dots e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_N}} \quad (3.49)$$

por la presencia del factor $\prod_{(\lambda)} N_{\lambda}!/N!$, no podemos factorizar Z . El coeficiente N_{λ} representa el numero de partículas en el estado (λ) aunque N es el numero total de partículas.

En nuestro ejemplo, teníamos

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda_1=(-1,0,1)} \sum_{\lambda_2=(-1,0,1)} e^{-\beta\epsilon_{\lambda_1}} e^{-\beta\epsilon_{\lambda_2}} \frac{\prod_{(\lambda)} N_{\lambda}!}{2!} &= e^{-\beta 2\epsilon_{-1}} \frac{2!0!0!}{2!} + e^{-\beta 2\epsilon_0} \frac{0!2!0!}{2!} + e^{-\beta 2\epsilon_1} \frac{0!0!2!}{2!} \\ &+ e^{-\beta(\epsilon_{-1}+\epsilon_0)} \frac{1!1!0!}{2!} + e^{-\beta(\epsilon_0+\epsilon_{-1})} \frac{1!1!0!}{2!} + e^{-\beta(\epsilon_{-1}+\epsilon_1)} \frac{1!0!1!}{2!} \\ &+ e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_{-1})} \frac{1!0!1!}{2!} + e^{-\beta(\epsilon_0+\epsilon_1)} \frac{0!1!1!}{2!} + \underbrace{e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_0)} \frac{0!1!1!}{2!}}_{N_{-1}=0, N_0=1, N_1=1, N=2} \end{aligned}$$

Para fermiones, hay el principio de exclusión de Pauli. Consideramos 2 partículas con espín $1/2$ y proyección $(+, -)$. Claramente

$$\begin{aligned} Z &\neq \left(\sum_{\lambda_1=\pm} e^{-\beta\epsilon_{\lambda_1}} \right) \left(\sum_{\lambda_2=\pm} e^{-\beta\epsilon_{\lambda_2}} \right) = (e^{-\beta\epsilon_+} + e^{-\beta\epsilon_-})^2 \\ &= e^{-2\beta\epsilon_+} + e^{-2\beta\epsilon_-} + 2e^{-\beta(\epsilon_++\epsilon_-)} \end{aligned}$$

Los estados deben ser antisimétricos. Por lo tanto, el estado $|++\rangle$ no puede describir un fermión, es el principio de exclusión de Pauli. El único estado posible es

$$\frac{|+-\rangle + |-+\rangle}{\sqrt{2}}$$

es decir

$$Z = e^{-\beta(\epsilon_++\epsilon_-)}$$

Se puede resumir con la formula

$$Z = \sum_{(\lambda_1)} \dots \sum_{(\lambda_N)} \frac{\prod_{(\lambda)} \alpha(N_{\lambda})}{N!} e^{-\beta\epsilon_{\lambda_1}} \dots e^{-\beta\epsilon_{\lambda_N}} \quad (3.50)$$

con

$$\alpha(N_{\lambda}) = \begin{cases} 0 & \text{si } N_{\lambda} > 1 \text{ (principio de exclusión de Pauli)} \\ 1 & \text{si } N_{\lambda} = 0, 1 \end{cases}$$

En nuestro caso

$$\begin{aligned} Z &= \frac{0.1}{2!} e^{-2\beta\epsilon_+} + \frac{0.1}{2!} e^{-2\beta\epsilon_-} + \frac{1.1}{2!} e^{-\beta(\epsilon_++\epsilon_-)} + \frac{1.1}{2!} e^{-\beta(\epsilon_-+\epsilon_+)} \\ &= e^{-\beta(\epsilon_++\epsilon_-)} \end{aligned}$$

En conclusión, tenemos

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{(\lambda_1)} \cdots \sum_{(\lambda_N)} X e^{-\beta \epsilon_{\lambda_1}} \dots e^{-\beta \epsilon_{\lambda_N}} \quad (3.51)$$

con

$$X = \begin{cases} \prod_{(\lambda)} N_{\lambda}! & \text{para bosones} \\ \prod_{(\lambda)} \alpha(\lambda) & \text{para fermiones} \end{cases}$$

En algunas situaciones $X \simeq 1$ y por lo tanto

$$Z = \frac{z^N}{N!} \quad (3.52)$$

llamada aproximación de Maxwell-Boltzmann. Eso ocurre para sistemas por los cuales N_{λ} es pequeño. Para bosones, $N_{\lambda}! \simeq 1$ y para fermiones $\alpha(N_{\lambda}) = 1$

N_{λ} es pequeño, es decir que cada estado es poco ocupado cuando el numero total de partículas es pequeño y que la temperatura sea suficientemente alta. A baja temperatura, los niveles de energía más bajo son altamente ocupado.

Veamos que en una cierta aproximación, podemos escribir

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{\lambda_1, \dots, \lambda_N} e^{-\beta \epsilon_{\lambda_1}} \dots e^{-\beta \epsilon_{\lambda_N}} \quad (3.53)$$

o en la aproximación clásica

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^3 x_1 \dots d^3 x_N d^3 p_1 \dots d^3 p_N e^{-\beta E} \quad (3.54)$$

Eso constituye una justificación fundamental al factor $N!$ que hemos introducido para resolver la paradoja de Gibbs (2.4). Sabemos ahora que su origen es cuántico, es porque las partículas son indistinguible.

3.4 Aplicaciones clásicas

3.4.1 El gas ideal

Hemos visto que el elemento central es la función de partición

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad \text{con} \quad \beta = 1/k_B T$$

En una aproximación clásica, los estados "n" son las posiciones y momento lineal de todas las partículas

$$Z \rightarrow \int d^3x_i \cdots d^3p_i \cdot e^{-\beta E}$$

A diferencia del caso previo, esta expresión tiene una dimensión: $[x \cdot p]^{3N}$ y como lo hemos visto la aproximación semi-clásica introduce el factor h^{3N} , h tiene la dimensión de $x \cdot p$ ($\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$), lo que implica

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d^3x_1 \cdots d^3x_N d^3p_1 \cdots d^3p_N e^{-\beta E} \quad (3.55)$$

El factor $N!$ introducido por Gibbs debe ser incluido **solamente** si las partículas son indistinguibles.

Como primero ejemplo, estudiaremos partículas libre en una caja de volumen V

$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$$

lo que implica

$$\begin{aligned} \int d^3x_1 \cdots d^3x_N d^3p_1 \cdots d^3p_N e^{-\beta E} &= V^N \left(\int d^3p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^N \\ &= V^N (4\pi)^N \left(\int_0^\infty p^2 e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \right)^N = (4\pi V)^N (2mk_B T)^{\frac{3N}{2}} \left[\int_0^\infty y^2 e^{-y^2} dy \right] \\ &= (4\pi V)^N (2mk_B T)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4} \right)^N = V^N (2m\pi k_B T)^{3N/2} \end{aligned}$$

lo que nos da

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2m\pi k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \equiv \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Lambda^{3N}} \quad (3.56)$$

con $\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$ la longitud de onda termal de de Broglie. A partir de lo cual obtenemos la energía libre

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \left[N \ln V - \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi\hbar^2\beta}{m} - \ln N! \right] \quad (3.57)$$

lo que implica

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} N K_B T \quad (3.58)$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{k_B T N}{V} \quad (3.59)$$

es decir

$$PV = Nk_B T \quad (3.60)$$

El resultado por la energía media, $\langle E \rangle = \frac{3}{2}Nk_B T$ es más genérico que el hamiltoniano particular que hemos considerado. Se llama el teorema de equipartición de la energía.

3.4.2 Teorema de equipartición de la energía

Cuando un sistema puede ser descrito por mecánica clásica y si su hamiltoniano se escribe

$$\mathcal{H}(x_i, p_i) = ap_i^2 + b \quad (3.61)$$

con a, b funciones independiente de p_i pero pueden depender de la posición x_i y de los otros momenta ($p_j, j \neq i$). En este caso,

$$\langle ap_i^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (3.62)$$

Es fácil demostrarlo.

Recordamos que

$$\langle x \rangle = \frac{\int x e^{-\beta E} dx_1 \dots dx_N dp_1 \dots dp_N}{\int e^{-\beta E} dx_1 \dots dx_N dp_1 \dots dp_N} \quad (3.63)$$

Sin pérdida de generalidad, consideramos que $i = 1$ es decir

$$H = a(x_1, \dots, x_N, p_2, \dots, p_N) p_1^2 + b(x_1, \dots, x_N, p_2, \dots, p_N) \quad (3.64)$$

lo que implica

$$\langle ap_1^2 \rangle = \frac{\int dx_1 \dots dx_N dp_2 \dots dp_N a e^{-\beta b} \int dp_1 p_1^2 e^{-\beta a p_1^2}}{\int dx_1 \dots dx_N dp_2 \dots dp_N e^{-\beta b} \int dp_1 e^{-\beta a p_1^2}} \quad (3.65)$$

Sabemos que

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp_1 p_1^2 e^{-\beta a p_1^2} = -\frac{1}{2\beta a} \underbrace{p_1 e^{-\beta a p_1^2}}_{=0 \text{ (} a > 0 \text{)}} \Big|_{-\infty}^{\infty} + \frac{1}{2\beta a} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta a p_1^2} \quad (\text{integración por partes}) \quad (3.66)$$

lo que nos permite concluir que

$$\langle ap_1^2 \rangle = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}k_B T \quad (3.67)$$

Es decir que para N partículas, si

$$\mathcal{H} = \frac{P_{1,x}^2}{2m} + \frac{P_{1,y}^2}{2m} + \frac{P_{1,z}^2}{2m} + \underbrace{\dots}_{N \text{ veces}} \quad (3.68)$$

tenemos

$$\langle E \rangle = \frac{3N}{2} k_B T \quad (3.69)$$

independientemente de la masa o del potencial. Podemos obtener el mismo resultado si

$$\mathcal{H} = ax_i^2 + b \quad (3.70)$$

Por lo tanto, lo podemos ocupar en particular para un oscilador armónico. La energía potencial ($kx^2/2$) y la energía cinética ($p^2/2m$) son cuadráticas, lo que implica

$$\left\langle \frac{1}{2m} p^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (3.71)$$

$$\left\langle \frac{1}{2} kx^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (3.72)$$

lo que implica un promedio de energía

$$\langle E \rangle = k_B T \quad (3.73)$$

⚠ Como lo hemos dicho, este teorema aplica solamente en la aproximación clásica. Para el oscilador armónico cuántico, encontraremos un resultado distinto. Pero a alta temperatura (efectos cuánticos despreciable) recubriremos el resultado clásico.

3.4.3 Teoría cinética de los gases

La teoría inicio durante la segunda mitad del siglo XIX durante una época en la cual la existencia del átomo no era aceptado por todos. Maxwell descubrió el resultado por simetrías en 1860 y Boltzmann lo generalizo en 1872. Lo podemos fácilmente obtener en el ensamble canónico.

Sea un fluido, gas de N átomos (o moléculas) idénticos, de masa m , en un volumen V y en equilibrio con un termostato de temperatura T . Excepto para algunos fluidos como el helio a baja temperatura, la aproximación clásica es viable.

La probabilidad de encontrar las N partículas en las posiciones \vec{x}_i y momento lineal \vec{p}_i en el volumen del espacio de fase $\prod_i d^3x_i d^3p_i$, es:

$$P = \frac{1}{Z} \frac{1}{h^{3N} N!} d^3x_1 \dots d^3x_N d^3p_1 \dots d^3p_N e^{-\beta \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(x_i) \right]} \quad (3.74)$$

de lo cual podemos obtener probabilidades "reducidas". Por ejemplo, para obtener la probabilidad que las partículas tengan un momento p_i con precisión dp_i , sin preocuparse de las posiciones hay que integrar sobre todas las posiciones

$$P = \underbrace{\frac{1}{Z} \frac{1}{h^{3N} N!} \left(\int d^3x_1 \dots d^3x_N e^{-\beta V(x_i)} \right)}_{\text{constante}} d^3p_1 \dots d^3p_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}$$

$$= A d^3v_1 \dots d^3v_N e^{-\frac{1}{2}m\beta v_1^2} \dots e^{-\frac{1}{2}m\beta v_N^2} \quad (\vec{p}_i = m\vec{v}_i)$$

con A una constante. Tomando la integral sobre todas las velocidades excepto una, nos da la probabilidad para que un átomo tenga una velocidad \vec{v} con precisión $d^3\vec{v}$

$$B e^{-\frac{1}{2}m\beta v^2} d^3v$$

con B una constante definida por normalización

$$\iiint B dv_x dv_y dv_z e^{-\frac{1}{2}m\beta(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} = 1 \quad (3.75)$$

es decir

$$B \left(\frac{2\pi}{m\beta} \right)^{3/2} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad B = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \quad (3.76)$$

lo que nos da la esta probabilidad, llamada la distribución de Maxwell, distribución maxwelliana o distribución de Maxwell-Boltzmann

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m\beta v^2} \quad (3.77)$$

Si queremos estudiar esta distribución en una dirección particular, podemos hacer la integral sobre las otras direcciones y obtener

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

Observamos que el promedio de velocidad es nulo

$$\langle v_x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} v_x f_x(v_x) dv_x}{\int_{-\infty}^{\infty} f_x(v_x) dv_x} = 0$$

ya que hay partículas que se mueven en una dirección y otras en otra dirección. También, observamos que la desviación típica es

$$\begin{aligned}\Delta v_x &= \langle v_x^2 \rangle - \langle v_x \rangle^2 = \langle v_x^2 \rangle \\ &= \frac{\int v_x^2 f_x(v_x) dv_x}{\int f_x(v_x) dv_x} = \frac{\int v_x^2 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x}{\int \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x} \\ &= \frac{2k_B T}{m} \frac{\int x^2 \exp(-x^2) dx}{\int \exp(-x^2) dx} = \frac{k_B T}{m} \left(\int_{\mathbb{R}} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad \int_{\mathbb{R}} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \right)\end{aligned}$$

Lo que nos da

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

de acuerdo con el teorema de equipartición.

Podemos estar interesado en la distribución de la norma de las velocidades v y no de sus componentes (v_x, v_y, v_z) . La probabilidad para que un átomo tenga una velocidad \vec{v} con precisión $d^3\vec{v}$ es

$$B e^{-\frac{1}{2} m \beta v^2} d^3 v = B e^{-\frac{1}{2} m \beta v^2} v^2 \sin \theta dv d\theta d\phi$$

Haciendo la integral sobre los ángulos, tenemos

$$4\pi B v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv$$

que podemos normalizar para obtener

$$g(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

Es la probabilidad de encontrar una partícula con velocidad $|\vec{v}|$. El máximo se encuentra en

$$v_M = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

y la velocidad media es

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^\infty v v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv}{\int_0^\infty v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \frac{1/2}{\sqrt{\pi}/4} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

de forma similar obtenemos

$$\langle v^2 \rangle = \frac{2k_B T}{m} \frac{3\sqrt{\pi}/8}{\sqrt{\pi}/4} = \frac{3k_B T}{m}$$

lo que es previsible ya que

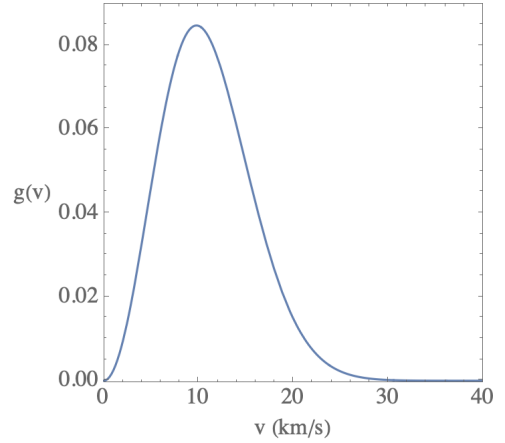
$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m \left(\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \right) = \frac{3}{2} k_B T$$

Distribución de velocidades para la atmósfera del sol, por la cual consideramos que es un gas de protones

$$m_p = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg con } T = 5800 \text{ K}$$

$$\text{y } k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$$

obtenemos $\langle v \rangle \simeq 11.05 \text{ km/s}$



En nuestra atmósfera, si consideramos que esta principalmente compuesto de nitrógeno N_2 de masa, $m = 2 \times (2.33 \cdot 10^{-26} \text{ kg})$ y $T = 300 \text{ K}$

$$\langle v \rangle \simeq 476 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

3.4.4 Origen del h en la función de partición semiclásica

Hemos visto que la función de partición semiclásica hay un factor h

$$Z = \frac{1}{h} \iint dx dp e^{-\beta E} \quad (3.78)$$

Lo hemos justificado de forma heurística por el principio de incertidumbre de Heisenberg. Pero porque no aparece un factor \hbar en vez de h . Para demostrar esta expresión, consideraremos un sistema cuántico, por lo cual vamos a tomar el límite clásico. Los operadores cuánticos están descritos por $\hat{}$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q}) \quad (3.79)$$

con los estados cuánticos $|n\rangle$

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (3.80)$$

La función de partición es

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n \langle n | e^{-\beta \hat{H}} | n \rangle \quad (3.81)$$

