

I. INTRODUCCIÓN

La Física Estadística propone y desarrolla una teoría microscópica de los fenómenos macroscópicos; históricamente, fue concebida como la teoría física que procura justificar el comportamiento observable de los objetos a partir de las leyes dinámicas para los átomos y moléculas, por eso el conjunto de sus contenidos generalmente se denomina Mecánica Estadística. Estos contenidos pueden agruparse bajo tres grandes títulos: Mecánica Estadística del equilibrio, Mecánica Estadística de la aproximación al equilibrio, y Mecánica Estadística de sistemas muy alejados del equilibrio. Sus aplicaciones son variadas, sumamente ricas, y se extienden a numerosas ramas de la física; en particular,

1. Procura explicar la Termodinámica, sus leyes y sus consecuencias.
2. Permite justificar la física de medios continuos: fluidos, medios deformables y las teorías que la describen, como la hidrodinámica, la elasticidad, la acústica, el estudio de fases y sus transiciones.
3. Fundamenta la física de materia condensada sólida y líquida.
4. Proporciona recursos teóricos para toda la física de sistemas de muchos cuerpos: atómica, molecular, nuclear, partículas.
5. Permite fundamentar aspectos de la cosmología y la astrofísica.

A. Objetos y comportamientos macroscópicos

Los conceptos de objeto macroscópico y de comportamiento macroscópico de uno o de una colección de objetos son relativos al fenómeno en estudio; se refieren a lo que está inscripto en nuestra percepción del espacio y el tiempo, que en física se representa mediante funciones continuas o **campos** $f(\mathbf{r}, t)$. De manera muy general, macroscópico es lo que observamos cuando prescindimos de los detalles del comportamiento de los grados de libertad individuales, que son muchos y que no se pueden aislar e investigar por separado. Esto sucede cuando el número N de grados de libertad es mucho mayor que la unidad, típicamente, $N \approx N_A$, donde $N_A = 6,02 \times 10^{23} \frac{\text{partículas}}{\text{mol}}$ es el número de Avogadro. Una estimación rápida y algo ingenua nos indica que como el radio de un átomo es de alrededor de $5\text{Å} \equiv 0,5$

nm, en un elemento de volumen de $0,1 \text{ mm} \equiv 10^5 \text{ nm}$ de lado caben, alineados, 10^5 átomos de diámetro igual a 1 nm . Esto implica 10^{15} átomos dentro de un volumen de 10^{-3} mm^3 , que de acuerdo con las ideas enunciadas más arriba, es un objeto macroscópico, a pesar que a simple vista se presenta como una mota de polvo. Por supuesto, la estimación es ingenua porque en los objetos reales los átomos no están compactados, pero el Å ofrece una excelente escala para la distancia promedio entre partículas en un cuerpo, de modo que un refinamiento de esta estimación modificará uno o dos órdenes de magnitud, dejándonos todavía en presencia de un cuerpo macroscópico

Los sistemas de N partículas con $N \gg 1$ que componen el universo de lo cotidiano se pueden investigar desde dos puntos de vista:

1. **Punto de vista macroscópico:** es el de la Termodinámica. El estado del sistema queda definido mediante el conocimiento de unas pocas **variables de estado** como la presión P , la temperatura T , la densidad n de partículas, el volumen V , la energía interna U , la entropía S , el potencial químico μ , y las relaciones entre ellas condensadas en la **ecuación de estado**. Las variables de estado pueden ser:

- extensivas: V, N, U, S , potenciales termodinámicos en general;
- intensivas: T, P, μ , densidades, intensidades de campos de fuerzas exteriores.

Al referirnos a cuerpos macroscópicos. consideraremos que estamos en el **límite termodinámico**; ésta es una situación en la que $N \gg 1$ y $V \gg V_{\text{atómico}}$, pero existe y es finito el límite $\lim_{N,V \rightarrow \infty} \frac{N}{V} = n$, así como todas las densidades de magnitudes extensivas como la energía por partícula $\frac{U}{N}$, o la entropía por unidad de volumen $\frac{S}{V}$ a título de ejemplo.

2. **Punto de vista microscópico:** es el de la mecánica clásica. El estado del sistema queda definido por el conocimiento de **todas** sus coordenadas y **todos** sus impulsos, reunidos en el **punto fase o microestado** $x = (q, p)$. Volveremos sobre esta descripción en el próximo capítulo.

B. Revisión de nociones de Termodinámica

Las Leyes de la Termodinámica son cuatro, aunque la denominada Tercera Ley, si bien es de origen fenomenológico, puede ser demostrada, o referida a un postulado que se establecerá más adelante. Esto no sucede con las tres primeras, cuyo efecto en la física es la introducción de al menos un concepto y al menos una magnitud medible.

Repasaremos brevemente los contenidos de las cuatro leyes:

1. La Ley Cero establece la existencia del equilibrio térmico e introduce la temperatura como la variable de estado que comparten los cuerpos en tal equilibrio. Permite definir temperaturas termométricas y termómetros.
2. La Primera Ley establece la conservación de la energía de los cuerpos macroscópicos incorporando el calor como forma de energía.
3. La Segunda Ley establece la imposibilidad de ciertos procesos cíclicos e introduce **dos** variables termodinámicas; una intensiva, la temperatura absoluta, y una extensiva, la entropía, que cuantifica el costo de la imposibilidad.
4. La Tercera Ley establece que a $T = 0$ la entropía es una constante universal que puede tomarse como cero. Como se verá en el Cap. 2, ésta es una consecuencia de los postulados de la Mecánica Estadística, que asignan una expresión microscópica a la entropía.

Algunos comentarios de interés acerca de las leyes son los siguientes.

1. Con respecto a la Primera Ley: si se toma como ejemplo representativo un gas ideal de partículas idénticas en una caja de volumen V , en presencia de campos externos, diríamos que la energía de una partícula con masa m , carga q y momento dipolar magnético μ se describe microscópicamente por una expresión del tipo

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} - \mu \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) - q \phi_{\text{Coulomb}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

donde apreciamos que los **parámetros externos o campos de fuerzas** electro-magnético $\Phi_{\text{Coulomb}}(\mathbf{r}), \mathbf{B}(\mathbf{r})$, o de otro origen –por lo general mecánico– $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, determinan el espectro. Si agrupamos a las partículas en celdas caracterizadas por una

energía promedio ε_i , asignando n_i partículas a cada celda, la energía total se podrá expresar como

$$E = \sum_i n_i(\varepsilon_i) \varepsilon_i \quad (1.2)$$

Observemos que tenemos dos maneras de modificar la energía:

- (a) Variando los parámetros. En ese caso, cambian todos los valores de las energías de las celdas en $\delta\varepsilon_i$ y la energía sufre un cambio

$$\begin{aligned} \delta E &= \sum_i \left(n_i \delta\varepsilon_i + \varepsilon_i \frac{\partial n_i}{\partial \varepsilon_i} \delta\varepsilon_i \right) \\ &= \sum_i \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_i} \delta\varepsilon_i \end{aligned} \quad (1.3)$$

Éste es el **trabajo** δW .

- (b) Variando las poblaciones mediante contacto con una fuente térmica o termostato. La energía cambia según

$$\delta E = \sum_i \delta n_i \varepsilon_i \quad (1.4)$$

sin que se modifique el espectro. Éste es el **calor** δQ .

2. Con relación a la Segunda Ley: ésta no prohíbe alcanzar el cero absoluto, lo que prohíbe es salir de él. Porque $\delta Q = T dS = 0$ no permite que el sistema absorba calor **a través de procesos infinitesimales o finitos reversibles**. Sólo una transformación que involucrara la transferencia de una cantidad infinita de entropía podría excitarlo térmicamente.
3. Con relación a la Tercera Ley: la entropía de cualquier estado E de cualquier sistema es **única**, ya que para $\Delta S = S[T(E)] - S[T = 0]$ se puede tomar como referencia $S[T = 0] = 0$. Esto es lo que prohíbe alcanzar el cero absoluto **por medio de un número finito de transformaciones sobre caminos reversibles**. En efecto, para una temperatura $T(E)$ próxima al cero absoluto el valor de la entropía se obtiene integrando sobre cualquier camino reversible

$$S[T(E)] = \int_0^{T(E)} C(T) \frac{dT}{T} \approx \frac{C(\bar{T})}{\bar{T}} T(E) \approx C[T(E)] \quad (1.5)$$

ya que \bar{T} es un promedio en el intervalo y del mismo orden que $T(E)$ que es muy pequeña. Por lo tanto el calor específico de cualquier sustancia tiende a cero en el cero

absoluto; esto significa que no podemos enfriar hasta el cero absoluto en un número finito de pasos, porque a menor temperatura alcanzada, menor será la cantidad de calor que podremos extraer en el paso siguiente.

C. Tipos de sistemas macroscópicos

Para su empleo futuro en el desarrollo de la Mecánica Estadística, caracterizaremos a los sistemas indicando cuál es su interacción con el ambiente. Esto se aclara estableciendo los tipos de **paredes** o **interfaces** que separan a un sistema del reservorio o baño térmico en el que se encuentra inmerso. Una interfaz es una superficie matemática ideal, estrictamente bidimensional; por supuesto, las paredes físicas tienen un espesor, pero si el sistema es macroscópico este espesor es generalmente despreciable frente a las dimensiones lineales del sistema que encierran. Clasificaremos las interfaces como:

1. Diatérmicas o adiabáticas, según que permitan o no permitan el intercambio de calor TdS .
2. Flexibles o rígidas, según que permitan o no permitan variaciones dV de volumen.
3. Permeables o impermeables, según que permitan o no permitan intercambio dN de partículas.

Esto nos permite a su vez clasificar los sistemas en:

1. Aislados: cuando las paredes son adiabáticas, rígidas e impermeables. Estos objetos no pueden intercambiar ninguna de sus propiedades extensivas con el ambiente, de modo que tienen entropía, volumen y cantidad de partículas constante. Si el concepto de rigidez se amplía para significar blindaje contra cualquier campo externo, entonces la energía también es constante.

Luego, si no hay otros campos de fuerzas estos sistemas tienen una ecuación de estado del tipo $F(U, N, V, S) = cte$.

2. En equilibrio térmico; cuando las paredes son diatérmicas con cualquier combinación de los otros atributos. Son los más frecuentes debido a la mayor facilidad de producirlos para fines experimentales, y constituyen todos los objetos de la vida cotidiana.

D. Tipos de equilibrio

La Termodinámica nos enseña además que el equilibrio térmico de los sistemas aislados corresponde al máximo de la entropía. Como veremos en el desarrollo del curso, éste será el criterio para basar la descripción microscópica de los estados de equilibrio de los sistemas macroscópicos.

Pero en la vida real, los sistemas aislados no existen, como no existen los sistemas ideales. Los sistemas aislados son un artefacto abstracto que simplifica la construcción de teorías aproximadas en muchos casos, pero a la hora de construir una teoría realista para el comportamiento macroscópico, es preciso contemplar esa pérdida o ruptura de aislación. El camino a recorrer está abierto por la propia Termodinámica, que ofrece un conjunto de alternativas para seleccionar las variables de estado (VdE) más adecuadas para la condición del sistema en estudio. Para un sistema aislado, la unión de la Primera y la Segunda Ley da la **ecuación de estado en forma diferencial**

$$dU(S, V, N) = TdS - PdV + \mu dN \quad (1.6)$$

Si hay otras VdE o parámetros externos, pueden dar contribuciones como $-\mathbf{M} \cdot d\mathbf{B} - qd\phi_{\text{Coulomb}} + \sigma dA - JdL$, donde como ilustración se incorporó el trabajo (positivo) de variación del área A siendo σ la **tensión superficial**, y el trabajo (negativo) de variación de la longitud L siendo J la **tensión lineal**. La forma diferencial (1.6) nos indica que la función de estado U depende de las VdE S, V, N .

Si el sistema está en equilibrio térmico, la temperatura es una variable de estado que comparte con el reservorio. Para incorporarla a la descripción, el recurso es la **transformación de Legendre** que consiste en representar $TdS = d(TS) - SdT$, de donde

$$d(U - TS) = -SdT - PdV + \mu dN \equiv dA \quad (1.7)$$

De esta manera hemos introducido el **potencial termodinámico** o **energía libre de Helmholtz** $A(T, V, N) = U - TS$, es decir, hemos **liberado a la entropía** de la responsabilidad de representar el estado, y hemos transferido esa responsabilidad a la temperatura T .

El juego está descubierto y construiremos los potenciales termodinámicos relevantes para las aplicaciones más sencillas de la Mecánica Estadística de la manera siguiente:

$$\text{Entalpía } H \quad d(U + PV) = TdS + VdP + \mu dN \equiv dH(S, P, N) \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned} \text{Entalpía libre de Gibbs } G \quad d(U + PV - TS) &= -SdT + VdP + \mu dN \\ &= dG(T, P, N) \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$\text{Gran potencial } \Omega \quad d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \equiv d\Omega(T, V, \mu) \quad (1.10)$$

No podemos continuar, ya que la función que podríamos construir aplicando las tres Transformaciones de Legendre es idénticamente nulo. Para demostrarlo tenemos que refrescar el **teorema de las funciones homogéneas** (TFH). Comencemos recordando que una función de una o varias variables $f(\mathbf{x})$ es **homogénea** de grado γ cuando para todo λ real

$$f(\lambda\mathbf{x}) = \lambda^\gamma f(\mathbf{x}) \quad (1.11)$$

El Teorema de Euler de las funciones homogéneas da la derivada con respecto a λ , a saber

$$\frac{\partial f(\lambda\mathbf{x})}{\partial \lambda} = \sum_i \frac{\partial f(y_i)}{\partial y_i} x_i \equiv \gamma \lambda^{\gamma-1} f(\mathbf{x}) \quad (1.12)$$

y, si se toma $\lambda = 1$, obtenemos el TFH

$$f(\mathbf{x}) = \gamma \nabla f \cdot \mathbf{x} \quad (1.13)$$

Evidentemente, si $\gamma = 1$, $f(\mathbf{x})$ es una función lineal en cada una de sus variables.

En un sistema aislado, la energía, que es una función de estado extensiva, depende de variables extensivas únicamente. La relación (1.6) da

$$dU(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda dU \quad (1.14)$$

y muestra que U es homogénea de primer grado en sus variables, luego en un sistema macroscópico,

$$U(S, V, N) = TS - PV + \mu N \quad (1.15)$$

lo que nos da una colección de identidades:

$$A(T, V, N) = U - TS = -PV + \mu N \quad (1.16)$$

$$H(S, V, N) = U + PV = TS + \mu N \quad (1.17)$$

$$G(T, P, N) = U + PV - TS = \mu N \quad (1.18)$$

$$\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N = -PV \quad (1.19)$$

$$\psi(T, P, \mu) = U - TS + PV - \mu N = 0 \quad (1.20)$$

La última expresión es la **relación de Gibbs–Duhem**, que indica la imposibilidad de contar con un potencial termodinámico no trivial que dependa únicamente de variables intensivas.

Es conveniente notar que todos los potenciales termodinámicos son **funciones de estado**, por lo tanto sus diferenciales son **diferenciales exactas**, de la forma

$$d\Phi(\mathbf{X}) = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{X} \quad (1.21)$$

donde \mathbf{X} es el conjunto de VdE y $\mathbf{F} = \nabla\Phi$ la **fuerza generalizada**, **fuerza termodinámica** o conjunto de variables **térmicamente conjugadas** a las de estado. Las componentes de la fuerza generalizada constituyen las **relaciones de Maxwell**, tales como $T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N}$, $P = - \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_{T,N}$. La condición de integrabilidad –igualdad de derivadas cruzadas– da lugar a las **relaciones de Helmholtz**, por ejemplo $- \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_V = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_N$.