Introducimos la relación $\mathbb{1} = \int dq |q\rangle\langle q|$ (2 veces)

$$\begin{aligned}
Z &= \int dq dq' \sum_n \langle n|q\rangle \langle q|e^{-\beta\hat{H}}|q'\rangle \langle q'|n\rangle \\
&= \int dq dq' \sum_n \langle q|e^{-\beta\hat{H}}|q'\rangle \langle q'|n\rangle \langle n|q\rangle \quad \left(\sum_n |n\rangle\langle n| = \mathbb{1} \right) \\
&= \int dq dq' \langle q|e^{-\beta\hat{H}}|q'\rangle \langle q'|q\rangle \quad \left(\langle q'|q\rangle = \delta(q' - q) \right) \\
&= \int dq \langle q|e^{-\beta\hat{H}}|q\rangle
\end{aligned}$$

que van a encontrar en la literatura como

$$Z = \text{Tr} \left(e^{-\beta\hat{H}} \right)$$

Queremos separar la exponencial en 2 componentes, usando la fórmula de Baker-Campbell-Hausdorff

$$e^{\hat{A}}e^{\hat{B}} = e^{\hat{A}+\hat{B}+\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]+\dots}$$

pero como $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$, tenemos en el límite clásico ($\hbar \rightarrow 0$) que q y p conmutan, es decir

$$e^{-\beta\hat{H}} \simeq e^{-\beta\frac{\hat{p}^2}{2m}} e^{-\beta V(\hat{q})}$$

lo que implica

$$\begin{aligned}
Z &\simeq \int dq \left\langle q \left| e^{-\beta\frac{\hat{p}^2}{2m}} e^{-\beta V(\hat{q})} \right| q \right\rangle \\
&\simeq \int dq e^{-\beta V(q)} \left\langle q \left| e^{-\beta\frac{\hat{p}^2}{2m}} \right| q \right\rangle
\end{aligned}$$

Introducimos la relación $\mathbb{1} = \int dp |p\rangle\langle p|$ (2 veces), obtenemos

$$\begin{aligned}
Z &\simeq \int dq dp dp' e^{-\beta V(q)} \langle q|p\rangle \underbrace{\left\langle p \left| e^{-\beta\frac{\hat{p}^2}{2m}} \right| p' \right\rangle}_{e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} \delta(p-p')} \langle p'|q\rangle \\
&\simeq \iint dq dp e^{-\beta H} \langle q|p\rangle \langle p|q\rangle
\end{aligned}$$

con H el hamiltoniano clásico. Finalmente, usando la relación

$$\langle q|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{iqp/\hbar}$$

obtenemos el resultado final

$$Z \simeq \frac{1}{h} \int dq dp e^{-\beta H}$$

3.5 Aplicaciones cuánticas

3.5.1 Sistema de dos niveles

En estas secciones, vamos a considerar que las energías son cuantizadas. Por ejemplo, podemos estudiar el cristal paramagnético perfecto. Hemos visto que es un sistema con dos estados $E_{\pm} = \pm\mu B$ para cada partícula. Cada una de estas partículas es bien localizada

$$Z = z^N, \quad \text{con } z = \sum_n e^{-\beta E_n} = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}$$

lo que nos da una energía libre

$$F = -k_B T N \ln(e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B})$$

lo que implica una energía libre

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N\mu B \frac{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} = N\mu B \frac{1 - e^{2\beta\mu B}}{1 + e^{2\beta\mu B}}$$

lo que es similar al resultado encontrado en (2.31).

3.5.2 Oscilador armónico cuántico

De forma similar, podemos estudiar un oscilador armónico cuántico. Sabemos que las energías son $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$, lo que nos permite calcular la función de partición

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} \\ &= e^{-\beta\hbar\omega/2} \frac{1}{1-x}, \quad \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad \text{con } x = e^{-\beta\hbar\omega} < 1 \\ &= \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \Rightarrow \ln Z = -\beta \frac{\hbar\omega}{2} - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \end{aligned}$$

lo que nos da

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Recuperamos, solamente a alta temperatura el teorema de equipartición

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle E \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\beta\hbar\omega} \right) = k_B T$$

lo que corresponde al resultado (3.73).

3.5.3 Pozo de potencial infinito

Para una partícula en una caja, en una dimensión, de tamaño L , tenemos

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2, \quad n \geq 1$$

lo que se obtiene a partir de la ecuación de Schrödinger en un pozo de potencial infinito. Se puede fácilmente generalizar a un cubo de largo L

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

lo que nos permite calcular la función de partición

$$Z = \sum_{n_x, n_y, n_z=1}^{\infty} e^{-\beta E_{n_x, n_y, n_z}} = \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2} \right)^3$$

Estas sumas no son simple. Se puede usar la fórmula de Euler-Maclaurin que relaciona suma y integral

$$\sum_{n=i}^j f(n) \simeq \int_i^j f(x) dx + \frac{f(j) + f(i)}{2} + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{B_{2p}}{(2p)!} [f^{(2p-1)}(j) - f^{(2p-1)}(i)]$$

con B_{2p} los números de Bernoulli ($B_2 = 1/6$, $B_4 = -1/30$, $B_6 = 1/42$, ...). Obtenemos

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2} &\simeq \int_1^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} x^2} dx + \frac{f(1)}{2} - \frac{f'(1)}{12} + \frac{f'''(1)}{720} + \dots \text{ con } f(x) = e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} x^2} \\ &\simeq \sqrt{\frac{2mL^2 k_B T}{\hbar^2 \pi^2}} \int_a^{\infty} e^{-x^2} dx + e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}} \left(\frac{1}{2} + \frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{12mL^2} + \frac{\beta^2 \hbar^4 \pi^4}{240m^2 L^4} - \frac{\beta^3 \hbar^6 \pi^6}{720m^3 L^6} + \dots \right) \end{aligned}$$

con $a = \sqrt{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2 k_B T}}$. En el límite $T \rightarrow \infty$, es decir $\beta \rightarrow 0$, obtenemos

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2} \simeq \sqrt{\frac{2mL^2 k_B T}{\hbar^2 \pi^2}} \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx \simeq \sqrt{\frac{mL^2 k_B T}{2\hbar^2 \pi}}$$

Lo que implica

$$Z \simeq \left(\sqrt{\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2}} L \right)^3 \simeq \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} V, \quad \text{con } V = L^3$$

es decir

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2} k_B T$$

Recuperamos, de nuevo, a alta temperatura el teorema de equipartición.

3.6 Capacidad calorífica de los sólidos

La capacidad calorífica de los sólidos es la cantidad de energía necesaria para que el objeto aumenta su temperatura de una unidad. Un calor específico grande significa que se puede almacenar una gran cantidad de energía con un aumento relativamente pequeño de la temperatura $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$

Tenemos para los sólidos, la curva siguiente. Queremos reproducirla con un modelo sencillo. A baja temperatura, $C_V \propto T^3$ y a alta temperatura $C_V = 3Nk_B$ conocido como la ley de Dulong-Petit. Fue una ley experimental. Como lo podemos ver en este gráfico, esta ley es muy buena para todos los elementos. Este gráfico representa la capacidad calorífica por unidad de molas

$$\frac{C_V}{N_A} = 3 \frac{N}{N_A} k_B = 3R$$

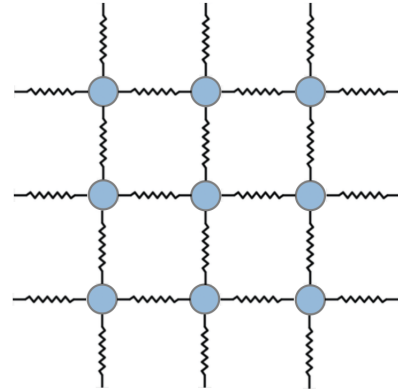
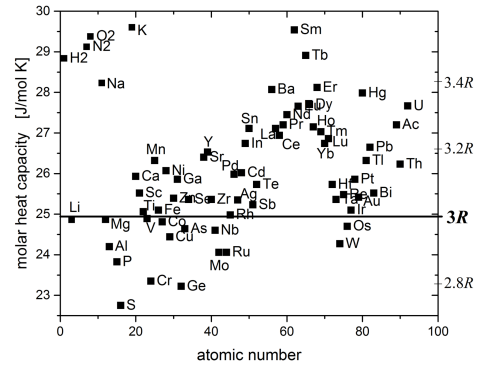
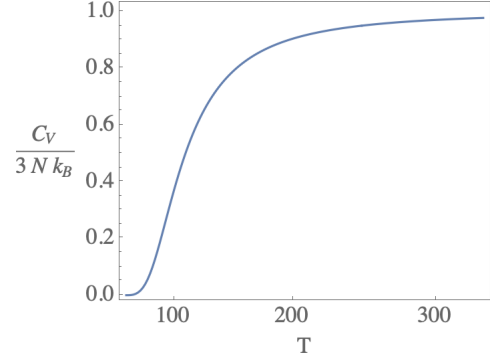
El primer modelo fue definido por Einstein. Consideramos que en el sólido todos los átomos vibran alrededor de su posición media con una misma frecuencia. Por lo tanto, podemos considerar cada átomo como un oscilador armónico que vibra a una frecuencia ω_E (frecuencia de Einstein). Pero según la mecánica cuántica, la energía de un oscilador es $E_n = \hbar\omega_E \left(n + \frac{1}{2}\right)$

Eso es la energía de un oscilador aislado. En realidad, como tenemos una temperatura T , hay intercambio de energía con el entorno del sólido. Podemos por lo tanto asumir que el sólido está en equilibrio. Tenemos

$$Z = z^{3N}, \quad (\text{hay } N \text{ partículas, es decir } 3N \text{ osciladores})$$

con

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \left(n + \frac{1}{2}\right)} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}} \quad (3.82)$$



lo que implica

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\beta E_n} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = 3N \left[\frac{\hbar\omega_E}{2} + \frac{\hbar\omega_E}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1} \right]$$

Veamos que cuando $T \rightarrow 0$, tenemos $\langle E \rangle = 3N \frac{\hbar\omega_E}{2}$ es decir que cada oscilador se encuentra en su estado de energía mínima, como se esperaba. Lo que implica

$$C_V \equiv \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{3N \hbar^2 \omega_E^2}{k_B T^2} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1 \right)^2} = 3N k_B \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{T_E/T}}{\left(e^{T_E/T} - 1 \right)^2} \quad (3.83)$$

con $T_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$ la temperatura de Einstein.

El modelo d'Einstein reproduce bien las observaciones excepto a muy baja temperatura. Aunque esperaríamos $C_V \propto T^3$, tenemos $C_V \simeq 3N k_B \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-T_E/T}$

Aunque no totalmente correcto, Einstein mostró que para entender el fenómeno a baja temperatura, necesitamos la mecánica cuántica, ya que el resultado $C_V = 3N k_B$ a alta temperatura puede ser explicado por mecánica clásica.

De hecho en mecánica clásica $E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} k x_i^2$ lo que implica por el teorema de equipartición $\langle E \rangle = 3 N k_B T \Rightarrow C_V = 3 N k_B$

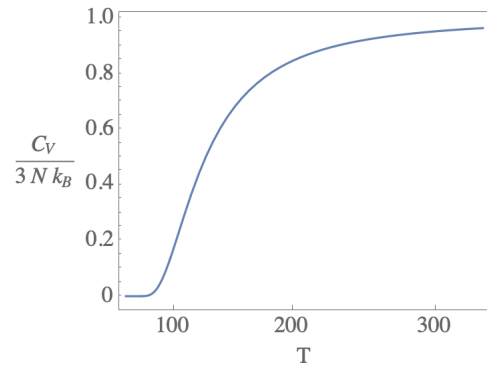
En realidad, los átomos no son aislados. Cuando uno de ellos oscila, ejerce una fuerza sobre los demás átomos que a su vez oscilan. Es decir que son osciladores acoplados y por lo tanto con muchas frecuencias posible y no solamente una: ω_E . Por lo tanto, la energía de cada oscilador sera

$$E_i = \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.84)$$

El calculo de la energía media es similar

$$\langle E_i \rangle = \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1} \quad (3.85)$$

Como cada oscilador tiene una energía distinta, la energía total es $E = \sum_i \langle E_i \rangle$. Pero como tenemos tantas frecuencias ω_i , la distribución de las frecuencias aparece continua, por lo tanto podemos cambiar la suma \sum_i por una integral $\int d\omega$



Obviamente cada frecuencia podrá aparecer con un peso diferente, es decir una distribución de frecuencias $\rho(\omega)$.

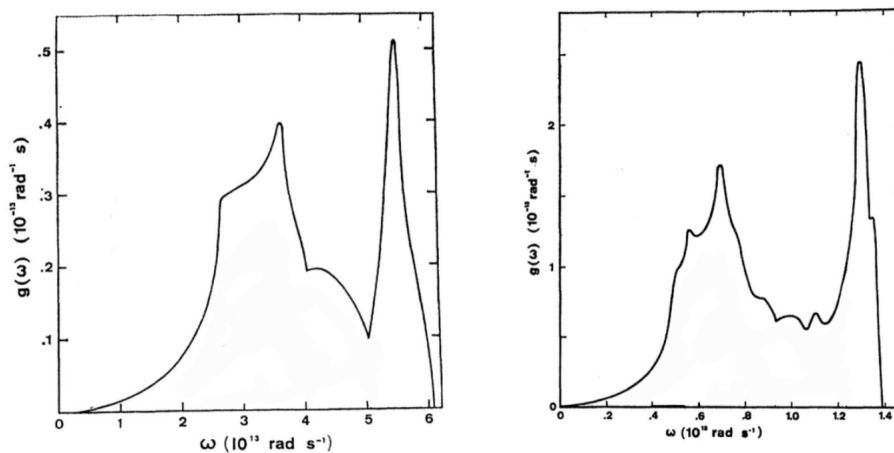
La energía $\sum_i \frac{\hbar\omega_i}{2}$ contribuye a la energía interna de enlace del solido. Porque hay muchas otras energías que no hemos considerado, llamaremos estas energías E_0

$$\langle E \rangle = E_0 + \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1} \quad (3.86)$$

con E_0 la energía total de enlace, lo que debe ser negativa. En el límite del continuo, tenemos

$$\langle E \rangle = E_0 + \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \rho(\omega) d\omega \quad (3.87)$$

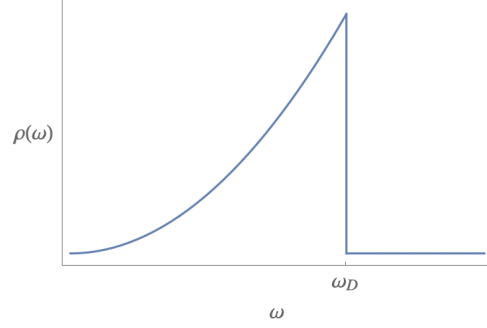
con $\rho(\omega)$ la distribución de las frecuencias en nuestro cristal. En el modelo de Einstein, teníamos una sola frecuencia, por lo tanto $\rho(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$. Esta distribución de las frecuencias $\rho(\omega)$ puede ser deducido en una aproximación clásica, $\rho(\omega) \propto \omega^2$ pero en general lo podemos obtener de experimentos. Tenemos que solamente asegurarnos de que $\int_0^{\omega_M} \rho(\omega) d\omega = 3N$ con ω_M la frecuencia máxima del sistema. Esta normalización significa que tenemos $3N$ osciladores en nuestro sistema. Se ve a continuación la distribución de frecuencias por el aluminio y el plomo.



La aproximación clásica, conocido como modelo de Debye simplifica estas figuras

$$\rho(\omega) = \begin{cases} \alpha\omega^2 & \omega < \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases}$$

con α una constante que depende del modelo y ω_D la frecuencia de Debye o frecuencia máxima



Tenemos la normalización

$$\int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega = 3N = \frac{\alpha}{3} \omega_D^3 \Rightarrow \alpha = \frac{9N}{\omega_D^3} \quad (3.88)$$

lo que nos da

$$\langle E \rangle = E_0 + \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega \quad (3.89)$$

Haciendo el cambio de variable $x = \hbar\omega/k_B T$, obtenemos

$$\langle E \rangle = E_0 + \frac{9N}{\omega_D^3} \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3} \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (3.90)$$

Definiendo la temperatura de Debye $T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$, tenemos

$$\langle E \rangle = E_0 + 9Nk_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (3.91)$$

Es decir

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.92)$$

A alta temperatura $T_D/T \rightarrow 0$, lo que implica que el rango de integración se acerca a 0. Por lo tanto, podemos aproximar la función a integrar por su valor al rededor de 0. Es decir

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = x^2 \quad (3.93)$$

lo que nos permite obtener

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^{T_D/T} x^2 dx = \frac{1}{3} \left(\frac{T_D}{T} \right)^3 \quad (3.94)$$

y en final

$$C_V \simeq 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 = 3Nk_B \quad (3.95)$$

y a baja temperatura

$$\lim_{T \rightarrow 0} \int_0^{T_0/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}, \quad (\text{ver ayudantía 8}) \quad (3.96)$$

es decir

$$C_V \simeq 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \frac{4\pi^4}{15} = \frac{12}{5}\pi^4 Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \propto T^3 \quad (3.97)$$

Reproduciendo el buen comportamiento a baja temperatura.

3.7 Paramagnetismo y diamagnetismo

Cuando un sistema inicialmente no magnético esta sujeto a un campo \vec{B} , gana una magnetización \vec{M} es decir un momento magnético medio por unidad de volumen. Queremos describirlo.