E. El Teorema del Trabajo Máximo

Consideremos un sistema en equilibrio térmico con el resto del Universo. Nos preguntamos por el máximo trabajo que podemos extraer de ese sistema en un proceso no necesariamente reversible. Como el conjunto Sistema + Universo está aislado, en cualquier transformación debe ocurrir

$$\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_0 \geq 0 \quad (1.22)$$

$$\Delta U_{total} = \Delta U + \Delta U_0 = 0 \quad (1.23)$$

$$\Delta V_{total} = \Delta V + \Delta V_0 = 0 \quad (1.24)$$

$$\Delta N_{total} = \Delta N + \Delta N_0 = 0 \quad (1.25)$$

donde las variables con subíndice 0 corresponden al Universo. En cualquier proceso del cual se extrae trabajo del sistema, la variación de energía **del Universo** –que incluye al receptor del trabajo– será

$$\Delta U_0 = T_0 \Delta S_0 - P_0 \Delta V_0 + \mu_0 \Delta N_0 + |\Delta W| \quad (1.26)$$

y entonces el sistema experimenta

$$-\Delta U \geq -T_0 \Delta S + P_0 \Delta V - \mu_0 \Delta N + |\Delta W| \quad (1.27)$$

de modo que

$$|\Delta W| \leq -\Delta U + T_0 \Delta S - P_0 \Delta V + \mu_0 \Delta N \quad (1.28)$$

Hemos encontrado una cota superior para el trabajo extraíble –el trabajo máximo– que tiene la estructura de un potencial termodinámico. No es ninguno de los que conocemos, ya que no hemos especificado condiciones de coexistencia o de equilibrio. Supongamos ahora que el equilibrio es térmico, esto es, $T = T_0$, y especifiquemos más condiciones:

1. Equilibrio térmico, isocórico y con número de partículas fijo (paredes diatérmicas, rígidas e impermeables: $\Delta V = \Delta N = 0$). Entonces

$$|\Delta W| \leq -\Delta U + T\Delta S \equiv -\Delta A(T, V, N) \quad (1.29)$$

2. Equilibrio térmico, isobárico y con número de partículas fijo (paredes diatérmicas, flexibles e impermeables: $P = P_0$ y $\Delta N = 0$). Entonces

$$|\Delta W| \leq -\Delta U + T\Delta S - P\Delta V \equiv -\Delta G(T, P, N) \quad (1.30)$$

3. Equilibrio térmico, isocórico y químico (paredes diatérmicas, rígidas y permeables: $\Delta V = 0$, $\mu = \mu_0$). Entonces

$$|\Delta W| \leq -\Delta U + T\Delta S + \mu\Delta N \equiv -\Delta\Omega(T, V, \mu) \quad (1.31)$$

Nuestra conclusión es que el máximo trabajo que se puede extraer de un sistema en equilibrio con un termostato es igual a la disminución del potencial termodinámico que tiene las variables de estado de ese equilibrio. Éste es el **Teorema del Trabajo Máximo**. La principal consecuencia es, entonces, que en cualquier proceso en el cual **no** se extrae trabajo, el potencial termodinámico característico **no puede aumentar**. Luego, ese equilibrio corresponde al mínimo de su potencial; la condición $\Delta\Phi \leq 0$ es la traducción, para sistemas no aislados, del corolario (1.22) de la Segunda Ley de la Termodinámica, $\Delta S \geq 0$.

Este resultado será una herramienta poderosa para construir la Mecánica Estadística del equilibrio.

II. DESCRIPCIÓN MICROSCÓPICA DE LOS MACROESTADOS.

Un estado macroscópico M es lo que queda definido por un conjunto VdE más una relación EdE o ecuación de estado de la forma $F(VdE) = 0$. Las variables constitutivas pueden ser campos, es decir funciones continuas del espacio tiempo $B(\mathbf{r}, t)$, tales como campos de densidades, velocidades o temperaturas de un fluido, o campos de fuerzas exteriores. En general, estos campos satisfacen ecuaciones integrodiferenciales y/o en derivadas parciales, como la de ondas, las ecuaciones hidrodinámicas o las ecuaciones de Maxwell.

Un estado microscópico μ es lo que queda definido cuando se indican **todas** las coordenadas y **todos** los impulsos de las partículas: si $\mathbf{x}_i = (\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ es el **punto fase** o **microestado** de la partícula i , perteneciente al **espacio de fases** Γ de una partícula, que es un espacio real de 6 dimensiones, una representación posible del microestado es mediante el conjunto o "nube" de puntos \mathbf{x}_i , $i = 1, \dots, N$ en Γ , Otra forma –la que elige la Mecánica Estadística– es unir N espacios idénticos para constituir el espacio de fases de $6N$ dimensiones del sistema total:

$$\Gamma_N = \bigcup_{i=1}^N \Gamma(i) \quad (2.1)$$

El microestado queda entonces representado por el punto fase x que se puede describir ordenando las $6N$ variables de distintas maneras

$$x = (q, p) \equiv (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \equiv (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \quad (2.2)$$

o simplemente como $x = (1, 2, \dots, N)$ donde el índice i representa las 6 variables en fase x_i . Por simplicidad, en esta descripción consideramos que las partículas son puntuales de modo que sus 6 grados de libertad son traslacionales, pero el formalismo puede extenderse fácilmente al caso de partículas con grados de libertad internos.

Más adelante analizaremos qué sucede a la luz de la evolución dinámica del punto fase de acuerdo con las reglas de la Mecánica Clásica (ecuaciones de Hamilton). Por el momento, necesitamos notar que existe un conjunto de **funciones en fase** o **funciones dinámicas** $b(x, t)$ que corresponden a distintas propiedades de las partículas individuales y del sistema en su conjunto. La función dinámica más importante es, precisamente, el generador de la evolución temporal o Hamiltoniano del sistema,

$$H(x, t) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + V_{ext}(\mathbf{q}_i, t) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N V_{int}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)$$

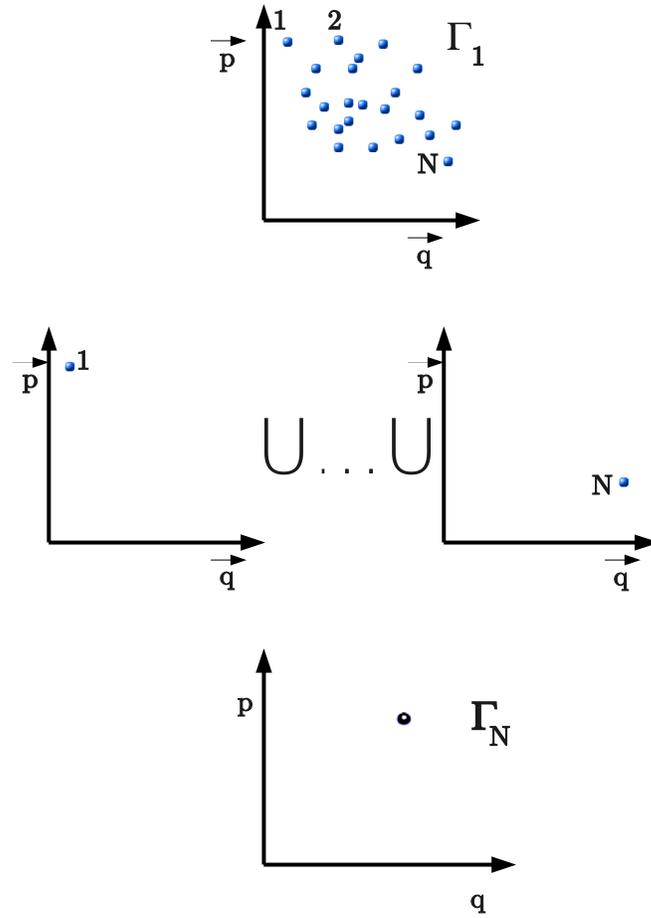


FIG. 1:

$$= \sum_{i=1}^N h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N V_{ij} \quad (2.3)$$

Es también útil e interesante establecer la distinción entre \mathbf{r} , vector posición en el espacio físico observable, y \mathbf{q} , la coordenada individual en el espacio de fases. Nosotros, los observadores, miramos la posición \mathbf{r} en el espacio físico, y si bien sabemos que \mathbf{q}_i existe para todo i , esta coordenada existe sólo en nuestra cabeza y sólo cobra vida cuando la vemos, es decir cuando para algún i , la partícula pasa por nuestro punto de observación y se igualan \mathbf{q}_i y \mathbf{r} . Un ejemplo conveniente es la **función densidad de partículas** que se define como

$$n(q, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{r}) \quad (2.4)$$

y que satisface

$$\int d^3r n(q, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N 1 = N \quad (2.5)$$

Las funciones dinámicas y los microestados no son observables en el mundo real, son construcciones abstractas destinadas a facilitar la conexión ente ambos mundos. Para comenzar a establecer la descripción microscópica del macroestado, la primera cuestión a reconocer es que la correspondencia no es uno a uno, ya que hay muchos posibles μ 's para cada M. Parra fijar ideas hay que examinar casos sencillos de la vida cotidiana: un gas caracterizado por (P, V, T) , donde cada M es un punto sobre una isoterma en el espacio termodinámico (P, V) ; un flujo de agua en una cañería; el chorro de la canilla, el flujo de aire frío-calor de un split; un vaso de agua; una cacerola con sopa sobre la hornalla. Es fácil advertir que cada M es compatible con una extraordinaria variedad de μ 's que corresponden a distintas distribuciones de coordenadas e impulsos de las N partículas; asimismo, resulta evidente que este número aumenta con N.

La Mecánica Estadística reúne estas nociones intuitivas y las formaliza para comenzar a construir el **modelo observacional**. Para ello se establece el

Postulado Básico de la Mecánica Estadística (PBME): Todo estado macroscópico de un sistema de muchos grados de libertad se describe por un **conjunto estadístico (CE)**

$$CE = \{x \in \Gamma_N \text{ compatibles con los vínculos y parámetros externos}\} \quad (2.6)$$

con las siguientes propiedades:

1. El CE se caracteriza por una **función de distribución** real $F(x)$ que cumple

- (a) $F(x) \geq 0 \quad \forall x \in \Gamma_N$;

- (b) $F(x)$ es simétrica ante intercambio de dos índices cualesquiera,
 $F(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = F(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$;

- (c) $\int_{\Gamma_N} F(x) dx = 1$.

2. Los observables macroscópicos son **promedios estadísticos de funciones dinámicas** pesadas con la distribución del CE:

$$B(\mathbf{r}, t) \equiv \langle b(\mathbf{r}, x, t) \rangle = \int_{\Gamma_N} dx F(x) b(\mathbf{r}, x, t) \quad (2.7)$$

Una primera consecuencia es que $F(x)$ es una **densidad de probabilidad**, pues la segunda parte del postulado nos muestra que $dP(x) = F(x) dx$ es la **probabilidad diferencial** de encontrar al sistema en un recinto diferencial dx alrededor de un microestado x en el CE.

Notar que el PBME asegura la **existencia de la distribución**, pero no indica cómo obtenerla. El desafío de la Mecánica Estadística ahora es, aplicar sensatamente el postulado adaptándolo a cada situación y fabricarse la mejor $F(x)$ en base a argumentos físicos. Notar asimismo que el PBME no hace referencia a estados de equilibrio; se trata de una afirmación relativa a la conexión entre estados M y μ , cualquiera sea la situación en el mundo real.

El caso testigo es la relación entre el Hamiltoniano microscópico y la energía total del sistema. El postulado nos permite asociar

$$U \equiv \langle H \rangle = \int_{\Gamma_N} dx F(x) H(x, t) \quad (2.8)$$

y el ejemplo resulta ilustrativo para hacer notar que el conocimiento de F completa es innecesario en la mayoría de casos de interés físico. Pues, dada la expresión (2.3), la simetría de $F(x)$ nos permite renombrar sus variables de modo que en cada una de las sumas, todos los términos que difieren entre sí en el índice i , o en el par ij , dan el mismo valor de la integral. Luego podemos escribir

$$\begin{aligned} U &= \int_{\Gamma_N} dx_1 \dots dx_N \left[\sum_{i=1}^N h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N V_{ij} \right] F(x) \\ &= N \int_{\Gamma_N} dx_1 \dots dx_N h(1) F(x) + \frac{N(N-1)}{2} \int_{\Gamma_N} dx_1 \dots dx_N V_{12} F(x) \\ &= \int dx_1 h(x_1) f_1(x_1) + \int dx_1 dx_2 f_2(x_1, x_2) V(x_1, x_2) \end{aligned} \quad (2.9)$$

donde hemos introducido las **funciones de distribución reducidas** de una y de dos partículas mediante el trámite de suprimir variables microscópicas irrelevantes:

$$f_1(x_1) = N \int_{\Gamma_N} dx_2 \dots dx_N F(x) \quad (2.10)$$

$$f_2(x_1, x_2) = N(N-1) \int_{\Gamma_N} dx_3 \dots dx_N F(x) \quad (2.11)$$

Más adelante generalizaremos esta construcción, lo que nos resultará sumamente útil a la hora de estudiar la evolución dinámica de los sistemas macroscópicos. Por ahora, tendremos en cuenta la expresión (2.9) para resolver problemas que involucran sistemas ideales en equilibrio.

Otro ejemplo importante es el de la densidad espacial de partículas, $n(\mathbf{r}) = \lim_{\Delta N, \Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta N(\mathbf{r})}{\Delta V}$. El postulado nos permite establecer la siguiente cadena

$$\begin{aligned}
 n(\mathbf{r}) &= \int_{\Gamma_N} dx n(q, \mathbf{r}) F(x) \\
 &= \sum_{i=1}^N \int_{\Gamma_N} dx \delta(\mathbf{q}_i, \mathbf{r}) F(x) \\
 &= \int d^3 p_1 f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1)
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

A. Sistemas aislados en equilibrio

Un sistema aislado no interactúa, luego no lo podemos ver: para verlo, hay que iluminarlo –con luz visible o con cualquier radiación capaz de formar imagen–, permitir que interactúe con la radiación, y esperar la devolución para que podamos reconstruir la imagen. En suma, hay que romper su aislación. Entonces, un sistema aislado es totalmente ideal; sólo podemos saber de su existencia porque su creador nos lo contó, después de haberlo construido.

Lo que podemos afirmar es que si está aislado, son constantes su energía, cantidad de partículas, volumen y entropía, la cual debe ser la máxima compatible con los vínculos antedichos. Estas VdE están ligadas por una EdE de la forma $f(U, N, V, S) = 0$. Supongamos que el creador fue suficientemente amistoso para hacernos saber, además, los valores de tres de estas variables. Con estos datos tenemos que armarnos una función de distribución.

La vía de escape es el sentido común, que en distintas disciplinas o ramas del conocimiento adopta distintos títulos y formas pero que siempre remite a una **elección imparcial** o no prejuiciada, que consiste en admitir nuestra ignorancia y asumir humildemente que, si no puedo conocer cómo son y cómo se reparten los microestados, lo más prudente es postular que son **equiprobables**.

Además, tenemos una caracterización no ambigua del CE, que se llamará **Conjunto microcanónico** (μC). Pues como la energía tiene que conservarse, todos los microestados tienen que tener idéntico valor E del Hamiltoniano. La relación matemática

$$H(x) = E \tag{2.13}$$

define una **hipersuperficie** en Γ_N , conocida como la hipersuperficie de energía, que alberga todos los microestados. El sentido común sugiere una densidad de probabilidad constante

sobre la superficie de energía, y la Mecánica Estadística del Equilibrio formaliza esta intuición mediante un nuevo postulado:

Postulado Básico de la Mecánica Estadística del Equilibrio o **postulado de equiprobabilidad**: Todos los microestados de un sistema aislado compatibles con los valores de energía, número de partículas y volumen se encuentran sobre la hipersuperficie de energía y son equiprobables.

El valor de la probabilidad surge de la condición de normalización de la densidad:

$$\int_{H(x)=E} dx F_{\mu C}(x) = 1 \quad (2.14)$$

con $F_{\mu C} = cte$, de modo que

$$F_{\mu C} = \frac{1}{Z_{\mu C}} \quad (2.15)$$

donde hemos introducido la **medida de la hipersuperficie de energía, volumen en fase** o **función de partición microcanónica**

$$Z_{\mu C} = \int_{H(x)=E} dx \quad (2.16)$$

Hasta ahora la descripción tiene un fuerte contenido matemático. No debemos en ningún momento, perder de vista el contenido físico y la meta, que es reproducir lo observado en el mundo macroscópico. En la práctica, esto significa adquirir la capacidad de reproducir EdE's de sistemas reales, luego nos está faltando alguna clave para establecer la conexión entre los mundos μ y M .

Para ayudarnos, examinemos algunas propiedades de la función de partición microcanónica:

1. En el caso de dos sistemas no interactuantes, es fácil advertir que el espacio de fases total es simplemente el producto

$$\Gamma(1 + 2) = \Gamma(1)\Gamma(2) \quad (2.17)$$

luego

$$Z_{\mu C}(1 + 2) = Z_{\mu C}(1)Z_{\mu C}(2) \quad (2.18)$$

de modo que **el logaritmo de la función de partición microcanónica es aditivo**.

Esto sugiere la posibilidad de asociar a $\ln Z_{\mu C}$ una magnitud física extensiva.