Sea un sistema en contacto con un termostato a temperatura T , sujeto a un campo \vec{B} . Las energías cambian $E_n = E_n(B)$ (por ejemplo el efecto Zeeman). En el estado (n) , el sistema tiene un momento magnético

$$\mathcal{M}_n \equiv -\frac{\partial E_n}{\partial B} \quad (3.98)$$

La magnetización se define como

$$M \equiv \frac{\langle \mathcal{M} \rangle}{V} \quad (3.99)$$

con

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \mathcal{M}_n e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{Z} \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial B} e^{-\beta E_n} = \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial}{\partial B} \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (3.100)$$

$$= k_B T \frac{\partial}{\partial B} \ln Z = -\frac{\partial F}{\partial B} \quad (3.101)$$

es decir

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial B} \quad (3.102)$$

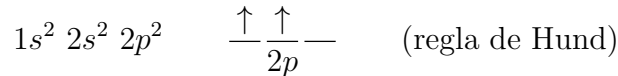
Definimos la susceptibilidad magnético (grado de sensibilidad a la magnetización de un material influenciado por un campo magnético)

$$\chi \equiv \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial B} = -\frac{1}{V} \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} \quad (3.103)$$

En general, la respuesta del material es tal que \vec{M} se encuentra colineal al vector \vec{B}

- Si \vec{B} y \vec{M} son paralelo, el sistema es paramagnético ($\chi > 0$)
- Si \vec{B} y \vec{M} son antiparalelo, el sistema es diamagnético ($\chi < 0$)

El origen del paramagnetismo viene del momento magnético permanente $\vec{\mu}$ de los átomos. Viene por el momento angular \vec{L} y el espín \vec{S} , en particular de los electrones aunque los núcleos contribuyen también. Estos $\vec{\mu}$ son orientados de forma aleatoria. Baja un campo magnético externo, estos $\vec{\mu}$ se orientan en la misma dirección. Este fenómeno ocurre en particular para átomos que tienen electrones desapareado como carbono



Pero por la presencia del campo \vec{B} externo, los electrones se mueven de tal forma que producen un campo \vec{B}' que se opone (ley de Faraday). Es lo que llamamos el diamagnetismo. Este fenómeno es siempre presente. Todos los materiales son diamagnéticos. Pero este efecto es muy pequeño en comparación con el paramagnetismo. Por esa razón, se considera a veces que un material es diamagnético cuando no hay un efecto paramagnético, es decir cuando los electrones no son desapareados (par de electrones). Por ejemplo, el helio



tendrá un $\vec{\mu} = \vec{0}$.

3.7.1 Paramagnetismo

Consideramos una malla de N átomos en equilibrio con un termostato a temperatura T . Estos átomos se encuentran principalmente en el fundamental ya que usualmente $E_1 - E_0 \simeq \text{eV}$ con E_0 la energía del fundamental, lo que implica $\frac{E_1 - E_0}{k_B T} \gg 1$ ya que $k_B T \simeq \frac{300}{12000} \text{eV}$ para $T = 300 \text{ K}$. Lo que implica que

$$\frac{P(E_1)}{P(E_0)} = e^{-\frac{E_1 - E_0}{k_B T}} \ll 1 \quad (3.104)$$

Para cada átomo, $\vec{\mu}$ es definido por el momento magnético total

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \text{con} \quad J_z = \{-J, -J + 1, \dots, J - 1, J\}$$

y

$$\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{J} \quad (3.105)$$

con g el factor de Landé y $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m} = 9,27 \cdot 10^{-24} Am^2$ el magnetón de Bohr. Veamos que este factor es inversamente proporcional a la masa. Por esa razón, la contribución de los núcleos es despreciable en comparación con los electrones. El factor de Landé se define por

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.106)$$

Por cada átomo $H = -\vec{\mu}\vec{B} = g\mu_B J_z B$

Si la distancia entre átomos es suficientemente grande, se pueden despreciar las interacciones entre momentos magnéticos (el ferromagnetismo) y por lo tanto tenemos

$$H = \sum_{i=1}^N -\vec{\mu}_i\vec{B} = \sum_{i=1}^N g\mu_B B J_z^{(i)} \quad (3.107)$$

Como los átomos se encuentran en una malla, se pueden considerar como distinguibles, lo que nos permite calcular la función de partición

$$Z = z^N, \quad \text{con} \quad z = \sum_{J_z=-J}^{+J} e^{-\frac{g\mu_B B}{k_B T} J_z} \quad (3.108)$$

Sabemos que $\sum_{j=1}^n r^{j-1} = \frac{1-r^n}{1-r}$, lo que implica

$$z = \sum_{J_z=1}^{2J+1} e^{-g\frac{\mu_B B}{k_B T}(J_z-J-1)} \quad (3.109)$$

$$= e^{g\frac{\mu_B B}{k_B T} J} \frac{1 - e^{-g\frac{\mu_B B}{k_B T}(2J+1)}}{1 - e^{-g\frac{\mu_B B}{k_B T}}} \quad (3.110)$$

$$= \frac{e^{g\frac{\mu_B B}{k_B T}(J+\frac{1}{2})} - e^{-g\frac{\mu_B B}{k_B T}(J+\frac{1}{2})}}{e^{g\frac{\mu_B B}{2k_B T}} - e^{-g\frac{\mu_B B}{2k_B T}}} = \frac{\sinh\left(g\frac{\mu_B B}{k_B T}(J+1/2)\right)}{\sinh\left(g\frac{\mu_B B}{2k_B T}\right)} \quad (3.111)$$

lo que nos permite obtener la energía libre

$$F = -Nk_B T \ln \frac{\sinh\left(g\frac{\mu_B B}{k_B T}(J + 1/2)\right)}{\sinh\left(g\frac{\mu_B B}{2k_B T}\right)} \quad (3.112)$$

y finalmente

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial B} = g\mu_B \frac{N}{V} \left[\frac{J + 1/2}{\tanh\left(g\frac{\mu_B B}{k_B T}(J + 1/2)\right)} - \frac{1/2}{\tanh\left(g\frac{\mu_B B}{2k_B T}\right)} \right] \quad (3.113)$$

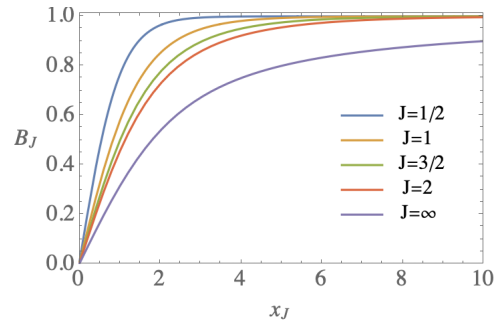
Usando que $\mu = g\mu_B J$, definimos $x_J \equiv \mu B/k_B T$, obtenemos

$$M = \frac{N}{V} g\mu_B J B_J(x_J) \quad (3.114)$$

con

$$B_J(x) \equiv \frac{2J + 1}{2J} \frac{1}{\tanh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right)} - \frac{1}{2J} \frac{1}{\tanh\left(\frac{x}{2J}\right)}$$

la función de Brillouin de orden J



A baja temperatura $x_J \rightarrow 0 \Rightarrow B_J(x_J) \simeq \frac{1+J}{3J}x$ lo que implica en este límite

$$M \simeq \frac{N}{V} g\mu_B J \frac{1+J}{3J} g\mu_B J \frac{B}{k_B T} = \frac{N}{V} (g\mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3} \frac{B}{k_B T} \quad (3.115)$$

a partir de lo cual podemos calcular la susceptibilidad magnética

$$\chi_J = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{C}{T}, \quad \text{con } C = \frac{N}{V} (g\mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3k_B} \quad (3.116)$$

lo que corresponde a la ley de Curie, descubierta experimentalmente en el año 1895 por Pierre Curie.

Este problema podía ser resuelto de otra manera. Considerando el caso $J = 1/2$, tenemos 2 casos $\uparrow\downarrow$ con una cierta probabilidad

$$P_{\uparrow} = \frac{e^{-\beta E_{\uparrow}}}{e^{-\beta E_{\uparrow}} + e^{-\beta E_{\downarrow}}}, \quad P_{\downarrow} = \frac{e^{-\beta E_{\downarrow}}}{e^{-\beta E_{\uparrow}} + e^{-\beta E_{\downarrow}}} \quad (3.117)$$

con

$$E_{\uparrow} = \frac{g\mu_B B}{2} \equiv \mu B, \quad E_{\downarrow} = -\frac{g\mu_B B}{2} \equiv -\mu B \quad (3.118)$$

El momento magnético medio de un átomo es

$$\langle \mu \rangle = -\mu P_{\uparrow} + \mu P_{\downarrow} = \mu \frac{-e^{-\beta\mu B} + e^{\beta\mu B}}{e^{-\beta\mu B} + e^{\beta\mu B}} \quad (3.119)$$

$$= \mu \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (3.120)$$

Lo que implica para N átomos

$$M = \frac{N}{V} \langle \mu \rangle = \frac{N\mu}{V} \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (3.121)$$

lo que es similar al resultado previo $\frac{N\mu}{V} B_{1/2}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)$ con

$$B_{1/2}(x) = \frac{2}{\tanh(2x)} - \frac{1}{\tanh(x)} = \frac{\cosh(x)^2 + \sinh(x)^2}{\cosh(x) \sinh(x)} - \frac{\cosh(x)}{\sinh(x)} = \frac{\sinh(x)}{\cosh(x)} = \tanh(x)$$

Regresando al caso genérico, podemos calcular la entropía

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ &= Nk_B \left[\ln \frac{\sinh\left(g\frac{\mu_B B}{k_B T}\left(J + \frac{1}{2}\right)\right)}{\sinh\left(g\frac{\mu_B B}{2k_B T}\right)} + \frac{g\frac{\mu_B B}{2k_B T}}{\tanh\left(g\frac{\mu_B B}{2k_B T}\right)} - \frac{g\frac{\mu_B B}{k_B T}\left(J + \frac{1}{2}\right)}{\tanh\left(g\frac{\mu_B B}{k_B T}\left(J + \frac{1}{2}\right)\right)} \right] \end{aligned}$$

Observamos que

- Cuando $\frac{B}{T} \rightarrow \infty$, $S = 0$ es decir que tenemos orden, todos los espines se encuentran en la misma dirección
- Cuando $\frac{B}{T} \rightarrow 0$, $S = Nk_B \ln(2J + 1)$ es decir que tenemos desorden, los espines se encuentran en cualquier dirección

El hecho que la entropía depende solamente de B/T es usado para llegar a temperaturas muy bajas (10^{-3} Kelvin). Es la desmagnetización (desimanación) adiabática.

Se considera un sistema a temperatura T y bajamos lentamente B para que sea en cada momento en equilibrio. Por lo tanto, la entropía no cambia. Es decir

$$S\left(\frac{B_i}{T_i}\right) = S\left(\frac{B_f}{T_f}\right) \quad (3.122)$$

lo que implica

$$\frac{B_i}{T_i} = \frac{B_f}{T_f} \Rightarrow T_f = T_i \frac{B_f}{B_i} \quad (3.123)$$

Hay que comenzar el proceso de baja temperatura para que la contribución principal a la entropía sea magnética. Podemos así pasar de 1 K a 10^{-3} K.

3.7.2 Diamagnetismo

Tenemos 2 casos en los cuales el diamagnetismo no es despreciable

1. Átomos con capas electrónicas completas y por lo tanto no hay momento magnético es decir que no hay paramagnetismo.

2. Gas de electrones libre.

1. En el primer caso, consideramos N átomos sobre una malla en contacto con un termostato T sujeto a un campo $\vec{B} = B\vec{e}_z$. Consideramos gases nobles, es decir con capas electrónicas completas, es decir $S = L = 0 \Rightarrow J = 0$. Por lo tanto, no hay paramagnetismo.

De forma genérica, tenemos

$$H = \sum_i \left[\frac{(\vec{P}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i))^2}{2m} + 2\mu_B \vec{B} \vec{S}_i + U(\vec{r}_i) \right] \quad (3.124)$$

$$= \underbrace{\sum_i \left(\frac{\vec{P}_i^2}{2m} + U \right)}_{H_0} + \frac{e^2}{2m} \sum_i \vec{A}^2 + \sum_i \left(\frac{e}{m} \vec{p}_i \vec{A} + 2\mu_B \vec{B} \vec{S}_i \right) \quad (3.125)$$

pero como

$$\vec{B} = B\vec{e}_z \quad \text{y como } \vec{B} = \text{rot} \vec{A} \quad \text{tenemos } \begin{cases} A_x = -\frac{1}{2}By \\ A_y = \frac{1}{2}Bx \\ A_z = 0 \end{cases}$$

lo que implica

$$\sum_i \vec{A}^2 = \frac{B^2}{4} \sum_i (x_i^2 + y_i^2)$$

$$\vec{p} \vec{A} = \frac{B}{2} (xp_y - yp_x) = \frac{\hbar}{2} BL_z \quad \text{ya que } \vec{L} = \frac{1}{\hbar} \vec{r} \times \vec{p}$$

lo que nos da

$$H = H_0 + \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) + \frac{e\hbar}{2m} B \sum_i L_z^{(i)} + 2\mu_B B \sum_i S_z^{(i)} \quad (3.126)$$

$$= H_0 + \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) + \underbrace{\mu_B B \sum_i L_z^{(i)} + 2\mu_B B \sum_i S_z^{(i)}}_{\mu_B B (L_z + 2S_z)} \quad (3.127)$$

Pero como $L = S = 0$, obtenemos

$$H = H_0 + \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \quad (3.128)$$

Nos enfocamos principalmente en el fundamental. El hamiltoniano H_0 nos dará la energía E_0 (debemos conocer U para calcularla). El segundo termino del hamiltoniano puede ser incluido de forma perturbativa

$$E(B) = E_0 + \frac{e^2 B^2}{8m} \underbrace{\langle 0 | (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle}_{\frac{2}{3} \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle} \quad (3.129)$$

La función de partición es

$$Z = z^N, \quad \text{con } z = e^{-\frac{E(B)}{k_B T}} \quad (3.130)$$

la energía libre

$$F = -k_B T N \ln(z) = N E(B) = N \left(E_0 + \frac{e^2 B^2}{12m} \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle \right) \quad (3.131)$$

y la magnetización

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{e^2 B N}{6mV} \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle \quad (3.132)$$

De lo cual, podemos obtener la susceptibilidad

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial B} = -\frac{e^2 N}{6mV} \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle \quad (3.133)$$

Observamos que $\chi < 0$ como lo esperado para el diamagnetismo.

2. En el segundo caso, estudiaremos un gas de N electrones en una caja de volumen V y temperatura T sujeto a un campo \vec{B} . Despreciamos las interacciones entre los electrones (baja densidad)

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \left[\vec{p}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i) \right]^2}_{\text{produce el diamagnetismo}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N 2\mu_B B S_z^{(i)}}_{\text{produce el paramagnetismo}}$$

Obviamente los 2 efectos existen pero ya hemos estudiado el paramagnetismo, nos vamos a enfocar en

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \left[\vec{p}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i) \right]^2 \quad (3.134)$$

Las energías para este hamiltoniano dependen de 2 números cuánticos

$$E_n(k_z) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \mu_B B(2n + 1) \quad (3.135)$$

llamados niveles de Landau con $n = \{0, 1, \dots\}$ y $k_z = \frac{2\pi}{a} n_z$, $n_z = \{0, 1, \dots\}$ y a es el tamaño de la caja. Cada uno de estos niveles es degenerado $\frac{eBa^2}{2\pi\hbar}$ veces. Estos niveles están derivado en la sección 3.7.3

$$Z = \frac{1}{N!} z^N, \quad \text{con } z = \sum_{n, k_z} \frac{eBa^2}{2\pi\hbar} e^{-E_n/k_B T}$$

donde hemos tomado en caso la degenerancia y el hecho de tener partículas indistinguibles porque es un gas.

$$z = \frac{eBa^2}{2\pi\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\mu_B B}{k_B T}(2n+1)} \sum_{k_z} e^{-\frac{\hbar^2}{2mk_B T} k_z^2} \quad (3.136)$$

$$= \frac{eBa^2}{2\pi\hbar} \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)} \sum_{k_z} e^{-\frac{\hbar^2}{2mk_B T} k_z^2} \quad (3.137)$$

$$= \frac{eBa^3}{8\pi^2\hbar} \frac{1}{\sinh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)} \int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{\hbar^2}{2mk_B T} k_z^2} dk_z \quad (3.138)$$

La aproximación del continuo viene por $a \gg 1$, y como

$$k_z = \frac{2\pi}{a} n_z = \left\{ \dots, -\frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{a}, \dots \right\}$$

k_z puede ser vista como una variable continua, con

$$\sum_{\kappa_z} \simeq \frac{a}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z$$

lo que nos da

$$z = \frac{eBa^3}{8\pi^2\hbar} \frac{1}{\sinh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)} \frac{\sqrt{2m\pi k_B T}}{\hbar} \quad (3.139)$$

$$= V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{\mu_B B/k_B T}{\sinh(\mu_B B/k_B T)} \quad (3.140)$$

con $V = a^3$ el volumen. Tenemos

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \left[\frac{\mu_B B/k_B T}{\sinh(\mu_B B/k_B T)}\right]^N \quad (3.141)$$

y una magnetización

$$\begin{aligned} M &= -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial B} = \frac{k_B T}{V} \frac{\partial \ln Z}{\partial B} = k_B T \frac{N}{V} \left[\frac{1}{B} - \frac{\mu_B/k_B T}{\tanh(\mu_B B/k_B T)} \right] \\ &= -\frac{N}{V} \mu_B \mathcal{L}\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

con $\mathcal{L}(x) = \frac{1}{\tanh(x)} - \frac{1}{x}$ la función de Langevin es decir la función de Brillouin para $J = \infty$. La susceptibilidad magnética es

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial B} = -\frac{N}{V} \frac{\mu_B^2}{3k_B T} \quad (3.142)$$

Recordando que para el paramagnetismo hemos obtenido que $\chi = \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2}{k_B T}$ para $J = 1/2, g = 2$, obtenemos

$$\chi_{\text{total}} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2}{k_B T}$$

3.7.3 Niveles de Landau

Podemos elegir un gauge (de Landau) tal que $\vec{A} = (0, Bx, 0)$. Tenemos bien $\text{rot} \vec{A} = B\vec{e}_z$. La ecuación de Schrödinger es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] + \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} + eBx \right)^2 \Psi = E\Psi \quad (3.143)$$

Podemos buscar una solución de la forma $\Psi = e^{i(k_y y + k_z z)} \phi(x)$ lo que reduce la ecuación de Schrödinger a

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \phi''(x) + \frac{e^2 B^2}{2m} \left(x + \frac{\hbar k_y}{eB} \right)^2 \phi(x) = \left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) \phi(x) \quad (3.144)$$

Reconocemos la ecuación de Schrödinger en una dimensión de una partícula de masa m en 1 potencial armónico centrado en $x_0 = -\frac{\hbar k_y}{eB}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \phi''(x) + \frac{1}{2} m \omega^2 (x - x_0)^2 \phi(x) = \varepsilon \phi(x)$$

Por lo tanto

$$E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (3.145)$$

con $\omega = \frac{eB}{m} = \frac{2}{\hbar} B \mu_B$, es decir

$$E_n(k_z) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \mu_B B (2n + 1) \quad (3.146)$$

Además hay que tomar las condiciones de borde de la caja, es decir condiciones periódicas en las direcciones y y z

$$\begin{aligned} \Psi(x, y, z) = \Psi(x, y + a, z) &\rightsquigarrow k_y = \frac{2\pi}{a} n_y, \quad n_y \in \mathbb{Z} \\ \Psi(x, y, z) = \Psi(x, y, z + a) &\rightsquigarrow k_z = \frac{2\pi}{a} n_z, \quad n_z \in \mathbb{Z} \end{aligned}$$

Para la dirección x , si a es muy grande en comparación con la extensión de la función de onda, es suficiente imponer que x_0 se encuentra dentro de la caja $0 < x_0 < a$, lo que implica

$$\begin{aligned} 0 < -\frac{\hbar k_y}{eB} < a \\ \Leftrightarrow -\frac{eBa}{\hbar} < k_y < 0 \\ \Leftrightarrow -\frac{eBa^2}{2\pi\hbar} < n_y < 0 \end{aligned}$$

lo que corresponde a la degeneración.