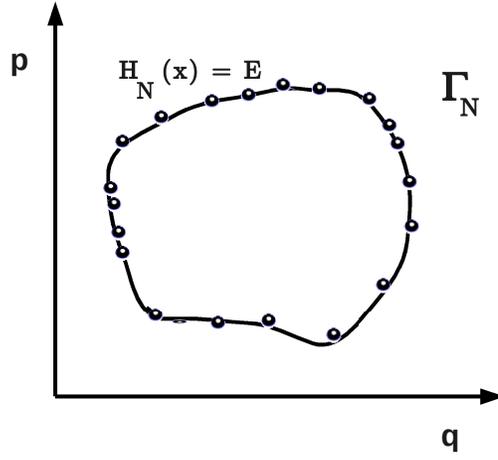


FIG. 2:

2. En la situación anterior, como la energía total debe conservarse se puede poner

$$Z_{\mu C}(E_1 + E_2 = E) = Z_{\mu C}(E_1)Z_{\mu C}(E - E_1) \quad (2.19)$$

El estado de equilibrio tiene que corresponder a una situación estacionaria en la cual la función de partición total se mantiene constante ante flujos de energía, partículas o volumen entre las partes. Esto significa por ejemplo que si la energía del subsistema 1 varía, debe ser

$$\frac{\partial \ln Z_{\mu C}(E)}{\partial E_1} = 0 \equiv \frac{\partial \ln Z_{\mu C}(E_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln Z_{\mu C}(E_2)}{\partial E_2} \quad (2.20)$$

lo que indica que los dos subsistemas **comparten la VdE que caracteriza el equilibrio térmico**. El mismo argumento aplicado a variaciones del número de partículas

N_1 o del volumen V_1 conduce a que los subsistemas comparten las variables de equilibrio químico o isobárico. En este punto notamos que la función de estado termodinámica que tiene por derivadas a $\frac{1}{T}$, $\frac{\mu}{T}$ y $-\frac{P}{T}$ es la entropía.

3. Finalmente, si pensamos en la posibilidad de que se desarrollen procesos irreversibles en el interior de un sistema aislado, éstos son inevitablemente del tipo de los que cambian el espacio de fases para agrandarlo, sea por incorporar grados de libertad, sea por incorporar microestados. Por ejemplo, ciertas reacciones químicas, o la desintegración radiactiva, hacen aparecer más variables en fase, lo que conduce a que $Z_{\mu C}$, y por lo tanto su logaritmo, **aumenta ante procesos irreversibles**.

Estas observaciones no demuestran ningún teorema, pero sugieren una relación entre ambos mundos mediada por un agente termodinámico. El avance genial fue propuesto por Gibbs en la forma del

Postulado fundante de la Mecánica Estadística del Equilibrio: La conexión entre M y μ es

$$S = \tilde{k} \ln Z_{\mu C} \quad (2.21)$$

donde k es una constante que da las unidades y que por ahora no se puede asociar con ninguna constante física conocida.

Para verificar la viabilidad de esta hipótesis –porque de eso se trata, de una **hipótesis de trabajo en forma de postulado**, que será válida hasta que se demuestre lo contrario– acudimos al gas ideal sin campos externos. Por tratarse de un sistema de N partículas no interactuantes, su Hamiltoniano es puramente cinético

$$H(x) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (2.22)$$

de modo que la superficie de energía es un hipercilindro constituido por una esfera de radio $R = \sqrt{2mE}$ en el espacio de impulsos, unida a un hiperrectángulo de volumen V^N en el espacio de coordenadas. Por lo tanto,

$$Z_{\mu C} = V^N \int_{\sum_{i=1}^N p_i^2 = R^2} d^{3N} p \quad (2.23)$$

Sin pasar por el detalle del cálculo, que se presenta más adelante, podemos hacer importantes estimaciones cuantitativas. La integral representa el valor de una hipersuperficie en $3N$

dimensiones, que "va como" $R^{3N-1} \sim E^{3N/2}$. La última igualdad expresa el hecho de que $N \gg 1$. Así, nuestra estimación es

$$S = \tilde{k} \ln Z_{\mu C} \approx N \ln(VE^{3/2}) \quad (2.24)$$

que tiene las derivadas

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3N\tilde{k}}{2E} \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{N\tilde{k}}{V} \quad (2.26)$$

Recordando la diferencial exacta termodinámica

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV + \frac{\mu}{T} dN \quad (2.27)$$

advertimos que (2.25) nos permite asociar

$$\frac{1}{T} = \frac{3N\tilde{k}}{2E} \quad (2.28)$$

es decir

$$E = \frac{3N\tilde{k}T}{2} \quad (2.29)$$

y (2.26) da

$$\frac{P}{T} = \frac{N\tilde{k}}{V} \quad (2.30)$$

o sea

$$PV = N\tilde{k}T \quad (2.31)$$

Hemos reconstruido formalmente las dos formas de la EdE del gas ideal. Recordemos que la EdE histórica del gas ideal se presenta como $PV = n_m RT$, donde n_m es el número de moles y $R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ es la constante empírica de los gases. Como el número de moléculas en n_m moles es $N = \frac{n_m}{N_A}$, la ecuación (2.31) se obtiene de la histórica con la relación que define la **constante de Boltzmann** $k = \frac{dsR}{N_A} = 1,38062 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$. Por lo tanto, para que valga el enlace cuantitativo, \tilde{k} debe ser la constante de Boltzmann.

Para su empleo futuro al comparar escalas, establecemos la siguiente relación entre energías. A temperatura ambiente, que convencionalmente se toma como $T = 300K$, kT es una energía cuyo valor es $\approx 0,025 \text{ eV}$. La conversión exacta es $1\text{eV} = 11.604,5K$, y como regla para estimaciones, se considera $1\text{eV} \approx 10^4 K$.

B. Algunas consideraciones de orden de magnitud

Tal como ha sido definida, la función de partición microcanónica está, desde el punto de vista matemático, asociada a la medida de la hipersuperficie. Para futuras aplicaciones en las que resultará útil y conveniente estudiar el límite clásico de sistemas cuánticos, y por razones de prolijidad matemática que no modifican los resultados físicos, resulta conveniente escribir integrales sin dimensiones, introduciendo para ello una **unidad de acción** h para normalizar cada uno de los productos de pares conjugados $dq dp$. Entonces escribiremos los objetos matemáticos, como la medida de la hipersuperficie, en la forma

$$\Sigma(E, V, N) = \int_{H(x)=E} \frac{dx}{h^{3N}} \quad (2.32)$$

El ejemplo del gas ideal, donde esta medida "va como" la energía elevada a un número $\frac{3N}{2} - 1 \gg 1$, sugiere que a la hora de tomar logaritmos y derivar, no vamos a encontrar diferencias si calculamos en cambio la medida del volumen:

$$\Omega(E, V, N) = \int_{H(x) \leq E} \frac{dx}{h^{3N}} \quad (2.33)$$

ya que este último "va como" el radio, es decir la raíz cuadrada de la energía, elevado a la $3N$.

La restricción del conjunto microcanónico se puede suavizar, permitiendo reconocer la inexistencia de los sistemas aislados y admitiendo sistemas que interactúan muy débilmente con el entorno, de modo que sus microestados pueden caer en una banda estrecha. Con esta flexibilidad, el conjunto microcanónico se define como

$$\mu C = \{x \in \Gamma_N, E \leq H(x) \leq E + \Delta \text{ con } \Delta \ll E\} \quad (2.34)$$

y se lo denomina **conjunto de la cáscara de energía**. En este caso, la función de partición se expresará como

$$\begin{aligned} Z_{\mu C} &= \int_{E \leq H(x) \leq E + \Delta} \frac{dx}{h^{3N}} \\ &= \Omega(E + \Delta, V, N) - \Omega(E, V, N) \\ &= \omega(E, V, N) \Delta \end{aligned} \quad (2.35)$$

donde hemos introducido la **densidad de estados**

$$\omega(E, V, N) = \frac{\partial \Omega}{\partial E} \quad (2.36)$$

o volumen microcanónico correspondiente a una unidad de energía para el sistema con N y V . Queda claro en el ejemplo del gas ideal, en base a los simples argumentos geométricos, que la dependencia funcional con la energía es $\Omega \sim E^{3N/2}$, mientras que tanto Σ como ω son de orden $E^{3N/2-1}$. La diferencia no se transmitirá a ninguna EdE calculada que se pueda comparar con datos medidos, de modo que se recurre a lo más simple, que normalmente es calcular Ω .

C. Cálculo riguroso del volumen microcanónico del gas ideal en D dimensiones

El problema formal es calcular el volumen de una hipersfera definida por $\sum_{i=1}^D x_i^2 = R^2$ y *a priori* podemos afirmar que el volumen será de la forma

$$V_D = A_D R^D \quad (2.37)$$

con A_D un factor de origen angular, del cual conocemos los casos particulares $A_1 = 2$, $A_2 = \pi$ y $A_3 = 4\pi/3$. El truco consiste en calcular la integral en todo el espacio

$$I(\lambda) = \int dV_D e^{-\lambda \sum_{i=1}^N x_i^2} \quad (2.38)$$

donde λ es un parámetro real, de dos maneras: en coordenadas cartesianas y en coordenadas esféricas generalizadas. En cartesianas tenemos $dV_D = d^D x$, luego

$$\begin{aligned} I(\lambda) &= \left[\int dx_1 e^{-\lambda x_1^2} \right]^D \\ &= \left(\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \right)^D \end{aligned} \quad (2.39)$$

En esféricas, diferenciando (2.37) y con el cambio de variables $y = \lambda R^2$, se puede escribir

$$\begin{aligned} I(\lambda) &= D A_D \int_0^\infty dR R^{D-1} e^{-\lambda R^2} \\ &= D A_D \int_0^\infty \frac{dy}{2(\lambda y)^{1/2}} e^{-y} \left(\frac{y}{\lambda} \right)^{\frac{D-1}{2}} \\ &= \frac{D A_D}{2 \lambda^{D/2}} \int_0^\infty dy y^{\frac{D}{2}-1} e^{-y} \\ &= \frac{D A_D}{2 \lambda^{D/2}} \Gamma\left(\frac{D}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.40)$$

donde $\Gamma(z)$ es la función Gamma. Algunas de sus propiedades útiles son

- $\Gamma(z) = (z - 1)\Gamma(z - 1)$
- $\Gamma(n) = n!$
- $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$
- $\Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$
- $\Gamma(5/2) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$

Comparando (2.39) y (2.40), encontramos

$$A_D = \frac{2\pi^{\frac{D}{2}}}{D\Gamma(\frac{D}{2})} \quad (2.41)$$

Podemos verificar fácilmente el resultado (2.41) en los casos conocidos $D = 1, 2$ y 3 . Para $D = 3N$, que es el caso del gas ideal, tendremos

$$A_{3N} = \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{3N\Gamma(\frac{3N}{2})} \quad (2.42)$$

Entonces, el volumen en fase sin dimensiones para un gas ideal es

$$\begin{aligned} \Omega &= \left(\frac{V}{h^3}\right)^N A_{3N} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \\ &= \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{2(2m\pi E)^{\frac{3N}{2}}}{3N\Gamma(\frac{3N}{2})} \end{aligned} \quad (2.43)$$

y la densidad de estados es

$$\omega(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2m\pi)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2} - 1}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} \quad (2.44)$$

En particular, para la partícula libre ($N = 1$), se tiene la **densidad de estados monoparticular** $g(\varepsilon)$

$$g(\varepsilon) = 4\pi \frac{V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \varepsilon^{1/2} \quad (2.45)$$

D. Descripción microscópica de los macroestados de sistemas cuánticos

Es muy sencillo establecer una correspondencia uno a uno entre los conceptos vertidos para sistemas clásicos y los que deben describirse desde el punto de vista microscópico empleando el formalismo cuántico. En general, ésta será la situación a muy bajas temperaturas y/o muy altas densidades, cuando, como se verá más adelante, las partículas ya no pueden considerarse puntuales y el estado de cada una de ellas debe describirse en términos de una densidad de probabilidad. El formalismo que estableceremos se aplicará a cualquier sistema que posea grados de libertad con espectro discreto. La idea general es que el espacio de fases ya no proporciona una buena descripción de las partículas, porque la relación de incerteza prohíbe la determinación simultánea de coordenadas e impulsos canónicamente conjugados; en cambio, de acuerdo con los postulados de la Mecánica Cuántica, el estado microscópico queda determinado por un **vector de estado** $|\Psi\rangle$ perteneciente a un **espacio de Hilbert** \mathcal{H}_N para N partículas. Ese vector de estado es el equivalente del punto fase de los sistemas clásicos. Mientras el segundo tiene como componentes a la totalidad de coordenadas e impulsos de las partículas, el primero tiene por "coordenadas" a las amplitudes c_α de la expansión en una base de estados $|\alpha\rangle$, es decir,

$$|\Psi_k\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha}^k |\alpha\rangle \quad (2.46)$$

Recordemos que el valor medio en el k -ésimo estado de un **operador** \hat{b} que representa un observable, de acuerdo con los postulados de la Mecánica Cuántica, se calcula como

$$\begin{aligned} \langle b \rangle_k &= \langle \hat{b} \rangle \\ &= \langle \Psi_k | \hat{b} | \Psi_k \rangle \\ &= \sum_{\alpha, \beta} (c_{\alpha}^k)^* c_{\beta}^k \langle \alpha | \hat{b} | \beta \rangle \\ &= \sum_{\alpha, \beta} (c_{\alpha}^k)^* c_{\beta}^k b_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (2.47)$$

donde hemos introducido el elemento de matriz del operador \hat{b} entre los estados de base denotados por α y β

$$b_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{b} | \beta \rangle \quad (2.48)$$

Como valen las consideraciones anteriores acerca de la multiplicidad de microestados compatibles con cada macroestado, el PBME adopta la forma siguiente:

Postulado Básico de la Mecánica Estadística Cuántica: Todo estado macroscópico de un sistema cuántico de muchos grados de libertad se describe por un **conjunto estadístico** (CE)

$$CE = \{|\Psi_k\rangle \in \mathcal{H}_N \text{ compatibles con los vínculos y parámetros externos}\} \quad (2.49)$$

con las siguientes propiedades:

1. El CE se caracteriza por una **distribución de probabilidades** real ρ_k que cumple
 - (a) $\rho_k \geq 0 \quad \forall |\Psi_k\rangle \in \mathcal{H}_N$;
 - (b) ρ_k es simétrica ante intercambio de dos índices cualesquiera;
 - (c) $\sum_k \rho_k = 1$.
2. Los observables macroscópicos son **promedios estadísticos de valores medios de observables en los estados del CE** pesados con la distribución ρ_k :

$$B \equiv \langle b \rangle = \sum_{k \in CE} \rho_k \langle b \rangle_k \quad (2.50)$$

Esta última expresión se puede reescribir de la siguiente manera: usando (2.47)

$$B \equiv \langle b \rangle = \sum_k \rho_k \sum_{\alpha, \beta} (c_\alpha^k)^* c_\beta^k b_{\alpha\beta} \quad (2.51)$$

y definiendo el **operador densidad** $\hat{\rho}$ como aquél cuyos elementos de matriz son

$$\rho_{\beta\alpha} \equiv \langle \beta | \hat{\rho} | \alpha \rangle = \sum_{\alpha, \beta} (c_\alpha^k)^* c_\beta^k \quad (2.52)$$

vemos que el valor medio observable es

$$B \equiv \langle b \rangle = \sum_{\alpha, \beta} \rho_{\beta\alpha} b_{\alpha\beta} \quad (2.53)$$

que es la traza de un producto de matrices, es decir

$$B = Tr \left(\hat{\rho} \hat{b} \right) \quad (2.54)$$

La equivalencia entre las descripciones clásica (C) y cuántica (Q) de los sistemas macroscópicos se puede resumir en la siguiente tabla.