3.8 Ferromagnetismo

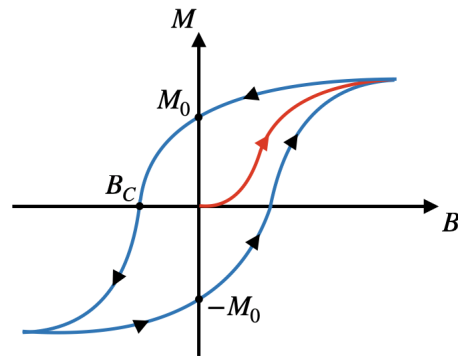
Algunos materiales, llamados ferromagnéticos, pueden tener una magnetización permanente en ausencia de un campo magnético externo, como el hierro, cobalto, níquel. Un imán atrae un clavo de hierro, aunque no tiene ninguna acción sobre un clavo de cobre. En ambos casos, el campo magnético del imán induce una magnetización en el clavo. Pero esta magnetización permanece demasiada débil en el caso del cobre para interactuar con el imán, mientras que es importante para el hierro. Los materiales que se comportan como el hierro son ferromagnéticos. Pero si se calienta por encima de 770°C , ya no es atraído por el imán, ha perdido sus propiedades ferromagnéticas, convirtiéndose en paramagnético.

Para cada cuerpo ferromagnético, existe una temperatura de transición (temperatura de Curie) tal que

- Si $T < T_c$, es ferromagnético
- Si $T > T_c$, es paramagnético

Hay una transición de fase en $T = T_C$.

Considerando la magnetización de una barra de hierro, obtenemos esta curva. La línea roja corresponde a la primera magnetización, inicialmente $M = 0$ cuando $B = 0$. Llegamos a una saturación de M (M_{∞}), luego cuando decrecemos B , la magnetización es M_0 cuando $B = 0$ (magnetismo remanente). Es solamente cuando $B = B_c$, es decir un campo dirigido en dirección opuesta (campo coercitivo) que $M = 0$. Esta curva forma un ciclo, llamada histéresis magnética. El sistema no depende solamente del campo B al instante t , pero también del pasado.



El sistema no depende solamente del campo B al instante t , pero también del pasado.

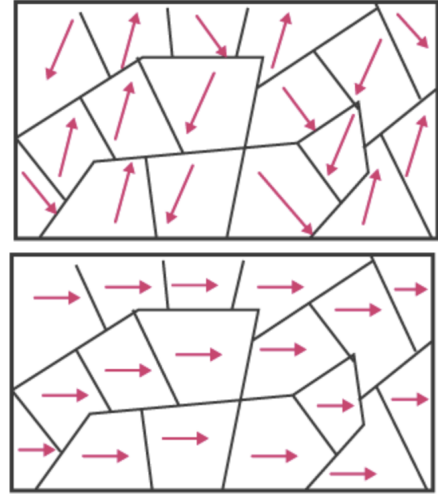
- Para hierro, $T_c = 1043 \text{ K}$ y $M_{\infty} = 14 \cdot 10^4 \text{ A/m}$ (saturación)
- Para cobalto, $T_c = 1388 \text{ K}$ y $M_{\infty} = 11 \cdot 10^4 \text{ A/m}$
- Para níquel, $T_c = 627 \text{ K}$ y $M_{\infty} = 4 \cdot 10^4 \text{ A/m}$

Para explicar la histéresis, Pierre Weiss en 1910 hizo la hipótesis que el sistema se divide en bloques.

Cada bloque tiene una magnetización, pero la suma total nos da $\mu = 0$. Dominios magnéticos se forman para minimizar la energía total. Un material con un solo bloque significa un campo magnético interno fuerte es decir una alta energía.

Cuando uno agrega un campo B externo, los bloques en la misma dirección crecen y llegamos a una magnetización máxima.

El estudio completo es complejo por eso vamos a estudiar un solo bloque. Hemos visto con el paramagnetismo que $M = N \frac{g\mu_B}{2V} \tanh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right)$ para $J = 1/2$ es decir que $\lim_{B \rightarrow 0} M = 0$ lo que no es nuestra observación para estos materiales, deberíamos tener una magnetización remanente. Queremos tener un modelo sencillo que explica este fenómeno.



Para eso, podemos considerar las interacciones entre los espines. Eso explicaría porque algunos bloques se orientan en la misma dirección aunque a más largo distancia se encuentra otro bloque ya que esta interacción actúa a corta distancia. Lo más simple es imaginar una interacción

$$H_{ij} = -J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad \text{interacción entre 2 átomos en los nodos } i \text{ y } j$$

con J_{ij} un coeficiente de acoplamiento. Deberíamos tener $J_{ij} > 0$ para favorecer el alineamiento (es decir que baja la energía si $\theta_{ij} = 0$, $\vec{S}_i \vec{S}_j = S_i S_j \cos(\theta_{ij})$). El coeficiente J_{ij} debería decrecer con la distancia, es decir que este acoplamiento existe solamente entre los vecinos.

Para simplificar, consideramos que $J_{ij} = \begin{cases} J & \text{para vecinos} \\ 0 & \text{para otros} \end{cases}$

A cada espín \vec{S}_i se asocia un momento magnético $\vec{\mu}_i = g\mu_B \vec{S}_i$ y por lo tanto, como lo hemos visto, en presencia de un campo externo \vec{B} , una energía $-g\mu_B \vec{B} \vec{S}_i$. Por lo tanto, el hamiltoniano para N átomos de nuestro material es el hamiltoniano de Heisenberg

$$H = -g\mu_B \vec{B} \sum_{i=1}^N \vec{S}_i - J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (3.147)$$

La notación $\langle ij \rangle$ significa una suma sobre los vecinos solamente.

⚠ En realidad \vec{B} no es el campo externo pero el campo perceptible por el átomo. Corresponde al campo externo además del campo producido por los otros bloques.

⚠ Este termino viene por el principio de exclusión de Pauli. Dos electrones con espín paralelo no se encontraron cercano, lo que implica que la energía coulombiana (positiva ya que 2 cargas negativas) será pequeña. Por otro lado, 2 espín en oposición tendrán una cierta probabilidad encontrarse cercano, lo que aumenta le energía electrostática. Esta diferencia de energía puede ser representado por una energía $-J\vec{S}_i\vec{S}_j$. Es decir si \vec{S}_i y \vec{S}_j son paralelo, bajamos la energía, aunque si \vec{S}_i y \vec{S}_j son antiparalelo, aumentamos la energía.

Regresando a nuestro problema, queremos obtener la función de partición para el hamiltoniano de Heisenberg. Podemos hacer el calculo de forma exacta en una dimensión. Desafortunadamente en esa dimensión, mucha de la física interesante desaparece. En una segunda forma, intentaremos una aproximación (de campo medio).

3.8.1 Modelo de Ising en una dimensión

Una de las dificultades de H es que S_x, S_y, S_z no conmutan. Por lo tanto, se considera como aproximación solamente una dirección, la dirección z (dirección de \vec{B}), se llama el modelo de Ising

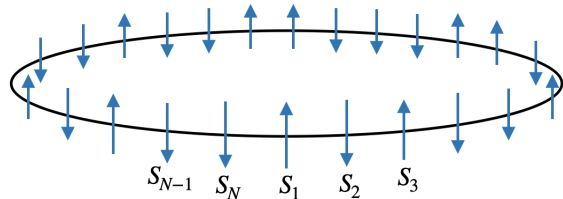
$$H = -g\mu_B B \sum_{i=1}^N S_i^z - J \sum_{\langle ij \rangle} S_i^z S_j^z \quad (3.148)$$

Este modelo tiene una solución exacta en una dimensión. Para simplificar las notaciones, vamos a escribir S_i^z como S_i es decir

$$H = -g\mu_B B \sum_{i=1}^N S_i - J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j \quad (3.149)$$

En el caso de una dimensión, cada espín interactúa con dos vecinas. Tomamos esta cadena de espín como cerrada para simplificar las condiciones de borde.

$$S_{N+1} = S_1$$



Cada espín tiene dos estados posible \uparrow o \downarrow es decir que tenemos 2^N estados en total.

La función de partición es

$$Z = \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} e^{\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^N (g\mu_B B S_i + J S_i S_{i+1})} \quad (3.150)$$

$$= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} e^{\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^N (g\mu_B B S_i + J S_i S_{i+1})} \quad (3.151)$$

$$= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} e^{\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^N [g\frac{\mu_B B}{2} (S_i + S_{i+1}) + J S_i S_{i+1}]} \quad (3.152)$$

Definimos una matriz 2×2 con elementos $\langle S_i | T | S_{i+1} \rangle \equiv T_{S_i S_{i+1}}$ es decir una matriz

$$T = \begin{pmatrix} T_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} & T_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} \\ T_{-\frac{1}{2}\frac{1}{2}} & T_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \quad (3.153)$$

tal que

$$T_{S_i S_{i+1}} = e^{\frac{1}{k_B T} [g\frac{\mu_B B}{2} (S_i + S_{i+1}) + J S_i S_{i+1}]} \quad (3.154)$$

es decir

$$T_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = e^{\frac{1}{4k_B T} (2g\mu_B B + J)} \quad (3.155)$$

$$T_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} = e^{\frac{1}{4k_B T} (-2g\mu_B B + J)} \quad (3.156)$$

$$T_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} = T_{-\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = e^{-\frac{J}{4k_B T}} \quad (3.157)$$

lo que implica

$$Z = \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} \prod_{i=1}^N T_{S_i S_{i+1}} = \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} T_{S_1 S_2} T_{S_2 S_3} \dots T_{S_N S_1} \quad (3.158)$$

Pero sabiendo que

$$\sum_{S_2=\pm\frac{1}{2}} T_{S_1 S_2} T_{S_2 S_3} = \left(T_{S_1 S_3} \right)^2 \quad (\text{producto de matrices}) \quad (3.159)$$

tenemos

$$Z = \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} \left(T_{S_1 S_N} \right)^{N-1} T_{S_N S_1} = \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \left(T_{S_1 S_1} \right)^N = \text{Tr} (T^N) \quad (3.160)$$

con

$$T = \begin{pmatrix} e^{\frac{1}{4k_B T}(2g\mu_B B + J)} & e^{-\frac{J}{4k_B T}} \\ e^{-\frac{J}{4k_B T}} & e^{\frac{1}{4k_B T}(-2g\mu_B B + J)} \end{pmatrix} \quad (3.161)$$

En vez de hacer el calculo completo, sabemos que si λ_1 y λ_2 son los valores propios de T , tenemos

$$Z = \lambda_1^N + \lambda_2^N \quad (3.162)$$

Si $\lambda_1 \neq \lambda_2$ y tomando $|\lambda_1| > |\lambda_2|$

$$Z = \lambda_1^N \left(1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right) \quad (3.163)$$

Pero como $\left| \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right| < 1$, tenemos en el límite $N \gg 1$ $\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \simeq 0$ es decir

$$Z \simeq \lambda_1^N \quad (3.164)$$

Los valores propios son fácil de calcular

$$\lambda_{\pm} = e^{J/4k_B T} \left[\cosh \frac{g\mu_B B}{2k_B T} \pm \sqrt{\sinh^2 \frac{g\mu_B B}{2k_B T} + e^{-J/k_B T}} \right] \quad (3.165)$$

Es decir $\lambda_+ = \lambda_1$ y $\lambda_- = \lambda_2$, lo que nos da

$$Z = e^{\frac{NJ}{4k_B T}} \left[\cosh \frac{g\mu_B B}{2k_B T} + \sqrt{\sinh^2 \frac{g\mu_B B}{2k_B T} + e^{-J/k_B T}} \right]^N \quad (3.166)$$

y una energía libre

$$F \equiv -k_B T \ln Z = -\frac{NJ}{4} - Nk_B T \ln \left[\cosh \frac{g\mu_B B}{2k_B T} + \sqrt{\sinh^2 \frac{g\mu_B B}{2k_B T} + e^{-J/k_B T}} \right]$$

La magnetización es el momento magnético medio $\left(-\frac{\partial F}{\partial B}\right)$ por volumen, o por longitud (L) en nuestro caso.

$$M = -\frac{1}{L} \frac{\partial F}{\partial B} = \frac{N}{L} \frac{g\mu_B}{2} \frac{\sinh \left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T} \right)}{\left(\sinh^2 \left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T} \right) + e^{-J/k_B T} \right)^{1/2}} \quad (3.167)$$

Esta función es continua. Pero cuando se estudia en más dimensiones aparece una discontinuidad, característica de una transición de fase. Aunque el modelo en una dimensión es muy limitado, podemos ver la correlación entre los espines. Intuitivamente, podemos imaginar que los espines cercanos tienen una tendencia a orientarse en la misma dirección es decir que son correlados. Aunque a gran distancia, esta correlación debería ser despreciable

$$\text{Corr}(S_i, S_j) = \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle \quad (3.168)$$

Para simplificar el cálculo, nos enfocamos en el caso sin campo externo, $B = 0$, es decir

$$Z = e^{\frac{NJ}{4k_B T}} \left(1 + e^{-\frac{J}{2k_B T}}\right)^N = \left(e^{\frac{J}{4k_B T}} + e^{-\frac{J}{4k_B T}}\right)^N \quad (3.169)$$

$$= 2^N \cosh\left(\frac{J}{4k_B T}\right)^N \quad (3.170)$$

Primero, vamos a ver una segunda forma de calcular esta función de partición

$$Z = \sum_{S_1 \dots S_N} e^{\frac{J}{k_B T} \sum_{k=1}^N S_k S_{k+1}} = \sum_{S_1 \dots S_N} \prod_{k=1}^N e^{\frac{J}{k_B T} S_k S_{k+1}} \quad (\text{para } B = 0)$$

pero

$$e^{\frac{J}{k_B T} S_k S_{k+1}} = e^{\frac{J}{4k_B T} s_k s_{k+1}}$$

con s_k que toma valores ± 1 , en vez de $\pm 1/2$. Eso, nos permite escribir

$$Z = \cosh\left(\frac{J}{4k_B T}\right) + s_k s_{k+1} \sinh\left(\frac{J}{4k_B T}\right) \quad (3.171)$$

$$= \cosh\left(\frac{J}{4k_B T}\right) + 4S_k S_{k+1} \sinh\left(\frac{J}{4k_B T}\right) \quad (3.172)$$

Se puede fácilmente verificar para cada valores de S_k, S_{k+1} . Por lo tanto

$$Z = \left(\cosh \frac{J}{4k_B T}\right)^N \sum_{S_1, \dots, S_N} \prod_{k=1}^N \left[1 + 4S_k S_{k+1} \tanh\left(\frac{J}{4k_B T}\right)\right] \quad (3.173)$$

Pero

$$\begin{aligned} & \prod_{k=1}^N \left[1 + 4S_k S_{k+1} \tanh\left(\frac{J}{4k_B T}\right)\right] \\ &= 1 + 4 \tanh\left(\frac{J}{4k_B T}\right) \sum_{k=1}^N S_k S_{k+1} + \left[4 \tanh\left(\frac{J}{4k_B T}\right)\right]^2 \left(\sum_{j=1}^N S_j S_{j+1} \sum_{i>j}^N S_i S_{i+1}\right) + \dots \end{aligned}$$

Lo que podemos escribir con grafos, por ejemplo

$$(S_2 S_3) (S_4 S_5) (S_5 S_6)$$



Cuando estos grafos aparecen, tenemos que sumar sobre S_i para obtener Z . Por ejemplo $\sum_{S_4} (\text{de este grafo}) = 0$ ya que S_4 cambiara de signo, porque S_4 aparece una sola vez (a diferencia de S_5): $S_2 S_3 S_4 S_5^2 S_6$. En el grafo, se ve que S_4 esta conectado una sola vez. Podemos concluir que todos los grafos darán cero excepto los grafos totalmente conectados. En este caso consideramos una cadena abierta y no cerrada, lo que implica que uno solo grafo contribuye, el primero

$$Z = \cosh\left(\frac{J}{4k_B T}\right)^N \sum_{S_1, \dots, S_N} 1 = 2^N \cosh\left(\frac{J}{4k_B T}\right)^N \text{ como esperado}$$