CONCEPTO	CASO (C)	CASO (Q)
Microestado	Punto fase $x = (q, p) \in \Gamma_N$	Vector de estado $ \Psi_k\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha}^k \alpha\rangle \in \mathcal{H}_N$
Observable microscópico	Función dinámica $b(x; \mathbf{r}, t)$	Valor medio cuántico $\langle b \rangle_k = \langle \Psi_k \hat{b} \Psi_k \rangle$
PBME	Distribución estadística $F(x) \in \mathbb{R}$	Operador densidad $\rho_k = \langle \Psi_k \hat{\rho} \Psi_k \rangle$
Valor medio estadístico	$B(\mathbf{r}, t) = \int_{\Gamma_N} dx F(x) b(x, \mathbf{r}, t)$	$B = Tr(\hat{\rho} \hat{b})$
PBMEE	$F_{\mu C} = \frac{1}{Z_{\mu C}}$ $Z_{\mu C} = \int_{x/H(x)=E} dx$	$\rho_{\mu C} = \frac{\hat{I}}{Z_{\mu C}}$ $Z_{\mu C} = \sum_{ \Psi_k\rangle/E_k=E} 1$

TABLE I: I. Equivalencias C–Q

III. CONJUNTOS ESTADÍSTICOS PARA SISTEMAS NO AISLADOS EN EQUILIBRIO TÉRMICO

En el caso de los sistemas aislados, la posibilidad de relacionar las descripciones M y μ se basó en haber encontrado una magnitud de origen μ que exhibe algunas características de la entropía termodinámica. Ese reconocimiento se formaliza en el Postulado que define la entropía microcanónica. En esta línea, recordamos que la Termodinámica nos da un criterio de equilibrio para sistemas no aislados: en efecto, el Teorema del Trabajo Máximo tiene por corolario que en tal situación, existe una función de estado de la forma

$$\Phi = U - TS + \Phi' \quad (3.1)$$

EQUILIBRIO	Potencial termodinámico	b_ν	B_ν extensivo	λ_ν intensivo
Isotérmico	$A = U - TS$	$H(x)$	U	β
Isotérmico– Isobárico	$G = U - TS + PV$	$H(x)$ V	U $\langle V \rangle$	β βP
Isotérmico– Químico	$\Omega = U - TS - \mu N$	$H(x)$ N	U $\langle N \rangle$	β $\alpha = -\beta$

TABLE II: Potenciales adimensionales

–donde Φ' es 0, PV o $-\mu N$ para los casos de equilibrio térmico enumerados anteriormente– que es mínimo. Para suprimir dimensiones, utilizando la unidad de energía térmica $\beta = kT$, pasamos a la cantidad

$$\beta\Phi = \beta U - \frac{S}{k} + \beta\Phi' \quad (3.2)$$

Como $\beta\Phi'$ – que puede adquirir más términos si el sistema admite otras variables de estado extensivas, como masas, momentos magnéticos o eléctricos en presencia de los campos respectivos, superficie total o longitud total– el potencial termodinámico adimensional siempre es de la forma

$$\beta\Phi = -\frac{S}{k} + \sum_\nu \lambda_\nu B_\nu \equiv -\frac{S}{k} + \sum_\nu \lambda_\nu \int_{\Gamma_N} dx F(x) b_\nu \quad (3.3)$$

de acuerdo con los detalles resumidos en la Tabla 2.

Entonces advertimos que la cantidad (3.3) es una **funcional de la distribución** que podríamos minimizar respecto de $F(x)$ para obtener su máximo en el espacio de todas las distribuciones.

El problema es la entropía y cómo representarla en términos de una distribución estadística. Un antecedente importante es el que proporcionó Boltzmann, quien hacia 1970

fue capaz de mostrar que la entropía de un gas diluido puede expresarse como

$$S_{gd} = -k \int d^3p f_1(\mathbf{p}) \ln f_1(\mathbf{p}) \quad (3.4)$$

Pero más adelante Poincaré (1900) y posteriormente Misra (1970) demostraron lo que hoy se conoce como

Teorema de Poincaré–Misra: No existe ninguna función dinámica $s(x)$ cuyo promedio en fase clásico (C) o promedio cuántico (Q) sea la entropía termodinámica.

Sin embargo, en el conjunto μC clásico impusimos el postulado para la entropía del sistema aislado, que resultó conveniente para describir al gas ideal. Dado que $F_{\mu C} = \frac{1}{Z_{\mu C}}$, podemos expresar

$$\begin{aligned} S_{\mu C} &= k (F_{\mu C} Z_{\mu C}) \ln Z_{\mu C} \\ &= k F_{\mu C} \int_{\mu C} dx \ln Z_{\mu C} \\ &= -k \int_{\mu C} dx F_{\mu C} \ln F_{\mu C} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Por lo tanto, observando que un sistema no aislado contiene muchas superficies de energía en fase, resulta tentador proponer

$$S = -k \int_{\Gamma_N} dx F(x) \ln F(x) \quad (3.6)$$

Éste es el **postulado de Gibbs** de la Mecánica Estadística del equilibrio. La entropía de Gibbs no contradice el teorema de Poincaré–Misra ya que $\ln F(x)$ no es una función dinámica atribuible a cada una de las partículas, sino una funcional de **todo** el estado macroscópico.

Con la representación (3.3) más el postulado de Gibbs, y recordando además que la función de distribución tiene que estar normalizada, construimos una **función de Lagrange** o **Lagrangiano** $\mathcal{L}[F]$ que contempla el vínculo de normalización por medio de un **multiplicador de Lagrange** λ_0 , como

$$\mathcal{L}[F] = \beta \Phi + \lambda_0 \left(\int_{\Gamma} dx F(x) - 1 \right) \quad (3.7)$$

$$= \int_{\gamma} dx F(x) \left[-\ln F(x) + \sum_{\nu} \lambda_{\nu} b_{\nu}(x) - \lambda_0 \right] \quad (3.8)$$

y llevamos a cabo la **variación funcional** $\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta F(x)} = 0$. Esto es

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta F(x)} = -\ln F(x) - 1 + \sum_{\nu} \lambda_{\nu} b_{\nu} + \lambda_0 \equiv 0 \quad (3.9)$$

de donde rápidamente despejamos

$$F(x) = C e^{-\sum_{\nu} \lambda_{\nu} b_{\nu}} \quad (3.10)$$

La constante de normalización $C = e^{\lambda_0 - 1}$ está dada por

$$\frac{1}{C} = \int_{\Gamma_N} dx e^{-\sum_{\nu} \lambda_{\nu} b_{\nu}} \equiv Z_{CE} \quad (3.11)$$

con lo que hemos definido la **función de partición** Z_{CE} del conjunto estadístico de nuestro sistema no aislado. La distribución estadística que minimiza el potencial termodinámico de equilibrio es

$$F : CE(x) = \frac{e^{-\sum_{\nu} \lambda_{\nu} b_{\nu}}}{Z_{CE}} \quad (3.12)$$

Esta construcción del formalismo de la Mecánica Estadística está inspirada en la moderna Teoría de la Información (TI) debida a Shannon, propuesta en la década de 1940. La equivalencia entre la TI y la Mecánica Estadística fue probada por E. T. Jaynes en dos artículos, *Physical Review* **106**, 620 (1957) y **108**, 171 (1957). En nuestra propuesta de trabajo, adoptamos el resultado (3.12) complementado por (3.11), cuya versión (Q) es

$$\hat{\rho}_{CE} = \frac{e^{-\sum_{\nu} \lambda_{\nu} \hat{b}_{\nu}}}{Z_{CE}} \quad (3.13)$$

con función de partición

$$Z_{CE} = Tr e^{-\sum_{\nu} \lambda_{\nu} \hat{b}_{\nu}} \quad (3.14)$$

A. Reconstrucción de la Termodinámica

Como veremos a continuación, la magnitud más importante en este formalismo es la **función de Massieu**

$$\psi = \ln Z \quad (3.15)$$

para cada CE. Veamos en primer lugar cómo pueden expresarse los valores medios o magnitudes extensivas observables. Siendo

$$B_{\nu} = \int_{\Gamma_N} \frac{dx}{h^{3N}} F(x) b_{\nu}(x)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{Z_{CE} h^{3N}} \int dx e^{-\sum_{\tau} \lambda_{\tau} b_{\tau}(x)} b_{\nu}(x) \\
&= \frac{1}{Z_{CE} h^{3N}} \frac{\partial \int_{\Gamma_N} dx e^{-\sum_{\tau} \lambda_{\tau} b_{\tau}(x)}}{\partial (-\lambda_{\nu})} \\
&= -\frac{1}{Z_{CE}} \frac{\partial Z_{CE}}{\partial \lambda_{\nu}} \tag{3.16}
\end{aligned}$$

obtenemos una primera regla de conexión para recuperar magnitudes medibles que es la **regla de los valores medios**:

$$\begin{aligned}
B_{\nu} &= -\frac{\partial \ln Z_{CE}}{\partial \lambda_{\nu}} \\
&= -\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_{\nu}} \tag{3.17}
\end{aligned}$$

Por otra parte: podemos reescribir el potencial termodinámico adimensionalizado retomando la función de Lagrange y suprimiendo el vínculo como

$$\begin{aligned}
\beta \Phi &= \int_{\Gamma_N} \frac{dx}{h^{3N}} F(x) \left[\left(\sum_{\nu} \lambda_{\nu} b_{\nu}(x) - \ln Z_{CE} \right) + \sum_{\nu} \lambda_{\nu} b_{\nu}(x) \right] \\
&= -\ln Z_{CE} \tag{3.18}
\end{aligned}$$

donde hemos utilizado la normalización de $F(x)$. En otras palabras, la conexión con la Termodinámica es

$$\psi \equiv -\beta \Phi \tag{3.19}$$

En la Tabla ?? presentamos los distintos conjuntos estadísticos térmicos:

Para examinar la operatoria en el marco de la teoría de conjuntos estadísticos, elegimos como ejemplo un gas ideal relativista. Esto es, las partículas tiene una relación de dispersión $\varepsilon(p) = cp$. Veamos los distintos conjuntos térmicos:

1. Conjunto canónico:

- Establecemos el Hamiltoniano:

$$H_N = \sum_{i=1}^N c p_i \tag{3.20}$$

- Planteamos la función de partición

$$Z_C(N, V, T) = \int_{\Gamma_N} \frac{dx}{h^{3N}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N c p_i} \tag{3.21}$$

EQUILIBRIO	CE	$F(x)$	Z	ψ	OBSERVABLE
Isotérmico	Canónico	$e^{-\beta H_N(x)}$	$\int_{\Gamma_N} dx e^{-\beta H_N(x)}$	$-\beta A$	$U = -\frac{\partial \psi}{\partial \beta}$
Isotérmico– Isobárico	Isotérmico– Isobárico	$e^{-\beta[H_N(x) + PV]}$	$\int dV \int_{\Gamma_N} dx e^{-\beta[H_N(x) + PV]}$	$-\beta G$	$U = -\frac{\partial \psi}{\partial \beta}$ $\langle V \rangle = -\frac{\partial \psi}{\partial(\beta P)}$
Isotérmico Químico	Gran Canónico	$e^{-\beta[H_N(x) - \mu N]}$	$\sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} dx e^{-\beta[H_N(x) - \mu N]}$	βPV	$U = -\frac{\partial \psi}{\partial \beta}$ $\langle N \rangle = -\frac{\partial \psi}{\partial(\alpha)}$

TABLE III: Conjuntos estadísticos

y advertimos que se factoriza en un producto de funciones de partición por partícula:

$$Z_C(N, V, T) = Z_1(V, T)^N \quad (3.22)$$

con

$$\begin{aligned} Z_1(V, T) &= \frac{V}{h^3} 4\pi \int_0^{\infty} dp p^2 e^{-\beta cp} \\ &= \frac{4\pi V}{(\beta h c)^3} \end{aligned} \quad (3.23)$$

- Calculamos la función de Massieu

$$\psi(N, V, T) \equiv N\psi_1(V, T) = N(\ln V - 3 \ln \beta) + \psi_0 \quad (3.24)$$

donde ψ_0 contiene todos los datos que no son termodinámicamente relevantes y no contribuyen a las derivadas.

- Derivamos para obtener los observables, en este caso

$$U = \frac{3N}{\beta} = 3NkT \quad (3.25)$$

- Recuperamos el potencial termodinámico para obtener la EdE:

$$A(N, V, T) \equiv -kT\psi = -NkT (\ln V - 3 \ln \beta) + A_0 \quad (3.26)$$

de donde

$$P \equiv -\left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_{V,T} = \frac{NkT}{V} \quad (3.27)$$

que es la **presión de radiación** $P = \frac{U}{3V}$

2. Conjunto Gran Canónico: Como ya tenemos calculada $Z_C(N, V, T)$, sólo nos falta observar que

$$Z_{GC}(\mu, V, T) = \sum_{N=1}^{\infty} e^{-\alpha N} Z_C(N, V, T) \quad (3.28)$$

En este momento es necesario imponer la **regla de buen contaje de Boltzmann** para suprimir microestados repetidos, que son aquéllos que sólo difieren en el ordenamiento de los índices de partículas en la tira (q, p) . Éstos son $N!$, de modo que la suma Gran Canónica es

$$\begin{aligned} Z_{GC}(\mu, V, T) &= \sum_{N=1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N!} \left[\frac{4\pi V}{(\beta h c)^3} \right]^N \\ &= e^{z \frac{4\pi V}{(\beta h c)^3}} \end{aligned} \quad (3.29)$$

habiendo introducido la **fugacidad** $z = e^{-\alpha} \equiv e^{\beta\mu}$. Entonces tenemos

$$\psi_{GC} = z \frac{4\pi V}{(\beta h c)^3} \equiv \beta P V \quad (3.30)$$

y comenzamos el procedimiento de derivación para obtener la EdE Gran Canónica, que tiene dos ramas

- Energía interna

$$U = 3z \frac{4\pi V}{\beta^4 (hc)^3} \equiv 3 \frac{\psi_{GC}}{\beta} \quad (3.31)$$

- Número medio de partículas

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial \psi_{GC}}{\partial z} \equiv \psi_{GC} \quad (3.32)$$

que vuelve a ser la relación (3.25). Claramente, la presión es $P = \frac{\psi_{GC}}{\beta V} \equiv \frac{\langle N \rangle kT}{V}$

3. Conjunto isotérmico–isobárico: es análogo al caso anterior; ahora tendremos que construir una función de partición de la forma

$$Z_{II}(N, P, T) = \int dV e^{-\beta PV} Z_C(N, V, T) \quad (3.33)$$

y la correspondiente función de Massieu. Como $Z_C \sim V^N$ esta integral existe y es proporcional a una función $\Gamma(N + 1)$, pero una muy útil simplificación afín a la Mecánica Estadística consiste en reconocer que el integrando es producto de una función fuertemente creciente por otra fuertemente decreciente de la variable de integración, lo que genera un pico pronunciado y angosto y sugiere la aproximación

$$Z_{II} \approx e^{-\beta PV_M} Z_C(N, V_M, T) \Delta V \quad (3.34)$$

donde se ha considerado el valor en el máximo V_M y un ancho ΔV . Con este criterio,

$$\psi_{II} \approx -\beta PV_M + N \ln V_M - 3N \ln \beta + \psi_0 \quad (3.35)$$

Comenzamos las derivaciones, en este caso

- Energía interna:

$$U = 3N kT \quad (3.36)$$

- Volumen medio:

$$\begin{aligned} \langle V \rangle &= -\frac{\partial \psi_{II}}{\partial \beta P} \\ &= V_M \end{aligned} \quad (3.37)$$

Como hemos dicho que V_M corresponde al máximo del integrando, derivando el mismo con respecto al volumen obtenemos

$$\frac{\partial (e^{-\beta PV} V^N)}{\partial V} = (-\beta P + N V) e^{-\beta PV} V^N = 0 \quad (3.38)$$

o sea, $PV = NkT$.

El cálculo riguroso de (3.33) es el siguiente: insertando (3.22) y (3.23) en (3.33), aplicando la regla de buen contaje y haciendo el cambio de variables $y = -\beta PV$, queda

$$Z_{II}(T, P, N) = \frac{1}{N!} \left[\frac{4\pi}{(\beta h c)^3 (\beta P)} \right]^N \int_0^\infty dy y^N e^{-y} \quad (3.39)$$

La integral es la **función Gamma** $\Gamma(N + 1) = N!$, de modo que podemos escribir la función de Massieu exacta como

$$\psi_{II} = -3N \ln \beta - N \ln(\beta P) + \psi_0 \quad (3.40)$$

y la recuperación de la ecuación de estado es inmediata.

B. Equivalencia de los conjuntos estadísticos

Al realizar el análisis del gas ideal relativista empleamos ciertos procedimientos que vale la pena examinar en detalle. En primer lugar, observamos que en el sistema ideal, la función de partición se factoriza –lo que implica que las funciones termodinámicas asociadas a logaritmos se suman. Esta factorización se transmite a la propia función de distribución, ya que (3.12) nos muestra que

$$F_C(x) = \frac{e^{-\beta \sum_{i=1}^N h(i)}}{Z_1(V, T)^N} \equiv \prod_{i=1}^N f_1(i) \quad (3.41)$$

con la función de distribución reducida o **factor de Boltzmann** que depende del Hamiltoniano individual $h(1)$

$$f_1(1) = \frac{e^{-\beta h(1)}}{Z_1(V, T)} \quad (3.42)$$

En segundo lugar, hemos visto que cuando se rompe la aislación del sistema permitiendo que intercambie partículas o volumen, incorporando el parámetro intensivo que caracteriza el nuevo equilibrio, la función de partición resultante contiene una suma de funciones de partición canónicas, pesadas con factores de Boltzmann del par conjugado correspondiente. En otras palabras, el espacio de fases $\Gamma_N(V, T)$ se amplía para hacer lugar a las fluctuaciones y se convierte en el **espacio de Fock**, que puede pensarse como la unión de los espacios de fases para cada valor de N o V . Es decir,

$$\Gamma_{GC}(\mu, V, T) = \bigcup_{N=0}^{\infty} \Gamma_C(N, V, T) \quad (3.43)$$

$$\Gamma_{II}(N, P, T) = \bigcup_{V=0}^{\infty} \Gamma_C(N, V, T) \quad (3.44)$$

Un detalle importante surge del examen de la distribución cuántica; el operador densidad canónico es $\hat{\rho}_c = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z_C}$, y si se elige como base del espacio de Hilbert la de autoestados de

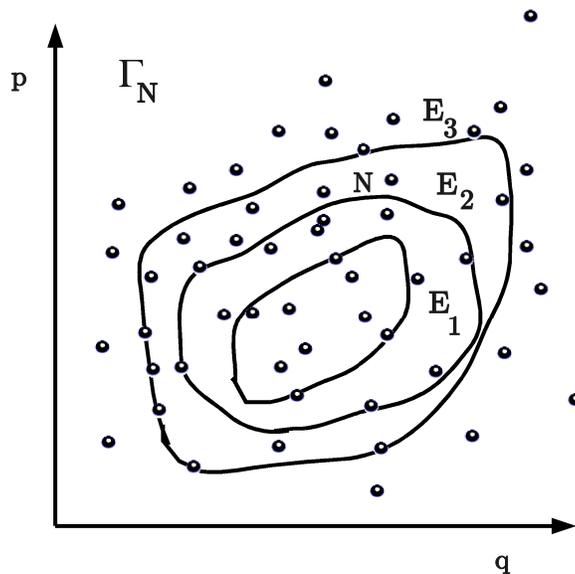


FIG. 3:

este Hamiltoniano, la función de partición puede expresarse como

$$Z_C(N, V, T) = \sum_{|\Psi_k\rangle/\hat{H}|\Psi_k\rangle=E_k|\Psi_k\rangle} e^{-\beta E_k} \quad (3.45)$$

$$y = \sum_{E_k} g(E_k) e^{-\beta E_k} \quad (3.46)$$

donde hemos introducido la **degeneración** $g(E_k)$ del nivel de energía E_k . Pero esto no es otra cosa que el número de microestados compatibles con un valor de energía para ciertos N y V , en otras palabras, la función de partición microcanónica. Así observamos el

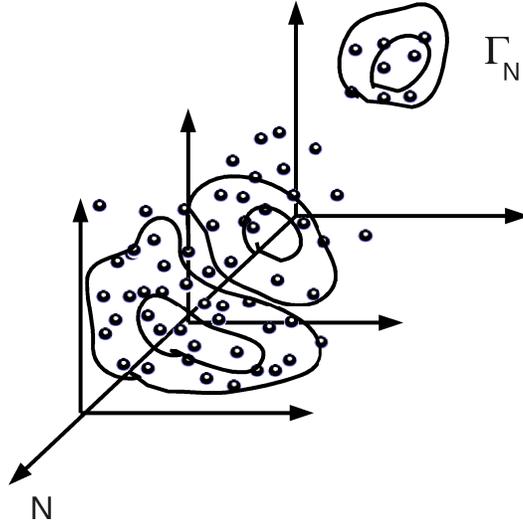


FIG. 4:

”anidamiento”

$$Z_C(N, V, T) = \sum_E e^{-\beta E} Z_{\mu C}(N, V, E) \quad (3.47)$$

$$Z_{GC}(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} \sum_E e^{-\beta E} Z_{\mu C}(N, V, E) \quad (3.48)$$

y análogamente para Z_{II} .

Otra interesante característica de la función de distribución estadística se puede extraer de (3.12) y de la relación entre función de partición, función de Massieu y potencial termodinámico, ya que en cada CE

$$F(x) = e^{-\psi - \sum_{\nu} \lambda_{\nu} b_{\nu}}$$

$$= e^{-\frac{S}{k} - \sum_{\nu} \lambda_{\nu} (b_{\nu} - B_{\nu})} \quad (3.49)$$

donde $e^{-\frac{S}{k}}$ es la función de distribución microcanónica de un sistema **aislado** con variables intensivas iguales a los promedios $(U, \langle N \rangle, \langle V \rangle)$. Los otros factores exponenciales dan cuenta de las desviaciones entre los valores microscópicos de las funciones dinámicas con los promedios observados.

Pero quizás lo más notable del estudio del gas relativista es el hecho de que se ha obtenido la **misma** EdE en los conjuntos estadísticos, aun habiendo realizado una aproximación en el caso del conjunto II. Este es un rasgo fundamental y extremadamente útil ya que nos permite seleccionar el CE para nuestro estudio particular en base a criterios de simplicidad y operatividad, y puede justificarse de forma rigurosa.

Tengamos en cuenta que cuando un sistema no aislado interactúa, si fuera posible observar propiedades b_{ν} de los microestados durante un cierto intervalo de tiempo –o en una determinada región del espacio de fases– no sólo se observaría un promedio, sino también una dispersión

$$\sigma_{\nu}^2 = \langle (b_{\nu} - B_{\nu})^2 \rangle \equiv \langle b_{\nu}^2 \rangle - B_{\nu}^2 \quad (3.50)$$

El mismo razonamiento empleado para calcular el valor medio conduce rápidamente a la relación

$$\begin{aligned} \sigma_{\nu}^2 &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda_{\nu}^2} \\ &= -\frac{\partial B_{\nu}}{\partial \lambda_{\nu}} \end{aligned} \quad (3.51)$$

que se generaliza fácilmente al momento centrado de cualquier orden y muestra que la función de Massieu es la **generatriz de la distribución**.

Las consecuencias son las siguientes: en cualquiera de los conjuntos térmicos, tendremos una fluctuación de la energía

$$\begin{aligned} \sigma_U^2 &= -\frac{\partial U}{\partial \beta} \\ &= kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} \\ &= kT^2 (N C_V) \end{aligned} \quad (3.52)$$

donde C_V es el calor específico a volumen constante (capacidad calorífica por partícula). Esto nos indica que la fluctuación relativa de la energía en el conjunto canónico es

$$\frac{\sigma_U}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (3.53)$$

que es despreciable en el límite termodinámico. Por lo tanto, la distribución canónica es **estadísticamente equivalente** a una distribución microcanónica con $E \equiv U$; las fluctuaciones quedan a cargo de valorar la capacidad del sistema para absorber calor.

En el conjunto GC tendremos además

$$\begin{aligned} \sigma_N^2 &= -\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} \\ &= kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \end{aligned} \quad (3.54)$$

Teniendo en cuenta la relación termodinámica que nos da la forma diferencial del potencial químico

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dP \quad (3.55)$$

a T constante el potencial químico escala con la presión con la densidad como factor, $d\mu = dP/n$, luego

$$\begin{aligned} \sigma_N^2 &= n kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial P} \\ &= n kT V \frac{\partial n}{\partial P} \text{ ya que el volumen es constante} \end{aligned} \quad (3.56)$$

Pero en términos del volumen específico $v = 1/n$,

$$\frac{\partial n}{\partial P} = -\frac{1}{v^2} \frac{dv}{dP} \equiv \frac{1}{v} \kappa_T \quad (3.57)$$

con κ_T la **compresibilidad isotérmica**. Por lo tanto, la fluctuación relativa es

$$\frac{\sigma_N}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \quad (3.58)$$

nuevamente despreciable en el límite termodinámico.

Por último, en el conjunto II tendremos una dispersión en los volúmenes medidos

$$\begin{aligned} \sigma_V^2 &= -\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial \beta P} \\ &= kT \langle V \rangle \kappa_T \\ &= \frac{N}{n} kT \kappa_T \end{aligned} \quad (3.59)$$

y nuevamente encontramos que la fluctuación relativa del observable va como $1/\sqrt{N}$.

Un comentario adicional sobre la naturaleza de las fluctuaciones. Es posible argumentar que su pequeñez relativa con relación a los valores medios se debe a que el intercambio de energía, partículas o volumen ocurre a través de las interfaces sistema–reservorio; mientras que los valores medios revelan el tamaño total del sistema en las tres dimensiones, las fluctuaciones revelan una propiedad de superficie. En los sistemas macroscópicos, la relación superficie–volumen va como la inversa de la dimensión lineal característica, y esta relación se traduce en la comparación entre fluctuación y valor medio. Por otra parte, sabemos que la capacidad calorífica mide, a menos de un factor, la variación de la entropía con respecto a la temperatura. Se puede mostrar con ayuda de un breve cálculo termodinámico que la compresibilidad isotérmica es proporcional a la derivada de la entropía con respecto al volumen. Por lo tanto el conocimiento de las dispersiones de los observables permite obtener la variación total de la entropía en un proceso reversible.

El **Teorema de Equivalencia de los Conjuntos Estadísticos** dice simplemente que en el límite termodinámico donde los valores medios macroscópicos son extensivos y proporcionales al número de partículas, la dispersión también es proporcional a este número, de modo que la fluctuación relativa

$$\frac{\sigma_\nu}{N} = \frac{1}{N} \sqrt{-\frac{\partial B_\nu}{\partial \lambda_\nu}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (3.60)$$

A estos resultados se llega también por otra ruta, que consiste en examinar el "anidamiento" (3.47) y (3.48). La primera relación exhibe sumandos que se componen de un factor fuertemente creciente y otro fuertemente decreciente con la energía, lo que sugiere la presencia de un pico pronunciado y angosto en un valor máximo E_M , y con ancho $\sigma_E \ll E_M$. Si esto es cierto –lo que se corrobora con el cálculo de la dispersión– entonces se puede aproximar

$$\begin{aligned} Z_C(N, V, T) &\sim e^{-\beta E_M} Z_{\mu C}(N, V, E_M) \\ &= e^{-\beta E_M} e^{\frac{S(N, V, E_M)}{k}} \\ &= e^{-\beta A(N, V, E_M)} \end{aligned} \quad (3.61)$$

Una estimación similar vale en el conjunto GC respecto del otro eje del espacio de Fock: si el pico es pronunciado en N_M y angosto con $\sigma_N \ll N_M$, entonces

$$Z_{GC} \sim e^{-\alpha N_M} Z_C(N_M, V, T)$$

$$\begin{aligned} &= e^{-\alpha N_M} e^{-\beta A(N, V, E_M)} \\ &= e^{-\beta \Omega(N_M, V, E_M)} \end{aligned} \tag{3.62}$$

IV. GASES PERFECTOS: EL GAS IDEAL MONOATÓMICO EN LOS CONJUNTOS TÉRMICOS

En este capítulo retomamos el estudio del gas ideal clásico monoatómico cuyo Hamiltoniano es de la forma (2.22). Un gas ideal monoatómico es un **gas perfecto**, entendiendo por tal el que tiene la ecuación de estado $PV = NkT$. Esta categoría contiene a todos los gases ideales clásicos de partículas indistinguibles, con o sin grados de libertad internos (gases moleculares o poliatómicos en general). Serán **imperfectos** todos aquellos cuya función de partición no se puede factorizar, y esta clase contiene a los gases ideales cuánticos de partículas indistinguibles y a los gases reales de partículas interactuantes, tanto clásicos como cuánticos.

A. Conjunto Canónico

Como vimos en el capítulo anterior, la función distribución se factoriza en la forma (3.41) y sólo necesitamos conocer el factor de Boltzmann

$$f_1(1) = \frac{e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}}{Z_1(V, T)} \quad (4.1)$$

y la función de partición monoparticular sin dimensiones en la que se incorpora la unidad de acción h para cada producto canónico $dq dp$

$$\begin{aligned} Z_1(V, T) &= \int \frac{d^3q d^3p}{h^3} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \\ &= V \left[\int_0^\infty \frac{dp}{h} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \right]^3 \\ &= \frac{V}{\lambda^3} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Hemos introducido la escala de longitudes denominada **longitud de onda térmica**

$$\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}} \quad (4.3)$$

que surge de la integración

$$\frac{1}{\lambda} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{h} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \quad (4.4)$$

La termodinámica sigue fácilmente, ya que la función de Massieu total es $\psi_N = N\psi_1$, por lo que es suficiente calcular cantidades por partícula,

$$\psi_1 = \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \psi_0 \quad (4.5)$$

$$U_1 = \frac{3}{2\beta} \equiv \frac{3}{2} kT \quad (4.6)$$

$$C_V = \frac{\partial U_1}{\partial T} \equiv \frac{3}{2} k \quad (4.7)$$

La última relación que da el calor específico a volumen constante revela el **Teorema de Equipartición**; observamos que la definición de λ y su ubicación en (4.2) muestra que **para cada componente del impulso** hay una contribución $\frac{kT}{2}$ a la función de Massieu que se propaga por derivación a la energía monoparticular.

Lo mismo sucede si el Hamiltoniano contiene coordenadas al cuadrado, como en el caso de una partícula en un potencial externo de oscilador armónico: en este caso, el Hamiltoniano sigue siendo ideal, ya que no hay interacciones de pares, y es

$$H(x) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q_i^2}{2} \right] \quad (4.8)$$

y el factor de volumen V que aparece en (4.2) se reemplaza por la integral espacial

$$\left[\int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\frac{\beta m \omega^2 q^2}{2}} \right]^3 = \left[\sqrt{\frac{2\pi kT}{m\omega^2}} \right]^3 \quad (4.9)$$

Evidentemente, cada una de las tres integrales en coordenadas contribuye con $\frac{kT}{2}$ a la función de Massieu.

De aquí surge el conocido enunciado del Teorema de Equipartición, según el cual **cada grado de libertad cuadrático en el Hamiltoniano da lugar a una contribución $\frac{k}{2}$ al calor específico**.

La presión del gas surge de considerar el potencial termodinámico de equilibrio $A = -kT \psi_N$ y calcular

$$P = N kT \left. \frac{\partial \psi_1}{\partial V} \right|_{N,T} \equiv \frac{N kT}{V} \quad (4.10)$$

B. Conjunto Gran Canónico

La función gran partición con conteaje correcto de Boltzmann será

$$Z_{GC}(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N} Z_C(N, V, T)}{N!} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[\frac{e^{-\alpha} V}{\lambda^3} \right]^N \\ &= e^{-\frac{zV}{\lambda^3}} \end{aligned} \quad (4.12)$$

con la fugacidad \ddagger definida con anterioridad. La termodinámica sigue de la función de Massieu

$$\psi_{GC} = \frac{zV}{\lambda^3} \quad (4.13)$$

con las dos ramas de la EdE Gran Canónica,

$$U = \frac{3\psi_{GC}}{2\beta} \quad (4.14)$$

$$\langle N \rangle = \psi \quad (4.15)$$

que nuevamente es $U = \frac{3}{2} N kT$. Claramente, la presión es

$$P \equiv \frac{\psi_{GC}}{\beta V} = \frac{N kT}{V} \quad (4.16)$$

C. La densidad de estados monoparticular

El cálculo de la función de partición canónica monoparticular también pone de manifiesto numerosos detalles de interés. Si en lugar de la representación cartesiana para d^3p , que conduce a la factorización de la integral, se adopta la esférica, tendremos

$$Z_1(V, T) = 4\pi \frac{V}{h^3} \int_0^{\infty} dp p^2 e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \quad (4.17)$$

que, con el cambio de variables $y = \frac{\beta p^2}{2m}$ da

$$Z_1(V, T) = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m kT)^{\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \quad (4.18)$$

donde nuevamente, aparece la longitud de onda térmica y el resultado conocido. Lo novedoso de la expresión (4.17) es que nos permite expresar la función de partición monoparticular

como una integral en energías, ya que con $p^2 = 2m \varepsilon$ queda

$$Z_1(V, T) = 4\pi \frac{V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{1/2} e^{-\beta \varepsilon} \equiv \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) e^{-\beta \varepsilon} \quad (4.19)$$

con la densidad de estados monoparticular $g(\varepsilon)$ definida en (2.45). La expresión (4.19) revela los respectivos factores microcanónico y canónico como se discutiera en relación con la equivalencia de los conjuntos estadísticos.