En el caso de una cadena cerrada, tendríamos

$$Z = 2^N \cosh\left(\frac{J}{4k_B T}\right)^N \left(1 + \tanh\left(\frac{J}{4k_B T}\right)^N\right) \quad (3.174)$$

$$= 2^N \cosh\left(\frac{J}{4k_B T}\right)^N \text{ en el límite } N \gg 1 \quad (3.175)$$

Tenemos

$$\langle S_i \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{S_1, \dots, S_N} S_i e^{\frac{J}{4k_B T} \prod_{k=1}^N S_k S_{k+1}} \quad (3.176)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{S_1, \dots, S_N} S_i \prod_{k=1}^N \left[\cosh\left(\frac{J}{4k_B T}\right) + 4S_k S_{k+1} \sinh\left(\frac{J}{4k_B T}\right) \right] \quad (3.177)$$

$$= \frac{\cosh(J/4k_B T)^N}{Z} \sum_{S_1, \dots, S_N} S_i \prod_{k=1}^N \left[1 + 4S_k S_{k+1} \tanh\left(\frac{J}{4k_B T}\right) \right] = 0 \quad (3.178)$$

porque ningún grafo es conectado.

$$\langle S_i S_j \rangle = \frac{\cosh(J/4k_B T)^N}{Z} \sum_{S_1, \dots, S_N} S_i S_j \prod_{k=1}^N \left(1 + 4S_k S_{k+1} \tanh\left(\frac{J}{4k_B T}\right) \right) \quad (3.179)$$

A los grafos previos, se agrega una linea adicional entre i y j . El único grafo que contribuye es

En este grafo, cada S_i aparece 2 veces, por lo tanto no desaparece en la suma



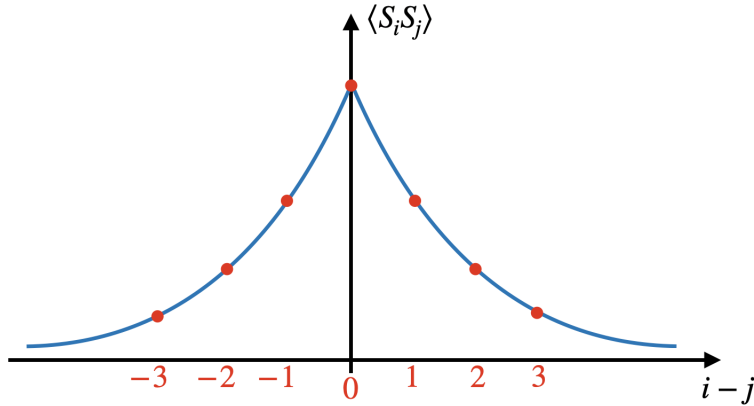
lo que implica

$$\langle S_i S_j \rangle = \frac{\cosh(J/4k_B T)^N}{Z} \left[\tanh\left(\frac{J}{4k_B T}\right) \right]^{|i-j|} \sum_{S_i \dots S_N} 1 \quad (3.180)$$

$$= \frac{\cosh(J/4k_B T)^N}{Z} \left[\tanh\left(\frac{J}{4k_B T}\right) \right]^{|i-j|} 2^N \quad (3.181)$$

$$= \tanh\left(\frac{J}{4k_B T}\right)^{|i-j|} = e^{-|i-j| \left| \ln \tanh \frac{J}{4k_B T} \right|} \quad (3.182)$$

Es decir una correlación que decrece de forma exponencial.



Observamos que cuando $T \rightarrow \infty$ $\langle S_i S_j \rangle = 0$, no hay correlación y por lo tanto no hay magnetización.

En 1944, Lars Onsager hizo el cálculo en 2 dimensiones pero con $B = 0$. Hasta hoy no se ha encontrado una solución con $B \neq 0$. En 3D, no tenemos solución cuando $B = 0$ o $B \neq 0$.

Sin el cálculo exacto, podemos obtener resultados interesantes por una relación llamada dualidad de Kramers-Wannier, para $B = 0$ y $D = 2$. La función de partición a baja temperatura y la función de partición a alta temperatura son relacionadas si reemplazamos

$$e^{-\beta J/2} \longleftrightarrow \tanh\left(\frac{\beta J}{4}\right) \quad (\beta = 1/k_B T)$$

Es decir que el modelo de Ising a temperatura T es relacionada a otro modelo de Ising a temperatura \tilde{T} tal que

$$e^{-J/2k_B T} = \tanh\left(\frac{J}{4k_B \tilde{T}}\right)$$

o de forma similar

$$-e^{-J/2k_B T} + e^{J/2k_B T} = -\tanh\left(\frac{J}{4k_B \tilde{T}}\right) + \frac{1}{\tanh\left(\frac{J}{4k_B \tilde{T}}\right)}$$

$$\Leftrightarrow 2 \sinh\left(\frac{J}{2k_B T}\right) = \frac{1}{\cosh\left(\frac{J}{4k_B \tilde{T}}\right) \sinh\left(\frac{J}{4k_B \tilde{T}}\right)}$$

$$\Leftrightarrow \sinh\left(\frac{J}{2k_B T}\right) = \frac{1}{\sinh\left(\frac{J}{2k_B \tilde{T}}\right)}$$

La dualidad aparece mucho más transparente. Se puede mostrar, que hay una transición de fase a $T = T_c$ cuando $T = \tilde{T}$ es decir cuando

$$\sinh\left(\frac{J}{2k_B T_c}\right)^2 = 1$$

$$\Leftrightarrow k_B T_c = \frac{J/2}{\ln(1 + \sqrt{2})} \simeq 0.57 J$$

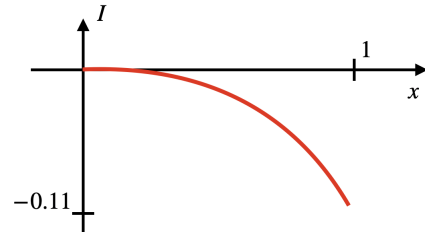
Como lo hemos dicho, Onsager a hecho el calculo exacto para $B = 0$ en $2D$ y una malla cuadrada. Encontró

$$Z = \left[2 \cosh\left(\frac{J}{2k_B T}\right) e^I\right]^N \quad (3.183)$$

con

$$I = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi d\phi \ln \frac{1 + \sqrt{1 - x^2 \sin^2 \phi}}{2}$$

$$x = 2 \frac{\sinh(J/2k_B T)}{\cosh^2(J/2k_B T)}$$



I es definido solamente para $|x| \leq 1$.

A partir de esta expresión se pueden obtener las otras cantidades como la energía media

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{NJ}{2} \tanh \frac{J}{2k_B T} - \frac{NJ}{2} \frac{\sinh^2(J/2k_B T) - 1}{\sinh(J/k_B T)} \left(\frac{2}{\pi} K(x) - 1 \right) \quad (3.184)$$

con

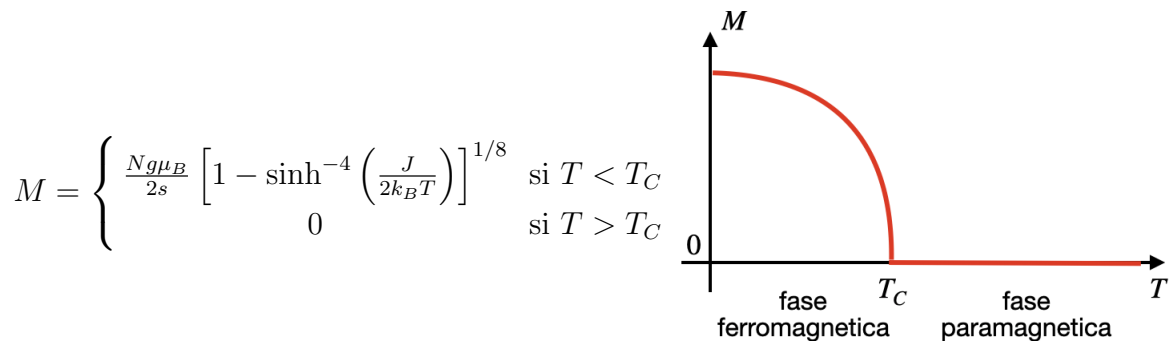
$$K(x) = \int_0^{\pi/2} d\phi \frac{1}{\sqrt{1 - x^2 \sin^2 \phi}} \quad \text{diverge para } x = 1$$

$\langle E \rangle$ es una función continua pero su derivada tiene una discontinuidad característica de una transición de fase.

Por ejemplo, la capacidad calorífica es

$$C \underset{T \rightarrow T_c}{\simeq} -\frac{NJ^2}{2k_B \pi T_c^2} \ln \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right| \quad (3.185)$$

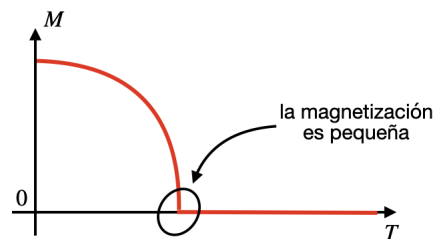
La magnetización fue calculado por Chen Ning Yang en 1952 en el caso $B = 0$



3.8.2 Transición de fase à la Landau

Para terminar esta sección, vamos a ver algunas reglas para definir una transición de fase, llamado teoría de Landau. Esta basado en la energía libre F . Primero, se debe definir un parámetro nulo en una fase y no nulo en otra fase, llamado **parámetro de orden**. En el caso de Ising es la magnetización.

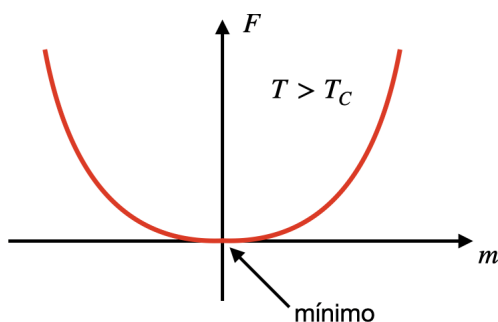
El sistema tiene una magnetización para $T < T_C$ y la pierde a alta temperatura. Para la transición de gas a líquido, podemos tomar las densidades $\rho_{\text{fase}} - \rho_{\text{gas}}$. Cuando la fase es gas, tenemos 0 y cuando es liquido es diferente de 0. Como el parámetro de orden es nulo en una fase y diferente



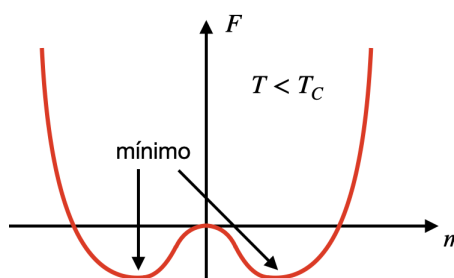
de cero, en la otra fase, podemos considerarlo como pequeño al momento de la transición de fase. Por lo tanto, la energía libre puede ser expandida en serie, en función de este parámetro, que vamos a llamar m .

$$F(T) \simeq F_0(T) + mF_1(T) + m^2F_2(T) + \dots \quad (3.186)$$

En una transición de fase de segundo orden tenemos



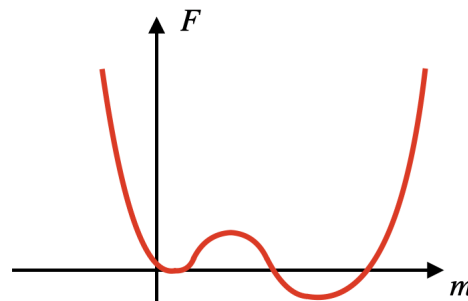
A alta temperatura, el mínimo de F se encuentra para $m = 0$ como esperado



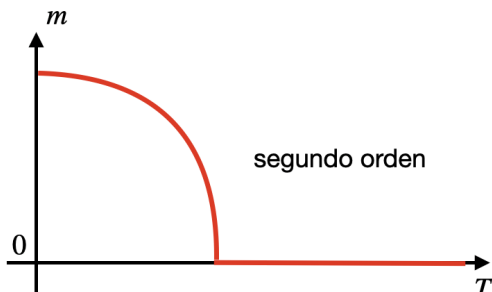
Para baja temperatura, F tiene nuevos mínimos accesible. El sistema pasa a un nuevo valor de $m \neq 0$

El sistema evoluciona de un mínimo a otro de forma continua, es decir que $\frac{dF}{dm}(T = T_c)$ es siempre nulo y $\lim_{T \rightarrow T_c} \frac{d^2F}{dm^2}$ es discontinuo.

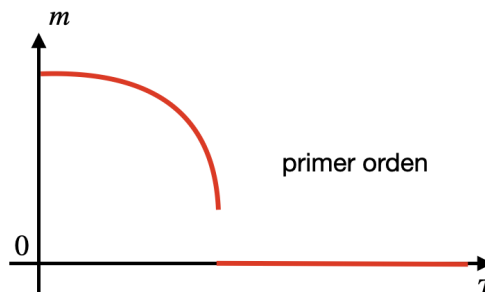
Para una transición de fase de primer orden, tenemos la misma estructura a alta temperatura pero a baja temperatura tenemos una asimetría. El nuevo mínimo no es accesible de forma continua, lo que implica una discontinuidad en la primera derivada de la energía libre.



Podemos ver estas transiciones de fase a partir del parámetro de orden.



$m(T)$ es continuo, $m'(T)$ es discontinuo



$m(T)$ es discontinuo

Para el modelo de Ising $m = -\frac{\partial F}{\partial B}$, la transición de fase es de primer orden si $F'(m)$ es discontinuo y de segundo orden si $F'(m)$ es continuo pero $F''(m)$ discontinuo.

4. Ensamble gran canónico

4.1 El ensamble gran canónico

A menudo, nos encontramos con sistemas que pueden intercambiar no solo energía sino también partículas con otro sistema mayor que actúa como reservorio. Es el caso de las reacciones químicas, o un cristal en equilibrio con su vapor, el contacto entre dos metales que pueden intercambiar electrones \dots

Como el caso canónico, el sistema que vamos a estudiar es abierto. Pero esta vez, podemos tener intercambio de energía E y de partículas N . Se llama el ensamble gran canónico. De forma similar, al caso canónico, lo vamos a estudiar de dos formas distintas.

El sistema que queremos estudiar, \mathcal{S} , está en contacto con un reservorio \mathcal{R} . La unión de los dos sistemas $\mathcal{S} \cup \mathcal{R}$ forma un sistema cerrado, por lo cual podemos usar el ensamble microcanónico.

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= E + E_{\mathcal{R}} \\ N_{\text{tot}} &= N + N_{\mathcal{R}} \end{aligned}$$

con (E, N) las cantidades de \mathcal{S} .

Como el reservorio es muy grande, asumimos que $E \ll E_{\mathcal{R}}$ y $N \ll N_{\mathcal{R}}$. Por lo tanto, los intercambios de energía y partículas entre \mathcal{S} y \mathcal{R} afectan mucho \mathcal{S} y son poco perceptible por \mathcal{R} .

Cual es la probabilidad de encontrar \mathcal{R} en un microestado de energía E_{ℓ} y número de partículas N_{ℓ} ?

Esta probabilidad es proporcional al número de microestados del reservorio compatible con estos valores, es decir $W_{\mathcal{R}}(E_{\text{tot}} - E_{\ell}, N_{\text{tot}} - N_{\ell})$.

La probabilidad se deduce, dividiendo por el número de microestados total es decir

$$\sum_{E_{\ell}, N_{\ell}} W_{\mathcal{S}}(E_{\ell}, N_{\ell}) W_{\mathcal{R}}(E_{\text{tot}} - E_{\ell}, N_{\text{tot}} - N_{\ell})$$

lo que depende solamente de E_{tot} y N_{tot} así que es una constante.

$$P_{\ell}(E_{\ell}, N_{\ell}) = A W_{\mathcal{R}}(E_{\text{tot}} - E_{\ell}, N_{\text{tot}} - N_{\ell}) \quad (4.1)$$

$$= A e^{\frac{1}{k_B} S_{\mathcal{R}}(E_{\text{tot}} - E_{\ell}, N_{\text{tot}} - N_{\ell})} \quad (4.2)$$

con $S_{\mathcal{R}}$ la entropía microcanónica de \mathcal{R} ya que es un sistema casi aislado. Como $E_{\ell} \ll E_{\text{tot}}$ y $N_{\ell} \ll N_{\text{tot}}$, tenemos

$$S_{\mathcal{R}}(E_{\text{tot}} - E_{\ell} \equiv E_{\mathcal{R}}, N_{\text{tot}} - N_{\ell} \equiv N_{\mathcal{R}}) \simeq S_{\mathcal{R}}(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) - E_{\ell} \underbrace{\frac{\partial S_{\mathcal{R}}}{\partial E_{\mathcal{R}}}}_{1/T} - N_{\ell} \underbrace{\frac{\partial S_{\mathcal{R}}}{\partial N_{\mathcal{R}}}}_{-\mu/T}$$

con T la temperatura del reservorio y μ su potencial químico

$$P_\ell = A e^{S_{\mathcal{R}}/k_B} e^{-(E_\ell - \mu N_\ell)/k_B T} \quad (4.3)$$

$$= B e^{-(E_\ell - \mu N_\ell)/k_B T} \quad (4.4)$$

con B un factor de normalización que podemos obtener a partir de $\sum_\ell P_\ell = 1$ es decir

$$B = \frac{1}{\sum_\ell e^{-(E_\ell - \mu N_\ell)/k_B T}}.$$

Definimos la función de partición gran canónico

$$\Xi = \sum_\ell e^{-(E_\ell - \mu N_\ell)/k_B T} \quad (4.5)$$

y la probabilidad de encontrarse en la energía E_ℓ y numero de partículas N_ℓ

$$P_\ell(E_\ell, N_\ell) = \frac{1}{\Xi} e^{-(E_\ell - \mu N_\ell)/k_B T} \quad (4.6)$$

De forma similar al caso canónico, definimos el potencial gran canónico

$$\Phi = -k_B T \ln \Xi \quad (4.7)$$

de lo cual podemos obtener varias cantidades termodinámicas. Por ejemplo, el promedio del numero de partículas es

$$\langle N \rangle = \sum_\ell N_\ell P_\ell = \frac{1}{\Xi} \sum_\ell N_\ell e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \quad (4.8)$$

Para calcular la energía media, observamos que

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = -\frac{1}{\Xi} \sum_\ell (E_\ell - \mu N_\ell) e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)} = -(\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle) \quad (4.9)$$

lo que implica

$$\langle E \rangle = \mu \langle N \rangle - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{1}{\beta} \left(\mu \frac{\partial}{\partial \mu} - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln \Xi \quad (4.10)$$

$$\text{o} = \Phi + \left(\beta \frac{\partial}{\partial \beta} - \mu \frac{\partial}{\partial \mu} \right) \Phi \quad (4.11)$$

La entropía es

$$S = -k_B \sum_\ell P_\ell \ln P_\ell = -k_B \sum_\ell \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)} \left[-\beta (E_\ell - \mu N_\ell) - \ln \Xi \right] \quad (4.12)$$

$$= \frac{1}{T} (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle) + k_B \frac{\ln \Xi}{\Xi} \underbrace{\sum_\ell e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)}}_{=\Xi} \quad (4.13)$$

$$= \frac{1}{T} (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - \Phi) \quad (4.14)$$

es decir

$$\Phi = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - TS \quad (4.15)$$

Por lo tanto,

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} \quad (4.16)$$

Pero sabemos que (1.14)

$$\langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle = -PV = \Phi \quad (4.17)$$

lo que implica

$$P = -\frac{\partial \Phi}{\partial V} \quad (4.18)$$

De forma similar al ensamble canónico, podemos demostrar que un sistema evoluciona hasta llegar al mínimo de Φ y este mínimo es estable si su derivada segunda es positiva.