Se puede atribuir un origen cuántico a esta densidad de estados, como surge de considerar las funciones de onda de una partícula en una caja de volumen $V = L_x L_y L_z$, con condiciones de contorno periódicas. En la dimensión de longitud L_x , la función de onda es del tipo

$$\psi(x) = \frac{e^{ik_x x}}{\sqrt{L_x}} \quad (4.20)$$

y análogamente para y, z . Las condiciones de contorno periódicas $\psi(x) = \psi(x+L_x)$ conducen a la regla de cuantificación

$$k_x \equiv \frac{p_x}{\hbar} = \frac{2n_x \pi}{L_x} \quad (4.21)$$

con n_x entero. Esta cuantificación nos muestra también que el número de estados por unidad de vector de onda es

$$\frac{dn_x}{dk_x} = \frac{L_x}{2\pi} \quad (4.22)$$

o, equivalentemente,

$$\frac{dn_x}{dp_x} = \frac{L_x}{h} \quad (4.23)$$

En tres dimensiones, el estado cuántico corresponde a un producto de las tres componentes y la función de onda es

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \quad (4.24)$$

con número total de estados que corresponden a multiplicar tres de tipo (4.22) o tres (4.23). Entonces, podemos pensar que en el **espacio recíproco** de vectores de onda \mathbf{k} , en cada elemento de volumen d^3k hay $d^3n = \frac{V}{(2\pi)^3}$ estados cuánticos distintos, representados por los vectores de onda en ese elemento. Empleando la relación de dispersión $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, podemos expresar d^3n como

$$\begin{aligned} dn(\varepsilon) &= \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk \\ &= \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp \\ &= g(\varepsilon) d\varepsilon \end{aligned} \quad (4.25)$$

con la misma densidad de estados (2.45).

La imagen de partículas en cajas abre otras interpretaciones para la función de partición monoparticular. Si pensamos que las partículas se encuentran en autoestados de la energía y tienen una distribución térmica con impulso medio del orden de $\sqrt{2mkT}$ en cada dimensión, a cada partícula en promedio se puede asociar un "paquete de onda" con ancho λ en cada dimensión del espacio. Entonces, λ^3 es el **volumen cuántico** del estado dinámico de la partícula. Así, $Z_1(V, T)$ se presenta como el **número de paquetes de onda** que caben dentro de la caja de volumen V . En un sistema macroscópico este número es mucho mayor que la unidad, de modo que cada paquete individual queda perfectamente contenido dentro de la caja; no hay pérdida de probabilidad del estado de la partícula debido a flujo de la densidad de probabilidad más allá de las paredes de la caja. Esto tiene otras consecuencias; si profundizamos el punto de vista cuántico acudiendo a la función de partición

$$Z_C Y(Q)(N, V, T) = \sum_{|\Psi_k\rangle} \langle \Psi_k | e^{-\beta \hat{H}} | \Psi_k \rangle \quad (4.26)$$

y proponemos para los estados de N partículas independientes una factorización simple en estados monoparticulares $|\psi_{\mathbf{k}_i}\rangle$ rotulados por el vector de onda de la partícula i -ésima,

$$|\Psi_k\rangle = |\psi_{\mathbf{k}_1}\rangle |\psi_{\mathbf{k}_2}\rangle \dots |\psi_{\mathbf{k}_N}\rangle \quad (4.27)$$

la suma sobre estados es en realidad, una suma sobre la totalidad de números cuánticos contenidos en $k = (\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N)$. Como el operador exponencial se factoriza en factores que conmutan, la propia función de partición total se factoriza en la forma habitual $Z_C(N, V, T) = [Z_1(V, T)]^N$, con

$$\begin{aligned} Z_1(V, T) &= \sum_{|\psi_{\mathbf{k}}\rangle} \langle \psi_{\mathbf{k}} | e^{-\beta \hat{h}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle \\ &= \sum_{\varepsilon_{\mathbf{k}}} g(\varepsilon_{\mathbf{k}}) e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{k}}} \end{aligned} \quad (4.28)$$

Entonces se abren varias preguntas, en primer lugar, cuál es el valor de (4.28), y en segundo lugar, bajo qué condiciones la suma cuántica se puede aproximar por una integral idéntica a la que define la contraparte clásica (4.2). La primera cuestión sólo tiene solución numérica para cada combinación de V y T . Para aclarar la segunda, conviene examinar la diferencia entre términos consecutivos de la suma sobre energías. Teniendo en cuenta la regla de cuantificación (4.21), el espectro monoparticular en la caja queda rotulado por tres

números cuánticos $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ según

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} \equiv \varepsilon_{\mathbf{n}} = \frac{h^2}{2m} \left[\left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z} \right)^2 \right] \quad (4.29)$$

Si para simplificar suponemos que la caja es cúbica con volumen $V = L^3$, este espectro es

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} \equiv \varepsilon_{\mathbf{n}} = \frac{h^2}{2mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (4.30)$$

La diferencia de abscisas entre dos sumandos consecutivos es, entonces,

$$\beta \Delta \varepsilon = \beta \frac{h^2}{2mV^{2/3}} [(n+1)^2 - n^2] \equiv \beta \frac{h^2}{2mV^{2/3}} (2n+1) \quad (4.31)$$

Esta cantidad crece con el número cuántico, pero para valores suficientemente grandes de n la exponencial decreciente no contribuye a la suma. Vemos entonces que lo que comanda la proximidad de términos consecutivos de la suma es la cantidad sin dimensiones $\beta \frac{h^2}{2mV^{2/3}}$ que contiene el parámetro característico del espectro o **cuanto de traslación**

$$k\Theta_t = \frac{h^2}{2mV^{2/3}} \quad (4.32)$$

Esta expresión define la **temperatura traslacional** Θ_t . Para tener idea de su orden de magnitud, consideremos por ejemplo un gas de hidrógeno molecular con una masa $m_{H_2} \approx 3,4 \cdot 10^{-24}$ g en un volumen $V = 1 \text{ cm}^3$. Convirtiendo adecuadamente las unidades, esto da $k\Theta_t \approx 10^{-17}$ eV, o sea $\Theta_t \approx 10^{-13}$ K. Entonces

- Si $n \ll 10^{17}$, se tiene $\beta \Delta \varepsilon \ll 1$.
- Si $n \gg 10^{17}$, se tiene $e^{-\beta \varepsilon} \ll 1$ y el sumando ya no contribuye a la suma.

Luego mientras sea $\Theta_t \ll T$, la suma con sus términos dominantes se puede reemplazar por una integral, que evidentemente coincide con (4.2). Esta condición, que llamaremos de macroscopía o de **espectro continuo** es

$$\begin{aligned} \frac{\Theta_t}{T} &= \frac{1}{kT} \frac{h^2}{2mV^{2/3}} \\ &= \pi \frac{\lambda^2}{V^{2/3}} \ll 1 \end{aligned} \quad (4.33)$$

que equivale a tener (a) una enorme cantidad de niveles de energía en el intervalo kT o (b) una enorme cantidad de paquetes confinados en la caja, esto es

$$Z_1(V, T) = \frac{V}{\lambda^3} \sim \left(\frac{T}{\Theta_t} \right)^{3/2} \gg 1 \quad (4.34)$$

Esta condición se cumple para cualquier gas a temperatura ambiente en volúmenes macroscópicos y permite establecer la siguiente cadena simbólica para el cálculo de la función de partición sin dimensiones:

$$\begin{aligned} \int \frac{d^3q d^3p}{h^3} &\equiv \frac{V}{h^3} \int d^3p \equiv \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \equiv \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \\ &\equiv \sum_{\mathbf{p}} \equiv \sum_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (4.35)$$

Por último comentamos acerca del gas ideal en presencia de un potencial armónico cuyo Hamiltoniano es (4.8). Reuniendo las expresiones (4.2), (4.3) y (4.9), obtenemos para el gas de N osciladores clásicos a la temperatura T , funciones de partición monoparticulares de la forma

$$\begin{aligned} Z_{1C}(N, T) &= \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 \\ &= \left(\frac{T}{\Theta_{osc}} \right)^3 \end{aligned} \quad (4.36)$$

donde el exponente es la dimensión D del espacio y con $k\Theta_{osc} = \hbar\omega$ el cuanto de oscilación que define la **temperatura característica del oscilador**. Esta función de partición representa el **número de niveles de energía del oscilador** que entran en un intervalo de energía térmica kT y juega el mismo rol que el cociente de volúmenes o de temperaturas en (4.2).

V. GASES PERFECTOS: MOLÉCULAS CON GRADOS DE LIBERTAD INTERNOS.

El gas ideal monoatómico ilustra el planteo general para el caso de partículas con grados de libertad internos. Por tratarse de gases ideales, será válida la factorización de la función de partición total y sólo tendremos que preocuparnos de la individual $Z_1(V, T)$, pero ahora tendremos que tener en cuenta que el espacio de fases monoparticular se amplía. Como cada molécula está formada por, digamos, M átomos, el Hamiltoniano monoparticular no es simplemente traslacional; su forma apropiada será

$$\begin{aligned} H_1 &= \sum_{j=1}^M \frac{|\mathbf{p}_j|^2}{2m_j} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k=1}^M V_{int}(j, k) + H_{\text{electrones}} + H_{\text{núcleos}} \\ &= H_t + H_R + H_V + H_e + H_n \end{aligned} \quad (5.1)$$

donde

$$H_t = \frac{P_{CM}^2}{2 \sum_{j=1}^M m_j} \quad (5.2)$$

es el Hamiltoniano de traslación de la molécula como un todo con $\mathbf{P}_{CM} = \sum_{j=1}^M \mathbf{p}_j$ el impulso del centro de masa (CM), y H_R , H_V son respectivamente los Hamiltonianos para las rotaciones de la molécula alrededor de un eje espacial y para las vibraciones internas. Esta expresión del Hamiltoniano molecular como una suma de términos independientes conduce a una factorización de la función de partición individual

$$Z_1(V, T) = Z_t Z_R Z_V Z_e Z_n \quad (5.3)$$

y por lo tanto, a la aditividad de la función de Massieu y sus derivadas, que contienen cinco contribuciones para cada molécula. En particular nos interesarán los calores específicos moleculares, que son medibles y proporcionan información acerca de la naturaleza de los espectros de energía asociados a cada conjunto de grados de libertad (gl).

Antes de comenzar a analizar las distintas contribuciones, observamos que cada función de partición contendrá una suma del tipo

$$Z_{gl} = \sum_{\text{números cuánticos } n} e^{-\beta \varepsilon_n^{(gl)}} \quad (5.4)$$

donde cada uno de los espectros tendrá un **cuanto** $k\Theta_{gl}$ y una **temperatura** característica, de modo que

$$\varepsilon_n^{(gl)} = k\Theta_{gl} f(n) \quad (5.5)$$

con $f(n)$ una combinación de los números cuánticos que lo definen. Esto generaliza las consideraciones del caso traslacional: el parámetro relevante para decidir de qué manera se calcularán las sumas será $\beta k\Theta_{gl} = \frac{\Theta_{gl}}{T}$ y la elección incluye las posibilidades

- (a) Si $\frac{\Theta_{gl}}{T} \ll 1$, el espectro aparece continuo para la resolución de los termómetros en uso, entonces $Z_{gl} \sim \int d\varepsilon g(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon}$
- (b) Si $\frac{\Theta_{gl}}{T} \gg 1$, entonces $Z_{gl} \sim g(\varepsilon_0) e^{-\beta\varepsilon_0} + g(\varepsilon_1) e^{-\beta\varepsilon_1} + \dots$

En todos los casos, para obtener el calor específico ejecutaremos la regla

•

$$\psi_{gl} = \ln Z_{gl} \quad (5.6)$$

•

$$U_{gl} = -\frac{\partial\psi_{gl}}{\partial\beta} \quad (5.7)$$

•

$$C_{gl} = \frac{\partial U_{gl}}{\partial T} \quad (5.8)$$

Analizamos a continuación las contribuciones individuales:

1. Traslaciones:

- (a) Es el caso del gas monoatómico con la masa total de la molécula, de modo que la EdE es la del gas perfecto con el calor específico de equipartición.
- (b)

$$Z_t \sim 1 + 3e^{-\beta\varepsilon_1} \quad (5.9)$$

con $\varepsilon_1 = k\Theta_t$. Entonces

$$\psi_t \sim \ln(1 + e^{-\beta k\Theta_t}) \quad (5.10)$$

$$U_t \sim \frac{3e^{-\beta k\Theta_t}}{1 + e^{-\beta k\Theta_t}} k\Theta_t \quad (5.11)$$

$$C_t \sim 3k \left(\frac{\Theta_t}{T}\right)^2 e^{-\frac{\Theta_t}{T}} \quad (5.12)$$

Se verifica así la llamada Tercera Ley de la Termodinámica.

2. Electrones:

La escala de las energías electrónicas es el **electrón Volt** (eV). O sea, típicamente $k\Theta_e \approx 1\text{-}10$ eV. Por lo tanto en condiciones ambientes siempre estamos en el caso (b) ya que $\Theta_e \approx 10^4 - 10^5 K \gg T_a$. Entonces

$$Z_e \sim g(\epsilon_0) e^{-\beta\epsilon_0} \quad (5.13)$$

$$\psi_e \sim -\beta\epsilon_0 \quad (5.14)$$

$$U_e \sim \epsilon_0 \quad (5.15)$$

$$C_e \sim 0 \quad (5.16)$$

Los grados de libertad electrónicos de una molécula están congelados; no es posible excitarlos a temperatura ambiente.

3. Núcleos:

El caso nuclear es similar al electrónico pero en una escala más dramática, ya que las energías nucleares características son del orden del keV o MeV. Típicamente, $\Theta_n \approx 10^9 - 10^{10} K \ll T_a$, luego $C_n \approx 0$.

4. Rotacional:

Es necesario distinguir varios casos según la estructura y la forma de la molécula; el caso más simple y suficientemente ilustrativo es el de la **molécula diatómica heteronuclear**: si la molécula es **homonuclear** la indistinguibilidad cuántica de los núcleos acopla las rotaciones con los grados de libertad nucleares y esta situación se estudia separadamente. Si la molécula contiene más de dos átomos el análisis del espectro rotacional depende de la forma de la misma.

En el caso indicado –ejemplos de tales moléculas son CO , N , HCl , HD – el espectro característico está definido por un único número cuántico J y es

$$\epsilon_J = \frac{\hbar^2}{2\mathcal{I}} J(J+1) \quad (5.17)$$

con el **cuanto rotacional** $k\Theta_R = \frac{\hbar^2}{2\mathcal{I}}$, donde \mathcal{I} es el momento de inercia de la molécula para rotaciones alrededor de un eje perpendicular a la recta de unión de los átomos. Los valores característicos de las temperaturas rotacionales están en el rango $10^{-1} - 10^2 K$

(ej. $0.081K$ para K_2 y $85K$ para H_2). Esto es interesante ya que cubre los casos (a) y (b) –al menos, Θ_R puede ser comparable con T_a .

- (a) La suma cuántica sobre el espectro se puede aproximar por una integral y es simplemente

$$\begin{aligned} Z_R &= \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_R}{T} J(J+1)} \\ &\sim \int_0^{\infty} dJ (2J+1) e^{-\frac{\Theta_R}{T} J(J+1)} \\ &= \frac{\Theta_R}{T} \end{aligned} \quad (5.18)$$

La reconstrucción de la Termodinámica es

$$\psi_R = -\ln \beta + \psi_0 \quad (5.19)$$

$$U_R = kT \quad (5.20)$$

$$C_R = k \quad (5.21)$$

Se puede corregir esta forma de sumar apelando a la **fórmula de Euler–McLaurin**

$$\sum_{n_1}^{n_2} a_n = \int_{n_1}^{n_2} dn a(n) \frac{1}{2} (a_{n_1} + a_{n_2}) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-)^k}{(2k)!} B_k [a^{(2k-1)}(n_2) - a^{(2k-1)}(n_1)] \quad (5.22)$$

con los **números de Bernouilli** B_k que se encuentran tabulados. Así se obtiene correcciones a la fórmula clásica,

$$\begin{aligned} Z_R(V, T) &= \\ &= \frac{T}{\Theta_R} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{\Theta_R}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\Theta_R}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\Theta_R}{T} \right)^3 + \dots \right] \end{aligned} \quad (5.23)$$

- (b) Es

$$Z_R \sim 1 + 3e^{-\beta \varepsilon_1} \quad (5.24)$$

con $\varepsilon_1 = 2k\Theta_R$. Entonces

$$\psi_R \sim \ln(1 + 3e^{-2\beta k\Theta_R}) \quad (5.25)$$

$$U_R \sim \frac{6e^{-2\beta k\Theta_R}}{1 + 3e^{-2\beta k\Theta_R}} k\Theta_R \quad (5.26)$$

$$C_R \sim 12k \left(\frac{\Theta_R}{T} \right)^2 e^{-2\frac{\Theta_R}{T}} \quad (5.27)$$

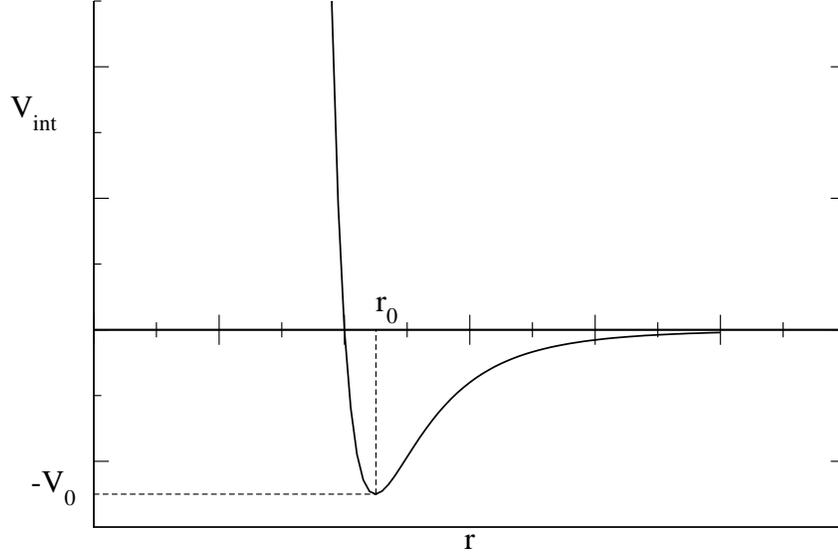


FIG. 5:

nuevamente, de acuerdo con la Tercera Ley.

El límite clásico $C_R \approx k$ sugiere equipartición. Esto se puede verificar proponiendo un cálculo estrictamente clásico, para lo cual se considera un **rotor o rotador rígido** (partícula de masa m a distancia r_0 del origen de coordenadas). Su Lagrangiano clásico depende de los ángulos y velocidades como

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}m (r_0^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2 + r_0^2 \dot{\theta}^2) \quad (5.28)$$

Los impulsos canónicamente conjugados a las variables espaciales son

$$p_\varphi = m r_0^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi} \quad (5.29)$$

$$p_\theta = m r_0^2 \dot{\theta} \quad (5.30)$$

Por lo tanto, con el momento de inercia $\mathcal{I} = m r_0^2$, el Hamiltoniano del rotor es

$$H_R = \frac{p_\varphi^2}{2\mathcal{I} \sin^2 \theta} + \frac{p_\theta^2}{2\mathcal{I}} \quad (5.31)$$

Entonces la función de partición clásica del rotor es

$$Z_R = \int \frac{d\theta dp_\theta}{h} \frac{d\varphi dp_\varphi}{h} e^{-\frac{\beta}{2\mathcal{I}} \left(\frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} + p_\theta^2 \right)}$$

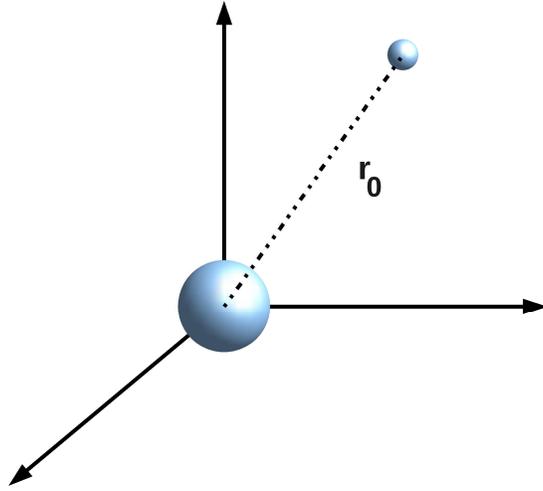


FIG. 6:

$$= 2\pi \left[\int_0^\infty \frac{dp_\theta}{h} e^{-\beta \frac{p_\theta^2}{2\mathcal{I}}} \right] \left[\int_0^\pi d\theta \int_0^\infty \frac{dp_\varphi}{h} e^{-\beta \frac{p_\varphi^2}{2\mathcal{I} \sin^2 \theta}} \right] \quad (5.32)$$

$$= \frac{8\pi^2 \mathcal{I} kT}{h^2} \quad (5.33)$$

Si por analogía con el caso traslacional definimos una **longitud de onda térmica rotacional** $\lambda_R = \frac{h}{\sqrt{2\pi \mathcal{I} kT}}$ -notar que no tiene dimensiones, luego su significado es una escala angular- la función rotacional se expresa como

$$Z_R = \frac{4\pi}{\lambda_R^2} \equiv \frac{T}{\Theta_R} \quad (5.34)$$

Es conveniente repasar el teorema de equipartición, que simplemente expresa la

propiedad de las integrales en fase del tipo

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta a x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta a}} \quad (5.35)$$

donde x es cualquier variable en fase, una coordenada o un impulso. Esta dependencia con β se traslada a la función de Massieu con una contribución $-\frac{1}{2} \ln \beta$, la cual a su vez aporta $\frac{1}{2} kT$ a la energía sea cual sea la naturaleza de la variable de integración. Vemos entonces que el rotor clásico recibe esa contribución por cada uno de los impulsos canónicamente conjugados a los ángulos, lo que explica el valor del calor específico.

5. Vibraciones:

Como la distancia de equilibrio r_0 entre los átomos de la molécula heteronuclear corresponde al mínimo del potencial interatómico, pequeñas excursiones alrededor de esta posición de equilibrio que convierten a la distancia en $r(t) = r_0 + \delta r(t)$ están sometidas a una fuerza restauradora armónica. Aparece entonces un espectro vibracional

$$\varepsilon = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (5.36)$$

que introduce inmediatamente el **cuanto vibracional** y correspondiente temperatura como $k\Theta_V = \hbar\omega$. Los valores de la temperatura vibracional están en el rango $10^2 - 10^3 K$ (por ejemplo, $310K$ para I_2 y $4227K$ para ClH). La función de partición vibracional es

$$Z_v(V, T) = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\hbar\omega} \equiv \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (5.37)$$

y sigue la reconstrucción

$$\psi_v = -\frac{\beta\hbar\omega}{2} - \ln \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega} \right) \quad (5.38)$$

$$U_v = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (5.39)$$

$$C_v = k \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \quad (5.40)$$

Este calor específico presenta los casos límites

- (a) Es $\beta\hbar\omega \ll 1$ y

$$C_v \approx \frac{k}{(\beta\hbar\omega)^2} (\beta\hbar\omega)^2 \equiv k \quad (5.41)$$

Tipo de gl	$Z_{gl}^{(C)}$	λ_{gl}	ε_{gl}	$k\Theta_{gl}$	$C_{gl}^{(C)}$	$C_{gl}^{(Q)}$
Traslaciones	$\frac{V}{\lambda^3} = \pi^{3/2} \left(\frac{T}{\Theta_t}\right)^{3/2}$	$\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$	$k\Theta_t (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$	$\frac{h^2}{2mV^{2/3}}$	$\frac{3}{2}k$	$3k \left(\frac{\Theta_t}{T}\right)^2 e^{-\Theta_t/T}$
Rotaciones	$\frac{4\pi}{\lambda_R^2} = \frac{T}{\Theta_R}$	$\frac{h}{\sqrt{2\pi \mathcal{I} kT}}$	$k\Theta_R J(J+1)$	$\frac{\hbar^2}{2\mathcal{I}}$	k	$12k \left(\frac{\Theta_R}{T}\right)^2 e^{-2\Theta_R/T}$
Vibraciones	$\frac{kT}{\hbar\omega} = \frac{T}{\Theta_v}$		$k\Theta_v \left(n + \frac{1}{2}\right)$	$\hbar\omega$	k	$k \left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 e^{-\Theta_v/T}$

TABLE IV: Funciones de partición, espectros y calores específicos en los límites clásico (C) y cuántico (Q) para moléculas diatómicas heteronucleares.

Observamos que en este límite, la función de partición (5.37) y la energía media son, respectivamente

$$Z_v \sim \frac{kT}{\hbar\omega} \equiv \frac{T}{\Theta_v} \quad (5.42)$$

$$U_v \sim kT \quad (5.43)$$

en correspondencia con la predicción para un oscilador clásico en una dimensión, para el cual debemos plantear

$$Z_v = \int \frac{dqdp}{h} e^{-\beta \left(\frac{m\omega^2}{2} q^2 + \frac{p^2}{2m} \right)} \equiv \frac{kT}{\hbar\omega} \quad (5.44)$$

poniendo en evidencia nuevamente el teorema de equipartición.

- (b) Es $\beta\hbar\omega \gg 1$ y (11.26) se aproxima por

$$C_v \sim k \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{-\Theta_v/T} \quad (5.45)$$

que se puede obtener a partir de los dos primeros términos de la sumatoria de partida para la función de partición.

Podemos resumir los resultados anteriores en la siguiente tabla

A. Rotaciones de la molécula diatómica homonuclear

Se trata de moléculas tipo H_2 , D_2 , O_2 , para las cuales se propone una función de onda molecular

$$\psi_{molecula}(1,2) = \psi_{CM}(\mathbf{R}_{CM}) \psi_R(\theta, \varphi) \psi_v(r) \psi_{electrones} \psi_{núcleos} \quad (5.46)$$

donde los núcleos tienen spin I . Según que el spin sea entero ($\equiv n\hbar$) o semientero ($\equiv (n + \frac{1}{2})\hbar$), $\psi_{molecula}$ será simétrica ($\psi_{molecula}(1, 2) = \psi_{molecula}(2, 1)$) o antisimétrica ($\psi_{molecula}(1, 2) = -\psi_{molecula}(2, 1)$) ante el intercambio de los núcleos atómicos.

Desde el punto de vista geométrico, intercambiar los núcleos es cambiar el vector relativo \mathbf{r} en $-\mathbf{r}$; en coordenadas esféricas esta transformación (inversión respecto del origen) equivale a modificar los ángulos según la combinación $(\theta, \varphi) \leftrightarrow (\pi - \theta, \pi + \varphi)$. Ese cambio afecta a la función de onda rotacional, que contiene un armónico esférico con momento angular J y por lo tanto experimenta la transformación

$$\psi_R(\theta, \varphi) \leftrightarrow \psi_R(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-)^J \psi_R(\theta, \varphi) \quad (5.47)$$

Las funciones de onda del centro de masas, electrónica y vibracional no son afectadas por el intercambio de los núcleos. Entonces el comportamiento de $\psi_{molecula}$ está gobernado por el del producto $\psi_R \psi_{nucleos}$. Analicemos las combinaciones posibles:

1. Los núcleos tienen spin entero (por ejemplo, en la molécula de D_2), $I/\hbar = n$, luego $\psi_{molecula}$ debe ser simétrica: por lo tanto las combinaciones son
 - Si J es par, $\psi_{nucleos}$ es simétrica
 - Si J es impar, $\psi_{nucleos}$ es antisimétrica
2. Los núcleos tienen spin semientero (por ejemplo, en la molécula de H_2), $I/\hbar = n + 1/2$, luego $\psi_{molecula}$ debe ser antisimétrica: por lo tanto las combinaciones son
 - Si J es par, $\psi_{nucleos}$ es antisimétrica
 - Si J es impar, $\psi_{nucleos}$ es simétrica

Esto significa que en el momento de calcular la función de partición rotacional, debe incorporarse, para cada sumando J , un factor de degeneración que cuenta las funciones de onda nucleares compatibles con ese J , es decir, la cantidad de funciones simétricas o antisimétricas que se puede armar para el dado spin. Como para cada núcleo hay $2I + 1$ estados de spin posibles –funciones de onda que coexisten–, un par se puede armar de $(2I + 1)^2$ maneras distintas, de las cuales $I(2I + 1)$ son antisimétricas y $(I + 1)(2I + 1)$ son simétricas. Los factores de peso que hay que asignar, además de la degeneración angular ($2J + 1$), son las fracciones relativas al total, distinguiendo los casos como en la enumeración anterior:

1. Para spin entero (caso de D_2), se tendrá

$$Z_R = \frac{I+1}{2I+1} \sum_{J_{par}} (2J+1)e^{-\beta\varepsilon_J} + \frac{I}{2I+1} \sum_{J_{impar}} (2J+1)e^{-\beta\varepsilon_J} \quad (5.48)$$

2. Para spin semientero (caso H_2),

$$Z_R = \frac{I}{2I+1} \sum_{J_{par}} (2J+1)e^{-\beta\varepsilon_J} + \frac{I+1}{2I+1} \sum_{J_{impar}} (2J+1)e^{-\beta\varepsilon_J} \quad (5.49)$$

En la jerga habitual, las moléculas con mayor peso estadístico son de tipo "orto" y las otras de tipo "para". De lo enumerado arriba concluimos que la función de partición rotacional siempre puede expresarse como

$$Z_R = g_{orto} Z_{orto} + g_{para} Z_{para} \quad (5.50)$$

de modo que podemos conocer la fracción

$$x = \frac{\text{nro. de ortomoléculas}}{\text{nro. de paramoléculas}} \equiv \frac{I+1}{I} \frac{Z_{orto}}{Z_{para}} \quad (5.51)$$

donde el prefactor vale 2 para D_2 y 3 para H_2 , y el cociente de funciones de partición depende de la temperatura.

B. Moléculas poliatómicas

Dejando de lado las variables electrónicas y nucleares, esto es, considerando los M átomos como constituyentes espaciales de la molécula con $3M$ grados de libertad, podemos establecer el siguiente reparto:

- 3 gl's corresponden a la traslación del centro de masa;
- según la forma de la molécula, 2 o 3 gl's corresponden a las rotaciones;
- los $3M - 5$ o $3M - 6$ gl's restantes corresponden a vibraciones, con frecuencias distintas ω_i .

Las posibles formas son las siguientes

1. Molécula lineal (por ejemplo, CO_2). Se comporta como un rotador rígido con dos orientaciones posibles indistinguibles, luego

$$Z_R = \frac{1}{2} \sum_J (2J+1)e^{-\beta\varepsilon_J} \quad (5.52)$$

2. Molécula esférica: tiene sus tres momentos de inercia iguales a \mathcal{I} . Su espectro es idéntico al de una molécula diatómica.
3. Molécula axial: es un elipsoide de revolución, tiene dos momentos de inercia iguales, $\mathcal{I}_1 = \mathcal{I}_2 \neq \mathcal{I}_3$. Su espectro se puede calcular analíticamente y es

$$\varepsilon_{JK} = \frac{h^2}{2\mathcal{I}_1} \left[J(J+1) + K^2 \left(\frac{1}{\mathcal{I}_3} - \frac{1}{\mathcal{I}_1} \right) \right] \quad (5.53)$$

con $K = -J, \dots, J$. La función de partición se suma numéricamente.

4. Molécula triaxial: los tres momentos de inercia son distintos; no existe expresión analítica para el espectro, pero se puede calcular el límite clásico de un rotor triaxial.

Las conclusiones de este capítulo pueden resumirse como sigue. Hemos visto que la presencia de gl internos agrega sumandos a la función de Massieu, que se transmiten a la energía media de cada molécula y al calor específico, pero esas contribuciones no dependen del volumen de la caja, luego no modifican la EdE: el gas es perfecto. Sólo los gl traslacionales aportan a la presión; esto se explica teniendo en cuenta que la presión se debe al impulso que las moléculas transfieren a las paredes contra las cuales chocan, y tales colisiones comprometen únicamente a los centros de masas moleculares. Los gl internos se manifiestan en el calor específico, que adquiere la forma

$$C = C_t + C_R + \sum_i C_{v_i} + C_{electrones} + C_{núcleos} \quad (5.54)$$

En función de la temperatura, las distintas contribuciones van apareciendo a medida que se excitan los correspondientes gl, para lo cual hay que suministrar la anergía del cuanto. En general, vale la regla $\Theta_t \ll \Theta_R < \Theta_{v_i} \ll \Theta_e \ll \Theta_n$ con escalas diferentes, de modo que el calor específico adquiere un aspecto escalera a medida de aumenta la tempratura. Las posiciones de los escalones en las respectivas Θ_{gl} permiten determinar –medir indirectamente– propiedades microscópicas de las moléculas –por ejemplo, sus momentos de inercia con respecto a tres ejes. Es sorprendente que un método tan antiguo, simple y clásico como la calorimetría puede actuar en beneficio de la física atómica.