⚠ En el límite termodinámico, es decir un sistema muy grande, N y E fluctúan muy poco. Son casi constante como en el ensamble canónico para N y el ensamble microcanónico para E y N lo que implica que los ensambles son equivalente en este límite.

De forma similar al caso canónico, hacemos una segunda derivación de la función de partición gran canónico. Partamos esta vez directamente de la formula de Gibbs.

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \quad (4.19)$$

Ocupamos la misma idea, dentro de todas las configuraciones posible, el sistema elige la configuración que maximiza la entropía. Tenemos que agregar 3 restricciones

$$\sum_i p_i = 1, \quad \sum_i p_i N_i = \langle N \rangle, \quad \sum_i p_i E_i = \langle E \rangle$$

es decir

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i - \alpha \left(\sum_i p_i - 1 \right) - \beta \left(\sum_i p_i E_i - \langle E \rangle \right) - \gamma \left(\sum_i p_i N_i - \langle N \rangle \right)$$

La variación de S con respecto a p_i nos da

$$-k_B (1 + \ln p_i) - \alpha - \beta E_i - \gamma N_i = 0 \quad (4.20)$$

lo que nos da una probabilidad

$$p_i = e^{-1-\alpha/k_B} e^{-(\beta E_i + \gamma N_i)/k_B} \quad (4.21)$$

Definiendo

$$\Xi = \sum_i e^{-(\beta E_i + \gamma N_i)/k_B} \quad (4.22)$$

tenemos

$$p_i = \frac{1}{\Xi} e^{-(\beta E_i + \gamma N_i)/k_B} \quad (4.23)$$

Lo que implica

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \quad (4.24)$$

$$= -k_B \sum_i \frac{1}{\Xi} e^{-(\beta E_i + \gamma N_i)/k_B} \left(-\frac{\beta E_i + \gamma N_i}{k_B} - \ln \Xi \right) \quad (4.25)$$

$$= \beta \langle E \rangle + \gamma \langle N \rangle + k_B \ln \Xi \quad (4.26)$$

Podemos deducir las constantes β, γ de la misma forma que en el ensamble canónico, pero podemos usar la relación $\Phi = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - TS$ lo que por identificación nos da $\beta = 1/T$, $\gamma = -\mu/T$ y $\Phi = -k_B T \ln \Xi$ es decir

$$\Xi = \sum_i e^{-\frac{1}{k_B T} (E_i - \mu N_i)} \quad (4.27)$$

⚠ El potencial químico nos informa sobre el costo en energía para agregar una partícula en nuestro sistema. Las partículas se mueven del sistema con alto μ hacia bajo μ hasta llegar al equilibrio.

4.2 Partículas independientes, idénticas e indistinguibles

Consideramos un sistema tal que un microestado será caracterizado por una energía E_ℓ y un numero de partículas N_ℓ . Las partículas en este microestado tienen acceso a las energías ε_λ y cada nivel esta poblado con N_λ partículas. Por lo tanto

$$N_\ell = \sum_{(\lambda)} N_\lambda, \quad E_\ell = \sum_{(\lambda)} N_\lambda \varepsilon_\lambda \quad (4.28)$$

Cada microestado (ℓ) del sistema esta caracterizado por las configuraciones $\{N_\lambda\}$ es decir el numero de ocupación N_λ .

La gran función de partición es $\Xi = \sum_{(l)} e^{-\beta(E_l - \mu N_l)}$ es decir

$$\Xi = \sum_{\{N_\lambda\}} e^{-\beta \sum_{(\lambda)} N_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)} \quad (4.29)$$

$$= \sum_{N_1} \dots \sum_{N_\lambda} e^{-\beta N_1 (\varepsilon_1 - \mu)} e^{-\beta N_2 (\varepsilon_2 - \mu)} \dots \quad (4.30)$$

$$= \left(\sum_{N_1} e^{-\beta N_1 (\varepsilon_1 - \mu)} \right) \left(\sum_{N_2} e^{-\beta N_2 (\varepsilon_2 - \mu)} \right) \dots \quad (4.31)$$

$$= \prod_{(\lambda)} \xi_\lambda, \quad \text{con} \quad \xi_\lambda = \sum_{N_\lambda} e^{-\beta N_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)} \quad (4.32)$$

Esta función puede ser factorizada porque N_1, N_2, \dots son independientes ya que N es variable, aunque en el ensamble canónico teníamos $\sum_\lambda N_\lambda = N$ lo que implica que los N_λ no son independientes. Obtenemos

$$\Phi = -k_B T \ln \Xi = -k_B T \sum_\lambda \ln \xi_\lambda \quad (4.33)$$

y

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = k_B T \sum_{(\lambda)} \frac{\partial \ln \xi_\lambda}{\partial \mu} = \sum_{(\lambda)} \langle N_\lambda \rangle \quad (4.34)$$

con

$$\langle N_\lambda \rangle = k_B T \frac{\partial \ln \xi_\lambda}{\partial \mu} \quad (4.35)$$

el número de ocupación medio del estado (λ) . Para la energía media, sabemos que $\langle E \rangle = \mu \langle N \rangle - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$. Por lo tanto debemos calcular este último término para obtener $\langle E \rangle$.

Tenemos

$$\ln \Xi = \sum_{(\lambda)} \ln \xi_\lambda \Rightarrow \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = \sum_{(\lambda)} \frac{\partial \ln \xi_\lambda}{\partial \beta} \quad (4.36)$$

$$= \sum_{(\lambda)} \frac{-\sum_{N_\lambda} N_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu) e^{-\beta N_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)}}{\xi_\lambda} \quad (4.37)$$

$$= \sum_{(\lambda)} \frac{-\frac{1}{\beta} \sum_{N_\lambda} (\varepsilon_\lambda - \mu) \frac{\partial}{\partial \mu} e^{-\beta N_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)}}{\xi_\lambda} \quad (4.38)$$

$$= \sum_{(\lambda)} -(\varepsilon_\lambda - \mu) \langle N_\lambda \rangle \quad (4.39)$$

lo que implica

$$\langle E \rangle = \mu \langle N \rangle + \sum_{(\lambda)} \varepsilon_{\lambda} \langle N_{\lambda} \rangle - \mu \langle N \rangle \quad (4.40)$$

es decir

$$\langle E \rangle = \sum_{(\lambda)} \varepsilon_{\lambda} \langle N_{\lambda} \rangle \quad (4.41)$$

También podemos obtener

$$S = k_B \sum_{(\lambda)} \left(\ln \xi_{\lambda} + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \xi_{\lambda} \right) \quad (4.42)$$

y finalmente

$$P = k_B T \sum_{(\lambda)} \frac{\partial}{\partial V} \ln \xi_{\lambda} \quad (4.43)$$

En conclusión, lo importante es obtener ξ_{λ} de lo cual podemos obtener las otras cantidades.

Dos casos se presentan, un gas de fermiones o de bosones. Para fermiones, N_{λ} el numero de partículas por nivel energético es $N_{\lambda} = \{0, 1\}$ por el principio de exclusión de Pauli

$$\xi_{\lambda}^{(F)} = \sum_{N_{\lambda}} e^{-\beta N_{\lambda}(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} \quad (4.44)$$

con (F) un índice para fermiones. Lo que implica un numero medio de ocupación por nivel energético ε_{λ}

$$\langle N_{\lambda}^{(F)} \rangle \equiv k_B T \frac{\partial \ln \xi_{\lambda}^{(f)}}{\partial \mu} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)}} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)}} \quad (4.45)$$

llamada la distribución de Fermi.

Para bosones $N_i = \{0, 1, \dots, \infty\}$ lo que implica

$$\xi_{\lambda}^{(B)} = \sum_{N_{\lambda}=0}^{\infty} e^{-\beta N_{\lambda}(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)}} \quad (4.46)$$

con la condición $\varepsilon_{\lambda} - \mu > 0$ para tener convergencia de la serie. Necesitamos la condición $\varepsilon_{\lambda} > \mu$ para todos los niveles energéticos.

Por lo tanto, se puede pedir la condición $\mu < \varepsilon_0$ con ε_0 la energía del fundamental.

$$\langle N_\lambda^{(B)} \rangle \equiv k_B T \frac{\partial \ln \xi_\lambda^{(B)}}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} - 1} \quad (4.47)$$

llamada la distribución de Bose

⚠ En el caso de tener $\mu > \varepsilon_0$, nunca tendremos equilibrio con el reservorio.

En ambos casos $\langle N_\lambda \rangle$ nos da la ocupación media de un nivel energético, sabiendo que por efectos termales la ocupación de un nivel cambia en el tiempo.

En el límite $\langle N_\lambda \rangle \ll 1$ es difícil diferenciar entre bosones *y* fermiones, es el límite clásico. En este caso $e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}$ debe ser muy grande y

$$\langle N_\lambda^{(F)} \rangle \simeq \langle N_\lambda^{(B)} \rangle \simeq e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \quad (4.48)$$

llamada la distribución de Maxwell-Boltzmann.

Podemos recuperar el factor $N!$ en este límite. De hecho

$$\begin{aligned} \ln \xi_\lambda^{(B)} &= -\ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}) \simeq e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \quad (e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \ll 1) \\ \ln \xi_\lambda^{(F)} &= \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}) \simeq e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \end{aligned}$$

es decir $\ln \xi_\lambda^{(F)} = \ln \xi_\lambda^{(B)} = e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}$, lo que implica

$$\ln \Xi = \sum_\lambda \ln \xi_\lambda = e^{\beta\mu} \underbrace{\sum_\lambda e^{-\beta\varepsilon_\lambda}}_{=z} \quad (4.49)$$

con z la función de partición de una partícula. Obtenemos

$$\Xi = e^{ze^{\beta\mu}} \quad (4.50)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \frac{z^N}{N!} \quad (4.51)$$

con $z^N/N!$ la función de partición de Maxwell-Boltzmann.

4.3 Gas de fermiones independientes

En este capítulo, queremos estudiar un gas perfecto de fermiones. Es decir que las interacciones son despreciable. Estas partículas son descritas por la distribución de Fermi

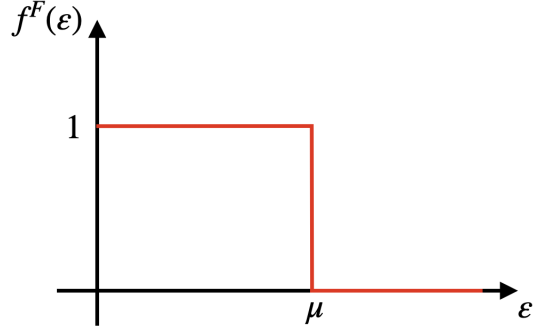
$$\langle N_\lambda^{(F)} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} + 1} \equiv f^F(\varepsilon) \quad (4.52)$$

Es el numero medio de partículas ocupando un estado individual de energía ε_λ . Podemos observar que $0 \leq f^F(\varepsilon) \leq 1$ de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli.

Cuando $T = 0$ o $\beta = \infty$, tenemos

$$e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} = \begin{cases} 0 & \text{si } \varepsilon_\lambda < \mu \\ \infty & \text{si } \varepsilon_\lambda > \mu \end{cases} \text{ lo que implica}$$

$$f^F(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \text{si } \varepsilon < \mu \\ 0 & \text{si } \varepsilon > \mu \end{cases}$$

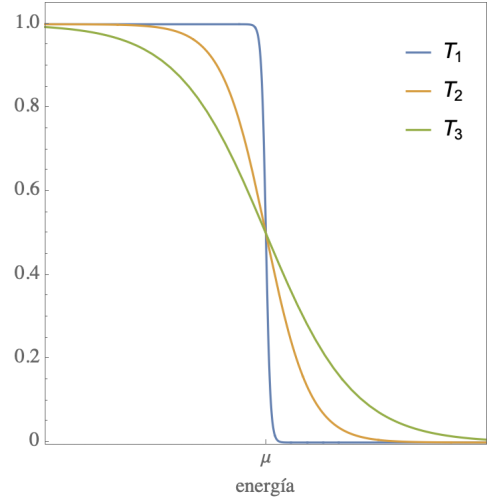


Por lo tanto, todos los niveles energéticos tal que $\varepsilon_\lambda < \mu$ son totalmente ocupados aunque todos los niveles $\varepsilon_\lambda > \mu$ son desocupados. En el caso de fermiones (no para bosones) el potencial químico a $T = 0$, se llama también la energía de Fermi $\varepsilon_F \equiv \mu(T = 0)$.

Para $T \neq 0$, los niveles de energía superior son más y más poblados ($T_1 < T_2 < T_3$). Observamos que siempre $\langle N_\lambda^{(F)} \rangle = 1/2$ cuando $\varepsilon_\lambda = \varepsilon_F$

Para calcular el numero total de partículas a temperatura T , tenemos que calcular $\langle N \rangle = \sum_{(\lambda)} \langle N_\lambda^{(F)} \rangle$ es decir una suma sobre todos los estados posible. También tenemos $\langle E \rangle = \sum_{(\lambda)} \varepsilon_\lambda \langle N_\lambda^{(F)} \rangle$

Cuando $N \rightarrow \infty$ (limite termodinámico), los niveles energéticos son tan cercano que parece continuo. Vamos a trabajar con esta aproximación. Por lo tanto, las sumas sobre los estados deben ser reemplazadas por integrales, tomando en cuenta la densidad de estados por unidad de energía: $\rho(E)$



$$N = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) f^F(\varepsilon) \quad (4.53)$$

con ε_0 la energía del fundamental, $\rho(E)$ la densidad de estados y $f^F(\varepsilon)$ el numero medio de partículas por estados. En el limite termodinámico, todos los ensambles son equivalente. Por lo tanto podemos interpretar esta ecuación en el ensamble canónico, es decir que N es fijo. Asumiendo que N es fijo, esta integral nos permite obtener el potencial químico.

En el limite termodinámico $V \rightarrow \infty$, por lo tanto $\varepsilon_0 \rightarrow 0$

⚠ De hecho, para partículas en una caja de tamaño L , $\varepsilon_0 = \frac{3\pi^2\hbar^2}{3mL^2} \rightarrow 0$ (si $L \rightarrow \infty$)

$$N = \int_0^\infty d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \quad (4.54)$$

En el capítulo 2.4, hemos calculando la densidad de estados integrado $N_{<}(\varepsilon)$ de la cual podemos obtener la densidad de estados $\rho(\varepsilon) = N'_{<}(\varepsilon)$

⚠ Para ser completo, reproducimos aquí el calculo. El numero total de estados disponible en la aproximación semi-clásica es

$$g_s \frac{1}{h^3} \int d^3x d^3p \quad (4.55)$$

con g_s la degeneración por el espín.

Queremos que este numero de estados sea igual a

$$\int \rho(E) dE \quad (4.56)$$

para interpretar $\rho(E)$ como la densidad de estados por unidad de energía. Es decir

$$g_s \frac{1}{h^3} \int d^3x d^3p = \int \rho(E) dE \quad (4.57)$$

Para partículas independientes, no relativistas, $E = \frac{p^2}{2m}$ es decir $p = \sqrt{2mE}$

$$\begin{aligned} g_s \frac{1}{h^3} \int d^3x d^3p &= g_s \frac{V}{h^3} \int d^3p = g_s \frac{V}{h^3} 4\pi \int p^2 dp = g_s \frac{V}{h^3} 4\pi (2m)^{3/2} \int E \frac{dE}{2\sqrt{E}} \\ &\equiv \int \rho(E) dE \end{aligned}$$

lo que implica

$$\rho(E) = \frac{g_s}{4\pi^2} V \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (4.58)$$

Obviamente este resultado depende de la dimensión. En 2D, tendríamos $g_s \frac{1}{h^2} \int d^2x d^2p = \dots$

Para simplificar las notaciones, usaremos

$$\rho(E) = AV\sqrt{E}, \quad \text{con } A = \frac{g_s}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

A $T = 0$, tenemos

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} \rho(E) dE = \frac{2}{3} AV \varepsilon_F^{3/2} \quad (4.59)$$

lo que implica

$$\varepsilon_F = \left(\frac{3}{2A} \frac{N}{V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g_S} \frac{N}{V} \right)^{2/3} \equiv \mu(T=0) \equiv \mu_0 \quad (4.60)$$

Como ε_F tiene la unidad de una energía, se puede escribir como

* $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} K_F^2 \leftarrow$ vector de onda de Fermi

* $\varepsilon_F = k_B T_F \leftarrow$ temperatura de Fermi

* $\varepsilon_F = \frac{1}{2} m v_F^2 \leftarrow$ velocidad de Fermi

Para la energía media, tenemos (a $T = 0$)

$$E_0 = \int_0^\infty E \rho(E) f^F(E) dE = \int_0^{\varepsilon_F} E \rho(E) dE \quad (4.61)$$

$$= \frac{2}{5} AV \varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5} N k_B T_F \quad (4.62)$$

Hay también una presión a $T = 0$

$$P = -\frac{\partial \Phi}{\partial V}, \quad \text{con} \quad \Phi = k_B T \sum_{(\lambda)} \ln \left(1 - \langle N_\lambda^{(F)} \rangle \right)$$

pero

$$\Phi = k_B T \int_0^\infty dE \rho(E) \ln \left(1 - \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \right) = -k_B T \int_0^\infty dE \rho(E) \ln \left(1 + e^{-\beta(E-\mu)} \right) \quad (4.63)$$

$$= - \int_0^\infty dE \frac{N_{<}(E)}{1 + e^{\beta(E-\mu)}}, \quad \text{con} \quad N'_{<}(E) \equiv \rho(E) \Rightarrow N_{<}(E) = \frac{2}{3} AV E^{3/2} \quad (4.64)$$

$$= -\frac{2}{3} AV \int_0^\infty \frac{E^{3/2}}{1 + e^{\beta(E-\mu)}} dE \quad (4.65)$$

es decir

$$P = \frac{2}{3} A \int_0^\infty \frac{E^{3/2}}{1 + e^{\beta(E-\mu)}} dE = \frac{2}{3} \frac{\langle E \rangle}{V} \quad (4.66)$$

Eso implica una presión a temperatura nula

$$P(T = 0) = \frac{4}{15} A \varepsilon_F^{5/2} \quad (4.67)$$

se llama la presión de degeneración. Podemos también calcular la entropía a $T = 0$ y verificar la tercera ley de la termodinámica

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}, \quad \text{con} \quad \Phi = -\frac{2}{3} AV \int_0^\infty \frac{E^{3/2}}{1 + e^{\beta(E-\mu)}} dE$$

$$\Rightarrow S = \frac{2}{3} AV k_B \beta^2 \int_0^\infty dE E^{3/2} \frac{(E - \mu) e^{\beta(E-\mu)}}{(1 + e^{\beta(E-\mu)})^2}$$

por lo tanto

$$S(T = 0) = 0 \quad \text{por el factor} \quad e^{\beta(E-\varepsilon_F)} \rightarrow 0$$

A alta temperatura los efectos cuánticos se pierden. De hecho, tenemos³

$$N = \int_0^\infty dE \rho(E) \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \simeq AV \int_0^\infty dE \sqrt{E} e^{-\beta(E-\mu)} \quad (4.68)$$

$$= AV e^{\beta\mu} \int_0^\infty dE \sqrt{E} e^{-\beta E} = AV \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}} e^{\beta\mu} \Rightarrow e^{\beta\mu} = \frac{2\beta^{3/2} N}{AV \sqrt{\pi}} \quad (4.69)$$

y

$$P = \frac{2}{3} A \int_0^\infty \frac{E^{3/2}}{1 + e^{\beta(E-\mu)}} dE \simeq \frac{2}{3} A \int_0^\infty dE E^{3/2} e^{-\beta(E-\mu)} = \frac{2}{3} A e^{\beta\mu} \frac{3\sqrt{\pi}}{4\beta^{5/2}} \quad (4.70)$$

$$= \frac{2}{3} A \frac{3\sqrt{\pi}}{4\beta^{5/2}} \frac{2\beta^{3/2} N}{AV \sqrt{\pi}} = \frac{N}{V} k_B T \quad (4.71)$$

es decir

$$PV = Nk_B T \quad (4.72)$$

Perdemos todos los efectos cuánticos a alta temperatura. Por lo tanto, vamos a continuar a baja temperatura. Hemos estudiado los efectos a $T = 0$ pero queremos obtener resultados para T pequeño. La palabra "pequeño" significa en comparación con la

³En este límite, consideramos que $e^{\beta(E-\mu)} \gg 1$ es decir para todas las energías $e^{\beta E} \gg e^{\beta\mu}$ o de forma equivalente $e^{\beta\mu} \ll 1$. Veamos de la relación $e^{\beta\mu} = \frac{2\beta^{3/2} N}{AV \sqrt{\pi}}$ que corresponde al límite de alta temperatura.

temperatura de Fermi $T \ll T_F$. Recordamos las formulas genéricas:

$$N = \int_0^\infty dE \rho(E) \frac{1}{1 + e^{\beta(E-\mu)}}, \quad \text{nos permite obtener } \mu$$

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty dE \rho(E) \frac{E}{1 + e^{\beta(E-\mu)}}$$

$$\Phi = -\frac{2}{3} \langle E \rangle \Rightarrow P = -\frac{\partial \Phi}{\partial V} \quad \text{y} \quad S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}$$

Para hacer los cálculos, usaremos una técnica de Sommerfeld. Todas las integrales son de la forma

$$\int_0^\infty dE f^F(E) G(E) \quad (4.73)$$

con $G(E)$ alguna función de la energía. A baja temperatura $f^F(E)$ pasa de $\simeq 1$ para $E < \mu$ a casi 0 para $E > \mu$. Por lo tanto no es una expresión tan fácil usar para expandirla en serie. Definiendo la integral

$$g(T, \mu) = \int_0^\infty dE f^F(E) G(E) \quad (4.74)$$

Tenemos

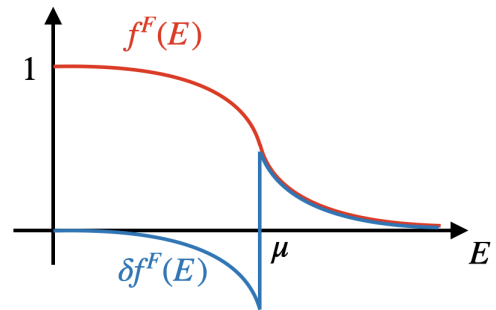
$$g(0, \mu) = \int_0^\mu dE G(E) \quad (4.75)$$

Por lo tanto

$$g(T, \mu) - g(0, \mu) = \int_0^\mu dE (f^F(E) - 1) G(E) + \int_\mu^\infty dE f^F(E) G(E)$$

$$\equiv \int_0^\infty dE \delta f(E) G(E)$$

A diferencia de $f^F(E)$, $\delta f(E)$ es casi nulo excepto para $E \sim \mu$. Además como para $E \ll \mu$, $\delta f(E) \simeq 0$ podemos extender la integral hasta $E = -\infty$. Lo que nos da



$$\begin{aligned}
g(T, \mu) - g(0, \mu) &= \int_{-\infty}^{\mu} dE (f^F(E) - 1) G(E) + \int_{\mu}^{\infty} dE f^F(E) G(E) \\
&= - \int_{-\infty}^{\mu} dE \frac{G(E)}{1 + e^{-\beta(E-\mu)}} + \int_{\mu}^{\infty} dE \frac{G(E)}{1 + e^{\beta(E-\mu)}} \\
&= - \frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^0 dx \frac{G(\mu + x/\beta)}{1 + e^{-x}} + \frac{1}{\beta} \int_0^{\infty} dx \frac{G(\mu + x/\beta)}{1 + e^x}, \quad \text{con } x = \beta(E - \mu) \\
&= k_B T \int_0^{\infty} dx \frac{1}{1 + e^x} [G(\mu + k_B T x) - G(\mu - k_B T x)]
\end{aligned}$$

Como lo hemos visto, el efecto principal viene por $E \sim \mu$ es decir $x k_B T \ll 1$

$$G(\mu \pm x k_B T) \simeq G(\mu) \pm x k_B T G'(\mu) + \frac{1}{2} (x k_B T)^2 G''(\mu) + \dots \quad (4.76)$$

lo que implica

$$g(T, \mu) - g(0, \mu) \simeq k_B T \int_0^{\infty} \frac{dx}{1 + e^x} [2x k_B T G'(\mu) + \dots] \quad (4.77)$$

$$\simeq k_B T \int_0^{\infty} \frac{dx}{1 + e^x} 2 \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(x k_B T)^{2i+1}}{(2i+1)!} G^{(2i+1)}(\mu) \quad (4.78)$$

es decir

$$g(T, \mu) = g(0, \mu) + 2 \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(k_B T)^{2i+2}}{(2i+1)!} G^{(2i+1)}(\mu) \int_0^{\infty} dx \frac{x^{2i+1}}{1 + e^x} \quad (4.79)$$

$$\simeq g(0, \mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 G'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 G'''(\mu) + \dots \quad (4.80)$$

Aplicando esta expansión para N

$$N = \int_0^{\infty} dE \rho(E) \frac{1}{1 + e^{\beta(E-\mu)}} = AV \int_0^{\infty} dE \frac{\sqrt{E}}{1 + e^{\beta(E-\mu)}} \Rightarrow G(E) = AV \sqrt{E} \quad (4.81)$$

$$\simeq N(T=0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{AV}{2\sqrt{\mu}} + \dots \quad (4.82)$$

$$\simeq \frac{2}{3} AV \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{AV}{2\sqrt{\mu}} + \dots \quad (4.83)$$

Para $T = 0$, tenemos $\mu = \left(\frac{3N}{2AV}\right)^{2/3} \equiv \mu_0$, que podemos corregir a $T \neq 0$ de la forma siguiente $\mu = \mu_0(1+x)$ con $x \ll 1$

$$N = \frac{2}{3} AV \mu_0^{3/2} (1+x)^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{AV}{2\sqrt{\mu_0}} (1+x)^{-1/2} \quad (4.84)$$

$$\simeq N \left(1 + \frac{3}{2}x\right) + \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \frac{AV}{\sqrt{\mu_0}} \left(1 - \frac{x}{2}\right) \quad (4.85)$$

lo que implica

$$x \simeq -\frac{2}{3} \frac{\pi^2}{12N} (k_B T)^2 \frac{AV}{\sqrt{\mu_0}}, \quad \text{para } T \text{ pequeño} \quad (4.86)$$

$$\simeq -\frac{2}{3} \frac{\pi^2}{12N} (k_B T)^2 \frac{3N}{2\mu_0^2} \quad (4.87)$$

$$\simeq -\frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \quad (4.88)$$

es decir

$$\mu(T) = \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right) \quad (4.89)$$

$$= k_B T_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right) \quad (4.90)$$

De forma similar, encontramos

$$E = E_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right) \quad (4.91)$$

$$S = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 AV \sqrt{\mu_F} T + \dots \quad (4.92)$$

$$P = \frac{4A}{15} (k_B T_F)^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right) \quad (4.93)$$

Lo que nos permite obtener

$$P = P(T=0) \left[1 + \frac{5\pi^2 m^2 k_B^2}{3\hbar^4} \left(\frac{g_S V}{6\pi^2 N} \right)^{4/3} T^2 + \dots \right] \quad (4.94)$$

lo que corresponde a la ecuación de estado a baja temperatura de un gas de Fermi. En conclusión, si $T < T_F$, los efectos cuánticos son importante. Se llama un gas degenerado. Aunque si $T \gg T_F$ es un gas clásico. Por lo tanto es siempre importante evaluar la temperatura de Fermi del gas.

Por ejemplo, si consideramos los electrones de conducción en un solido, pueden ser visto como un gas de electrones. Por ejemplo, el sodio (23) tiene una densidad de masa de $\simeq 0.97 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. La masa de un átomo de sodio es $23 \times 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ lo que implica que tenemos 2.5×10^{28} átomos de sodio por m^3 . Como cada átomo lleva un electrón de conducción, tenemos $\frac{N}{V} = 2.5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 N}{g_S V} \right)^{2/3} = k_B T_F, \quad \text{con } g_S = 2 \text{ y } m \equiv m_e \quad (4.95)$$

es decir

$$T_F = 36.000 \text{ K}$$

Para los metales $T_F \simeq$ algunos 10.000 K. Por lo tanto, cuando trabajamos a $T = 300 \text{ K}$, es casi como trabajar a $T = 0$.

El formalismo puede ser ocupado para algunas estrellas. Por ejemplo, las enanas blancas tienen $T \simeq 10^7 \text{ K}$. La densidad de una enana blanca $\simeq 5 \cdot 10^6 \text{ kg/m}^3$. Es un gas de átomos (carbono 12 y oxígeno 14) y electrones. El mismo cálculo nos da

$$\begin{aligned} T_F &\simeq 5 \cdot 10^4 \text{ K}, && \text{para los átomos} \\ T_F &\simeq 5 \cdot 10^9 \text{ K}, && \text{para los electrones} \end{aligned}$$

Por lo tanto, los átomos pueden ser considerado como clásico con una ecuación de estado $P = \rho_n k_B T$ ($\rho_n = N/V$ la densidad del núcleo) y los electrones que podemos casi considerar a temperatura nula (ya que $T/T_F \ll 1$) con presión $P = P(T = 0) = \frac{2}{5} \rho_e k_B T_F$ (ρ_e : densidad de los electrones, $\rho_e = Z \rho_n$).

En realidad, la velocidad de los electrones es muy grande, es decir que debemos tomar en cuenta los efectos relativistas. Es decir que no tenemos $E = p^2/2m$ pero $\sqrt{m_e^2 c^4 + p^2 c^2} - m_e c^2$

En resumen

$$\begin{aligned} T_F &\simeq \text{algunos } 10^7 \text{ K}, && \text{para una enana blanca} \\ T_F &\simeq \text{algunos } 10^9 \text{ K}, && \text{para una estrella de neutrones} \end{aligned}$$

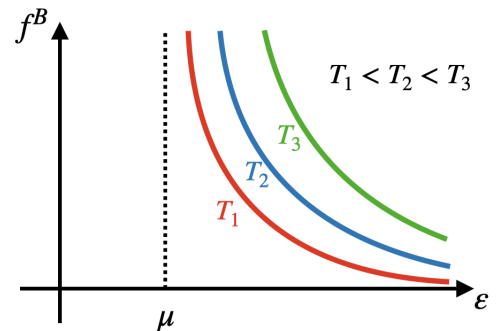
4.4 Gas de bosones independientes

Queremos estudiar un gas perfecto de bosones. En este caso

$$\langle N_\lambda^{(B)} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} - 1} \equiv f^B(\varepsilon) \quad (4.96)$$

Como $\langle N_\lambda^{(B)} \rangle$ tiene que ser positivo, tenemos que imponer $\mu < \varepsilon_\lambda$. Por lo tanto $\mu < \varepsilon_0$, con ε_0 la energía del fundamental. Tenemos siempre una divergencia para $\varepsilon = \mu$.

Como no hay principio de exclusión de Pauli para bosones, $\langle N_\lambda^{(B)} \rangle$ no tiene límite. Podemos tener todas las partículas disponible en un nivel energético.



De la misma manera que el caso de fermiones, trabajamos en el limite termodinámico, es decir que todos los ensamble son equivalente. Por lo tanto, podemos considerar N como fijo.

$$N = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \quad (4.97)$$

lo que nos permite obtener μ , aproximaremos $\varepsilon_0 \simeq 0$. Pero a diferencia del caso fermionico, no existe siempre una solución. De hecho,

$$N = AV \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon$$

$$(x = \beta\varepsilon) = AV\beta^{-3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^x/\varphi - 1} dx, \quad \text{con } \varphi = e^{\beta\mu}$$

pero como $\mu < \varepsilon_0 = 0$, tenemos $0 \leq \varphi < 1$, la ecuación siguiente no tiene siempre una solución

$$I(\varphi) \equiv \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^x/\varphi - 1} dx = \frac{N\beta^{3/2}}{AV}$$

Como $I(\varphi)$ tiene un máximo

$$\frac{N\beta^{3/2}}{AV} \leq 2,315 \quad (4.98)$$

de lo cual podemos definir la temperatura de Bose

$$T \geq \frac{1}{k_B} \left(\frac{N}{2.315AV} \right)^{2/3} \equiv T_B \quad (4.99)$$

Por lo tanto, si $T \geq T_B$, podemos calcular μ en función de (N, V, T) lo que nos permite obtener la energía media, la entropía, presión... Pero para $T < T_B$, es extraño porque no tenemos soluciones. El problema viene de alguna hipótesis. La principal es de reemplazar sumas por integrales

$$\langle N \rangle = \sum_{(\lambda)} \langle N_{\lambda}^{(B)} \rangle \longrightarrow \int_0^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \langle N_{\lambda}^{(B)} \rangle \quad (4.100)$$

Como $\rho(E) = AV\sqrt{E}$, tenemos

$$\int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon \quad (4.101)$$

La contribución de $\varepsilon \simeq 0$ a nuestra integral es nula. Eso significa que las partículas que se encuentran en el fundamental no cuentan en esta integral y por lo tanto no cuentan para el numero de partículas total N . No es problemático en el caso de fermiones ya que solamente g_s ($g_s = 2$ para electrones) partículas se encuentran en el fundamental dentro de 10^{23} o más partículas.

Pero para bosones, a menudo que la temperatura baja, los niveles inferiores se poblan sin limite así que la integral no permite tomar en cuenta estas partículas. De hecho si regresamos a la ecuación

$$I(\varphi) = \frac{N\beta^{3/2}}{AV}, \quad \text{con } 0 \leq I(\varphi) \leq 2.315$$

Obtenemos

$$0 \leq \frac{N\beta^{3/2}}{AV} \leq 2.315 \quad \Leftrightarrow \quad 0 \leq N \leq 2.315AV (k_B T)^{3/2}$$

Es decir que $\lim_{T \rightarrow 0} N = 0!!!$ Perdemos partículas. El resultado nos indica una perdida de partículas. Es solamente que estas partículas poblan el nivel fundamental y por lo tanto no contribuyen en la integral. Para corregir este problema, agregamos a mano esta contribución

$$N = N_0 + AV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon \quad (4.102)$$

con N_0 el numero de partículas en el fundamental, es decir

$$N_0 = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \quad (\varepsilon_0 = 0) \quad (4.103)$$

Para que N_0 sea macroscópico, tenemos que imponer la condición $e^{-\beta\mu} \simeq 1$ es decir $\mu \simeq 0$. En este caso

$$N_0 \simeq \frac{1}{1 - \beta\mu - 1} \simeq -\frac{k_B T}{\mu} \Leftrightarrow \mu \simeq -\frac{k_B T}{N_0} (\simeq 0)$$

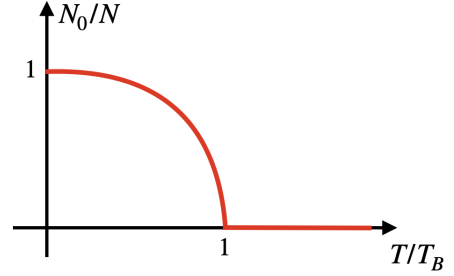
Cuando se reúnen estas condiciones es decir $\mu \simeq 0, T < T_B$ tenemos N_0 macroscópico. Se llama un condensado de Bose-Einstein. Podemos por lo tanto asumir $\mu = 0$

$$\begin{aligned} N &= N_0 + AV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon \\ (x = \beta\varepsilon) &= N_0 + AV (k_B T)^{3/2} \underbrace{\int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1}}_{=2.315} = N_0 + N \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

de lo cual obtenemos

$$N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \right], \quad \text{para } T < T_B$$

$$\simeq 0, \quad \text{para } T > T_B$$



La contribución del fundamental ($\varepsilon = 0$) a la energía total es nula, por lo tanto para $T < T_B$ (sabiendo que $\mu \simeq 0$)

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty dE E \rho(E) \frac{1}{e^{\beta E} - 1} = AV \int_0^\infty \frac{E^{3/2}}{e^{\beta E} - 1} dE \quad (4.104)$$

$$(x = \beta E) = AV (k_B T)^{5/2} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx}_{= \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \zeta(5/2) \simeq 1.784} \quad (4.105)$$

con ζ la función zeta de Riemann definida por (ver ayudantía 8)

$$\zeta(s) = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x - 1} dx \quad (4.106)$$

Obtenemos

$$\langle E \rangle \simeq (k_B T)^{5/2} 1.784 \frac{N}{2.315 (k_B T_B)^{3/2}} \quad (4.107)$$

$$\simeq 0.77 N k_B T \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \quad (4.108)$$

Para la entropía y la presión, tenemos

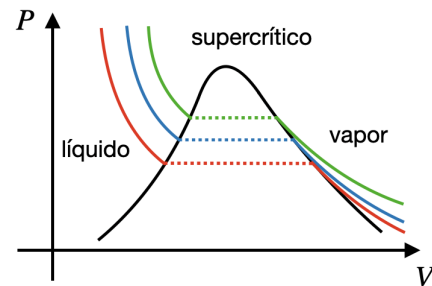
$$\Phi = -\frac{2}{3} AV \int_0^\infty \frac{E^{3/2}}{e^{\beta(E-\mu)} - 1} dE = -\frac{2}{3} \langle E \rangle \simeq -0.51 N k_B T \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2}$$

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = 1.28 N k_B \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2}$$

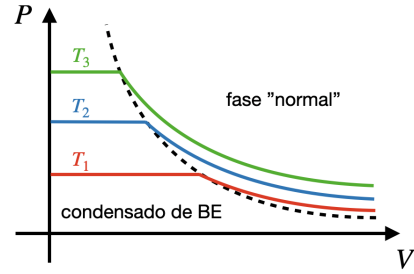
$$P = -\frac{\partial \Phi}{\partial V} = 1.19 A (k_B T)^{5/2}$$

Observamos que la presión no depende de V o N

Cuando $T = T_B$, podemos imaginar que ocurre una transición de fase. Para estudiar una transición de fase es a veces más simple cambiar de punto de vista. Por ejemplo, asumir V variable y T constante (isotermas) en el caso de agua.



El sistema tiene un aumento de presión a menudo que el volumen disminuye hasta obtener el condensado por lo cual podemos disminuir el volumen a presión constante, con un aumento de N_0



4.5 Gas de fotones

Los fotones son bosones ($S = 1$) pero su número no es conservado. Podemos tener absorción e emisión de fotones por eso debemos tener $\mu = 0$. Se puede derivar a partir del mismo argumento usado para obtener la función de partición para bosones. Usando el principio de entropía máxima para

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i - \alpha \left(\sum_i p_i - 1 \right) - \beta \left(\sum_i p_i E_i - \langle E \rangle \right) \quad (4.109)$$

donde no hemos agregado el término $\gamma (\sum_i p_i N_i - \langle N \rangle)$ ya que no hay conservación del número de fotones. Usando el principio de entropía máxima, encontramos

$$p_i = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta E_i} \quad \text{con } \Xi = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (4.110)$$

es decir $\mu = 0$ si lo comparamos a la distribución de Bose. Tenemos un número de ocupación medio por estado

$$\langle N_\lambda^{(\gamma)} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_\lambda} - 1} \quad (4.111)$$

lo que implica

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty \rho(E) \frac{E}{e^{\beta E} - 1} dE \quad (4.112)$$

Recordando que para fotones

$$E = pc = \hbar\omega, \quad \left(E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} \quad \text{con } m = 0 \right)$$

podemos obtener la densidad de estados $\rho(E)$ en la aproximación semi-clásica

$$\frac{g_s}{h^3} \int d^3x d^3p = \int \rho(E) dE$$

con $g_s = 2$ para las dos polarizaciones. Pero

$$\frac{2}{h^3} \int d^3x d^3p = \frac{8\pi V}{h^3} \int p^2 dp = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \int E^2 dE$$

lo que implica

$$\rho(E) = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} E^2 = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} E^2 \quad (4.113)$$

lo que nos permite calcular la energía media

$$\langle E \rangle = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{E^3}{e^{\beta E} - 1} dE = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \quad (4.114)$$

de lo cual podemos obtener la densidad espectral por unidad de volumen $u(\omega, T)$ tal que

$$dE = V u(\omega, T) d\omega \quad (4.115)$$

es decir la ley de Planck para el cuerpo negro

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \quad (4.116)$$

o si queremos la expresión en frecuencia ν es decir $E = h\nu$

$$\langle E \rangle = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{E^3}{e^{\beta E} - 1} dE = \frac{8\pi h V}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{h\nu / k_B T} - 1} d\nu \quad (4.117)$$

lo que nos da

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu / k_B T} - 1} \quad (4.118)$$

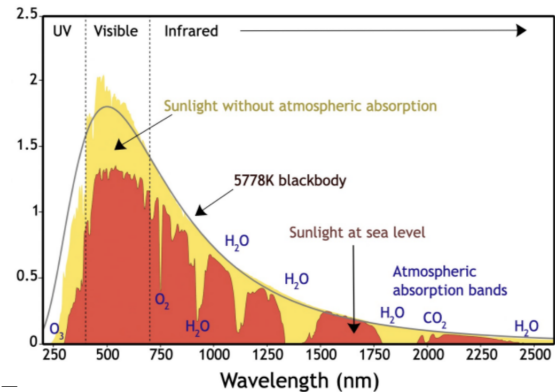
o por longitud de onda: $E = hc/\lambda$

$$\langle E \rangle = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{E^3}{e^{\beta E} - 1} dE \quad (4.119)$$

es decir

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi h c}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{k_B T \lambda}} - 1} \quad (4.120)$$

Por ejemplo, el sol tiene casi un espectro de cuerpo negro con máximo en el visible (ver la teoría de evolución)



Para un gas de fotones al equilibrio, se pueden hacer los cálculos de forma exacta a diferencia del caso genérico de bosones.

$$\langle E \rangle = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{E^3}{e^{\beta E} - 1} dE = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} (k_B T)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (4.121)$$

$$= \frac{\hbar c \pi^2}{15} V \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^4 \propto T^4 \quad (4.122)$$

lo que corresponde a la ley de Stefan-Boltzmann. Finalmente

$$\Phi = k_B T \int_0^\infty dE \rho(E) \ln(1 - e^{-\beta E}) = k_B T \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty E^2 \ln(1 - e^{-\beta E}) dE \quad (4.123)$$

usando una integración por partes, obtenemos

$$\Phi = -k_B T \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\beta E^3 / 3}{e^{\beta E} - 1} dE = -\frac{V}{3\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{E^3}{e^{\beta E} - 1} dE = -\frac{1}{3} \langle E \rangle \quad (4.124)$$

lo que nos permite obtener

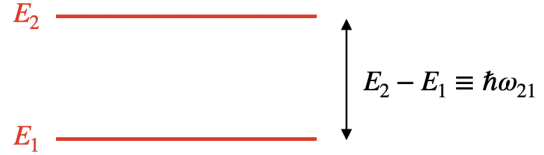
$$P = -\frac{\partial \Phi}{\partial V} = \frac{1}{3} \frac{\langle E \rangle}{V} \quad (\text{la presión de radiación}) \quad (4.125)$$

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{4}{3} \frac{\langle E \rangle}{T} \propto T^3 \quad \left(\text{por lo tanto } \lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \right) \quad (4.126)$$

4.6 El láser

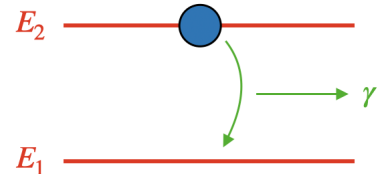
Para entender el funcionamiento del láser ("L" para light) en el visible o másér ("M" para microwave) en las microondas tenemos que introducir los coeficientes de Einstein. Aunque el funcionamiento del láser necesita al menos 3 niveles de energía, estudiaremos un sistema de 2 niveles

Cada nivel de energía puede recibir varios electrones ($2p$ recibe 6 electrones) por lo tanto llamamos g_1 y g_2 la degeneración de cada nivel de energía.



4.6.1 Emisión espontánea

Si un átomo se encuentra en el nivel E_2 , puede emitir un fotón de frecuencia ω_{21} e ir a E_1 . Esta transición se produce con una cierta probabilidad. Llamamos A_{12} la probabilidad de emisión espontánea por unidad de tiempo. Si hay $N_2(t)$ átomos en el nivel E_2 en t . En $t + dt$, dN_{21} átomos abrían pasado a E_1 . Por definición de A_{12}



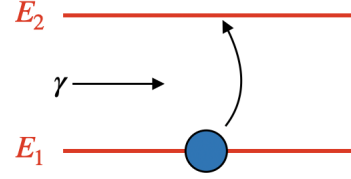
$$dN_{2 \rightarrow 1}^{(\text{esp.})} \equiv A_{12} N_2(t) dt$$

4.6.2 Absorción

Si el átomo está sometido a una radiación electromagnética cuya densidad de energía por unidad de volumen por pulsaciones entre ω y $\omega + d\omega$ es $u(\omega)d\omega$. Un átomo en E_1 , puede ser excitado hasta E_2 por absorber un fotón de la radiación, de pulsación ω_{21} . La probabilidad por unidad de tiempo depende del número de fotones disponible con esta pulsación, es decir $u(\omega_{21})$

$$dN_{1 \rightarrow 2}^{(abs.)} \equiv B_{21}u(\omega_{21})N_1(t)dt$$

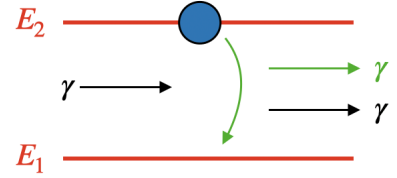
con B_{21} el coeficiente de Einstein para la absorción.



4.6.3 Emisión estimulada

La emisión espontánea está producida por una perturbación del vacío. De forma similar, una radiación puede ser la perturbación que genera la transición de E_2 a E_1

$$dN_{2 \rightarrow 1}^{(estim.)} \equiv B_{12}u(\omega_{21})N_2(t)dt$$



el coeficiente de Einstein B_{12} para la emisión estimulada.

Los coeficientes de Einstein A_{12}, B_{12}, B_{21} son constantes que dependen solamente de las características de los átomos. Por lo tanto, podemos estudiar estos coeficientes en una situación muy particular y concluir que las expresiones deducidas son generales. En particular, estudiaremos el caso de muchos átomos a la temperatura T con fotones y en el equilibrio. Los resultados podrán ser usados fuera del equilibrio ya que los coeficientes no dependen del estado termodinámico.

Como estamos en equilibrio, las poblaciones de átomos en E_1 (N_1) y en E_2 (N_2) son constantes. Por lo tanto, a cada absorción hay una emisión espontánea o estimulada.

$$dN_{1 \rightarrow 2}^{(abs.)} = dN_{2 \rightarrow 1}^{(esp.)} + dN_{2 \rightarrow 1}^{(estim.)} \quad (4.127)$$

$$\Rightarrow B_{21}u(\omega_{21})N_1 = [A_{12} + B_{12}u(\omega_{21})]N_2 \quad (4.128)$$

Además, podemos usar la distribución de Maxwell-Boltzmann, por lo tanto

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1 e^{-E_1/k_B T}}{g_2 e^{-E_2/k_B T}} = \frac{g_1}{g_2} e^{\hbar\omega_{21}/k_B T} \quad (4.129)$$

y obviamente, como hay equilibrio

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (4.130)$$

Por lo tanto, llegamos a

$$\begin{aligned}
B_{21} \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega_{21}^3}{e^{\hbar\omega_{21}/k_B T} - 1} g_1 e^{\hbar\omega_{21}/k_B T} N_2 &= \left[A_{12} + B_{12} \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega_{21}^3}{e^{\hbar\omega_{21}/k_B T} - 1} \right] N_2 \\
\Leftrightarrow (B_{21} g_1 e^{\hbar\omega_{21}/k_B T} - B_{12} g_2) \frac{\hbar\omega_{21}^3}{\pi^2 c^3} &= A_{12} g_2 (e^{\hbar\omega_{21}/k_B T} - 1) \\
\Leftrightarrow e^{\hbar\omega_{21}/k_B T} \left(B_{21} g_1 \frac{\hbar\omega_{21}^3}{\pi^2 c^3} - A_{12} g_2 \right) &+ A_{12} g_2 - B_{12} g_2 \frac{\hbar\omega_{21}^3}{\pi^2 c^3} = 0
\end{aligned}$$

Como esta ecuación debe ser válida para cualquier temperatura

$$\begin{cases} B_{21} g_1 \frac{\hbar\omega_{21}^3}{\pi^2 c^3} - A_{12} g_2 = 0 \\ A_{12} g_2 - B_{12} g_2 \frac{\hbar\omega_{21}^3}{\pi^2 c^3} = 0 \end{cases}$$

es decir

$$B_{21} g_1 = B_{12} g_2 \quad (4.131)$$

$$\frac{A_{12}}{B_{12}} = \frac{\hbar\omega_{21}^3}{\pi^2 c^3} \quad (4.132)$$

Como usualmente $g_1 \approx g_2$, tenemos $B_{21} \simeq B_{12}$. Es decir que la emisión inducida es del mismo orden que la absorción. También podemos notar que

$$\frac{dN_{2 \rightarrow 1}^{(\text{estim.})}}{dN_{2 \rightarrow 1}^{(\text{esp.})}} = \frac{B_{12} u(\omega_{21})}{A_{12}} = u(\omega_{21}) \frac{\pi^2 c^3}{\hbar\omega_{21}^3} \quad (4.133)$$

Introduciendo la longitud de onda de la transición $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{c}{\lambda}$ es decir $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$

$$\frac{dN_{2 \rightarrow 1}^{(\text{estim.})}}{dN_{2 \rightarrow 1}^{(\text{esp.})}} = u(\omega_{21}) \frac{\lambda_{21}^3}{8\pi\hbar} \quad (4.134)$$

A densidad de energía electromagnética constante, la importancia de la emisión estimulada en comparación con la emisión espontánea crece con el cubo de λ_{21} . De ahí podemos describir al láser/máser.

Con una fuente externa, se excitan los átomos hacia un nivel de energía, es el bombeo láser. Cuando reciben fotones con un ω , se desexcitan con la emisión de un fotón con las mismas características (frecuencia, dirección, fase, polarización) que los fotones incidentes

Así se produce un haz de fotones perfectamente coherente, cuya intensidad aumenta a medida que atraviesa el medio "activo" (en el que el bombeo renueva la población del estado excitado).

En este proceso, el fenómeno de emisión espontánea es un ruido, ya que reduce el número de átomos excitados y proporciona fotones emitidos al azar y sin ningún vínculo de coherencia con los del haz.

Por lo tanto, se entiende que el máser ha sido más fácil producir, ya que funciona con grandes longitud de onda y por lo tanto $dN_{2 \rightarrow 1}^{(\text{estim.})} \gg dN_{2 \rightarrow 1}^{(\text{esp.})}$

Ha sido más difícil producir un sistema a más cortas longitud de onda como en el visible, el láser y mucho mucho más difícil para el láser de rayos X .