VI. GASES IMPERFECTOS. I. GASES CLÁSICOS REALES

Se trata de un gas de partículas distinguibles con interacciones. Corresponde al siguiente hecho experimental: durante el siglo XIX, la observación sistemática de las isothermas $P(n)$, que para un gas perfecto deberían ser $P^{(0)} = nkT$, indicaba que al bajar la temperatura, a altas densidades la presión medida P era menor que la presión perfecta. A cierta temperatura T_C las isothermas presentan un punto de inflexión, y para $T > T_C$ aparece un "plateau" horizontal que separa una rama gaseosa a bajas densidades, de una rama líquida a altas densidades con una EdE diferente de la del gas. Inmediatamente se atribuyeron estas desviaciones a las interacciones moleculares atractivas, que tienden a agrupar partículas, reduciendo su capacidad de ejercer presión sobre paredes y superficies de instrumentos de medición.

Fenomenológicamente, la EdE real se ajusta con un polinomio

$$P = kT \sum_{j \geq 1} B_j(T) n^j \quad (6.1)$$

que se llamó **expansión del virial**, donde $B_j(T)$ es el j -ésimo **coeficiente del virial**, ajustable, con $B_1 = 1$ y $|B_{j+1}| < |B_j|$.

La Mecánica Estadística procura calcular la presión medida $P = P^{(0)} + \delta P$ a partir de la función de partición para el sistema interactuante

$$\begin{aligned} Z_N(V, T) &= \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} e^{\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}} \\ &= Z_N^{(0)}(V, T) Q_N(V, T) \end{aligned} \quad (6.2)$$

donde

$$Q_N(V, T) = \int \frac{d^{3N}q}{V^N} e^{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}} \quad (6.3)$$

es la **integral de configuración**. El objetivo final es poder interpretar los coeficientes del virial en términos del potencial de pares V_{ij} y, por ejemplo, utilizar los datos experimentales para probar modelos de interacción y ajustar sus parámetros, generando un mecanismo de empleo de resultados macroscópicos para conocer variables o funciones microscópicas. De esta manera, la función de Massieu canónica será

$$\psi_C(N, V, T) = \psi_C^{(0)}(N, V, T) + \ln Q_N(V, T) \quad (6.4)$$

de modo que la corrección a la presión se obtiene a partir de

$$P = P^{(0)} + kT \frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \quad (6.5)$$

Es conveniente introducir la **función de correlación**

$$f(r) = e^{\beta V(r)} - 1 \quad (6.6)$$

que contiene la misma información que el potencial de pares pero no presenta divergencias, ya que si $V(r) \rightarrow \infty$, $f(r) \rightarrow -1$, y cuando $r \rightarrow \infty$, tanto $V(r)$ como $f(r)$ tienden a cero. En otras palabras, $f(r)$ es el potencial suavizado y el integrando de Q_N se factoriza como

$$\begin{aligned} \prod_{i<j} e^{\beta V_{ij}} &= \prod_{i<j} (f_{ij} + 1) \\ &= 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j,k<l} f_{ij} f_{kl} + \dots + \prod_{i<j} f_{ij} \end{aligned} \quad (6.7)$$

Veremos que el cálculo de la integral de configuración es exacto y riguroso, pero como presenta algunas dificultades, es útil anticipar alguna aproximación que pueda orientarnos. Supongamos por ejemplo que $V(r)$ es débilmente atractivo en la escala de kT , de modo que $f(r)$ es esencialmente $-\beta V(r) \ll 1$. Esto nos permite truncar la expansión (6.7) a orden f,

$$\begin{aligned} Q_N &\sim \int \frac{d^{3N}q}{V^N} \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij} \right) \\ &= 1 + \frac{1}{V^N} \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int d^3q_1 d^3q_2 f_{12} \\ &= 1 + \frac{N(N-1)}{2V^N} V^{N-1} \int d^3r f(r) \\ &\sim 1 + \frac{N^2}{2V} \int d^3r f(r) \end{aligned} \quad (6.8)$$

En la penúltima línea hemos hecho el cambio de variables al centro de masa del par, $d^3q_1 d^3q_2 = d^3R_{CM} d^3r$ e integrado las coordenadas del CM en todo el volumen. En la última aparece la aproximación usual para sistemas en el límite termodinámico, $N \gg 1$.

Entonces la corrección a la presión es

$$\begin{aligned} \delta P &\sim kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left[1 + \frac{N^2}{2V} \int d^3r f(r) \right] \\ &\sim kT \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{N^2}{2V} \int d^3r f(r) \right] \\ &= -kT \frac{1}{2} n^2 \int d^3r f(r) \end{aligned} \quad (6.9)$$

de donde

$$P \sim kT \left[n - n^2 \frac{1}{2} \int d^3r f(r) \right] \quad (6.10)$$

y encontramos una expresión para el segundo coeficiente del virial,

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int d^3r f(r) \quad (6.11)$$

Verifiquemos la razonabilidad de esto mediante ejemplos.

1. Interacción de esfera dura:

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r \leq a, \\ 0 & r > a \end{cases} \quad (6.12)$$

y por lo tanto

$$f(r) = -\Theta(a - r) \quad (6.13)$$

Entonces es

$$B_2(T) = \frac{2}{3} \pi a^3 > 0 \quad (6.14)$$

Esto tiene sentido, ya que la repulsión aumenta la presión con respecto a la del gas ideal al estimular que las partículas prefieran tener grandes separaciones.

2. Pozo atractivo:

$$V(r) = -V_0 \Theta(a - r) \quad (6.15)$$

y por lo tanto

$$f(r) = \left(e^{\beta V_0} - 1 \right) \Theta(a - r) \quad (6.16)$$

En este caso resulta

$$B_2(T) = -\frac{e^{\beta V_0} - 1}{2} \frac{4\pi}{3} a^3 < 0 \quad (6.17)$$

Este resultado es consistente con los experimentos: la atracción disminuye la presión con respecto a la perfecta, porque reduce los choques con las paredes.

A. Cálculo riguroso de la integral de configuración

Para calcular todos los términos de

$$Q_N = \int \frac{d^{3N}q}{V^N} \left[1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j,k<l} f_{ij} f_{kl} + \dots + \prod_{i<j} f_{ij} \right] \quad (6.18)$$

se adopta una representación gráfica

$$Q_N = \sum_{\tau} G_N^{(\tau)} \quad (6.19)$$

donde $G_N^{(\tau)}$ indica el valor de la integral de un **grafo** de N partículas. Aquí definimos

Grafo \equiv colección de N puntos con M líneas de interacción, $0 \leq M \leq N(N-1)/2$.

El valor del grafo es

$$G_N^{(\tau)} = \int \frac{d^{3N}q}{V^N} f_{\tau_1} \dots f_{\tau_M} \quad (6.20)$$

y comprende las correlaciones propias de la colección seleccionada. Es importante tener en cuenta que el desarrollo (6.18) contiene todas las posibilidades de repartir los N índices colocando correlaciones entre ellos, lo que nos obligará a realizar un contaje de grafos con idéntico valor, ya que distintas maneras de numerar y disponer interacciones de pares pueden tener el mismo valor de la integral.

La primera observación es que una integral de grafo puede factorizarse en integrales irreducibles de menores números de partículas. Introducimos así el concepto de **l-racimo**

l-racimo o racimo de l partículas \equiv conjunto de l partículas donde cada una de ellas está unida directa o indirectamente a todas las otras.

Luego las integrales de racimo (provisorias, veremos más adelante qué factores conviene anteponer)

$$R_l \equiv \int \frac{d^{3l}q}{V^l} (\text{sus f's}) \quad (6.21)$$

son **irreducibles** ya que no admiten factorizaciones posteriores.

Entonces, un grafo genérico puede representarse como un conjunto de "cajas" rotuladas por el índice l, capaces de albergar, respectivamente, m_l racimos, con la restricción

$$N = \sum_l l m_l \quad (6.22)$$

De esta manera un grafo queda determinado por el conjunto $\{m_l\}$ o **configuración** y su valor será

$$G_N^{\{m_l\}} = \prod_l R_l^{m_l} \quad (6.23)$$

Como observamos anteriormente, cada configuración está degenerada, ya que hay muchas maneras de formar los conjuntos de racimos a partir de las N partículas, por lo tanto la integral de configuración se escribe como

$$Q_N = \sum_{\{m_l\}} g(\{m_l\}) \prod_l R_l^{m_l} \quad (6.24)$$

y nuestro problema es ahora calcular la degeneración $g(\{m_l\})$. Esta se compone de las $N!$ maneras de ordenar las partículas, debiéndose descontar dentro de cada arreglo, las $l!$ permutaciones dentro de cada racimo y las $m_l!$ permutaciones de los racimos formados. Así se obtiene

$$g(\{m_l\}) = \frac{N!}{\prod_l (l!^{m_l} m_l!)} \quad (6.25)$$

lo que nos permite escribir la integral de configuración en una versión simplificada,

$$Q_N = N! \sum_{\{m_l\}} \prod_l \left[\frac{1}{m_l!} \left(\frac{R_l}{l!} \right)^{m_l} \right] \quad (6.26)$$

Introduciendo la función de partición perfecta y repartiendo factores, teniendo en cuenta el vínculo (6.22) resulta la función de partición real

$$Z_N(V, T) = \sum_{\{m_l\}} \prod_l \left[\frac{1}{m_l!} \left(\frac{V^l R_l}{\lambda^{3l} l!} \right)^{m_l} \right] \quad (6.27)$$

pero, esta suma no se puede hacer analíticamente ya que las sumas se encuentran "anidadas": en efecto, se puede advertir que una vez elegido m_1 entre 0 y N , hay $(N - m_1)/2$ maneras de elegir m_2 , a continuación $(N - m_1 - 2 m_2)/3$ maneras de elegir m_3 y así siguiendo.

En estas situaciones –en general, cuando la función de partición no es sumable– se advierte la ventaja de la equivalencia de los conjuntos estadísticos; como sabemos que la EdE de un sistema macroscópico es la misma en todos los CE's, podemos elegir el que más conviene para nuestros objetivos. Veremos a continuación que el conjunto Gran Canónico remueve la dificultad de la suma: consideremos la función gran partición

$$Z_{GC}(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{m_l\}} \prod_l \left[\frac{1}{m_l!} \left(\frac{z^l V^l R_l}{\lambda^{3l} l!} \right)^{m_l} \right] \quad (6.28)$$

Vale la pena el ejercicio de desarrollar los primeros términos de la suma sobre N y las correspondientes sumas "anidadas" para reconocer que la totalidad de sumas y productos se puede reorganizar en la forma

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{m_l\}} \prod_l = \prod_l \sum_{m_l=0}^{\infty} \quad (6.29)$$

lo que permite factorizar la gran partición como

$$Z_{GC}(\mu, V, T) = \prod_l Z_l(\mu, V, T) \quad (6.30)$$

con

$$Z_l(\mu, V, T) = \sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{z^l V^l R_l}{\lambda^{3l} l!} \right)^{m_l} \equiv e \left(\frac{z^l V b_l}{\lambda^3} \right) \quad (6.31)$$

Esto es un gran avance, ya que la factorización permite interpretar que de alguna manera, estamos representando a nuestro sistema por **una colección de sistemas no interactuantes**. Además, para poder reconocer los factores, hemos redefinido las integrales para que sea

$$\left(\frac{z^l V^l R_l}{\lambda^{3l} l!} \right) = \left(\frac{z^l V b_l}{\lambda^3} \right) \quad (6.32)$$

es decir, con

$$\begin{aligned} b_l &= \frac{V^{l-1}}{l! \lambda^{3l-3}} R_l \\ &= \frac{1}{l! V \lambda^{3l-3}} \int d^{3l} q \text{ (sus f's)} \end{aligned} \quad (6.33)$$

La cantidad b_l aquí definida es la **integral de racimo** de la teoría de gases imperfectos. Vemos que los factores (6.31) representan funciones de partición GC de gases ideales con fugacidades efectivas

$$z_l = z^l b_l \quad (6.34)$$

o potenciales químicos efectivos

$$\mu_l = l \mu + \ln b_l \quad (6.35)$$

Entonces podemos interpretar que el sistema original se ha reorganizado en subsistemas no interactuantes, cada uno de los cuales es un gas de racimos irreducibles que se comportan como cuasimoléculas. La interacción se ha utilizado íntegramente en formar racimos y proporcionar las fugacidades efectivas.

Como hemos logrado factorizar el volumen GC en el espacio de Fock, la función de Massieu es una suma sobre los subsistemas –en este caso, los gases ideales de racimos–

$$\psi_{GC}(\mu, V, T) = \sum_l \frac{z^l V b_l}{\lambda^3} \quad (6.36)$$

de modo que las ramas de la EdE GC son series de potencias de la fugacidad,

$$PV = kT \frac{V}{\lambda^3} \sum_l z^l b_l \quad (6.37)$$

$$\langle N \rangle = \frac{V}{\lambda^3} \sum_l l z^l b_l \quad (6.38)$$

lo que reafirma que $P \neq n kT$. Además, la ecuación (6.37) muestra que la presión se compone de la suma de presiones parciales de los gases cuasimoleculares participantes.

B. Cálculo de los coeficientes del virial

Volvamos a nuestro propósito original de obtener una descripción microscópica para los coeficientes del virial. Para ello escribimos

$$\frac{\beta PV}{N} \equiv \sum_j B_j(T) n^{j-1} = \frac{\sum_l b_l z^l}{\sum_k k b_k z^k} \quad (6.39)$$

o sea

$$\sum_l b_l z^l = \left(\sum_j B_j(T) n^{j-1} \right) \left(\sum_k k b_k z^k \right) \quad (6.40)$$

y reemplazando las densidades por su expresión obtenida de (6.38), se puede extraer los coeficientes del virial comparando potencias de la fugacidad. Este procedimiento es fácil de realizar con un programa de cálculo simbólico; para los primeros coeficientes se puede obtener unos pocos a mano y son

$$b_1 = b_1 B_1 \quad (6.41)$$

$$b_2 = B_2 \frac{b_1^2}{\lambda^3} + 2B_1 b_2 \quad (6.42)$$

Siendo $b_1 = 1$, obtenemos $B_1 = 1$ y $B_2 = -\lambda^3 b_2$, que utilizando el correspondiente valor (6.33)

$$b_2 = \frac{1}{2\lambda^3} \int d^3 r f(r) \quad (6.43)$$

nos conduce al segundo coeficiente del virial (6.11) de la aproximación previa al desarrollo en grafos.

Con un poco más de esfuerzo se obtiene

$$B_3 = -\frac{1}{3V} \int d^3 q_1 d^3 q_2 d^3 q_3 f_{12} f_{13} f_{13} \quad (6.44)$$

y se demuestra que en general es

$$B_j = -\frac{j-1}{Vj!} \int d^{3j}q I_j^* \quad (6.45)$$

con I_j^* la suma de los diagramas de j -partículas doblemente conectados, que son aquellos en los que la supresión de cualquier nodo y sus líneas deja un racimo en el que cada partícula permanece conectada con todas las demás.

VII. GASES IMPERFECTOS. II. GASES IDEALES CUÁNTICOS

La condición de macroscopía $\frac{V}{\lambda^3} \gg 1$ o de espectro continuo $\frac{T}{\Theta} \gg 1$ se cumple para casi todos los gases en condiciones macroscópicas corrientes, pero la regla de buen contaje de Boltzmann en la aproximación de Stirling $N! \sim N^N$ nos da la función de partición perfecta en términos del **volumen específico**

$$Z_N^{(0)}(V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \sim \left(\frac{v}{\lambda^3} \right)^N \quad (7.1)$$

La fracción $\frac{v}{\lambda^3}$ no está obligada a ser grande en condiciones macroscópicas, de modo que se abren dos situaciones extremas:

1. Si $\frac{v}{\lambda^3} \gg 1$, entonces los paquetes de onda asociados a las partículas están casi todo el tiempo bien separados y podemos considerar a las mismas como distinguibles.
2. Si $\frac{v}{\lambda^3} \ll 1$, entonces las partículas son indistinguibles; no se puede asignar coordenadas e impulsos a cada una de ellas con certeza.

Por lo tanto la condición $v = \lambda^3$ determina un umbral que separa dos regímenes, que llamaremos respectivamente **no degenerado** y **degenerado**. La terminología hace honor a una cuestión semántica, que asigna el concepto de degenerar al opuesto de generar: si el segundo es crear, por consiguiente dar identidad, el opuesto es suprimir la identidad. La condición límite permite establecer dos escalas:

1. Para cada temperatura hay un **volumen o densidad de degeneración**

$$v_D(T) = \frac{h^2}{(2\pi m k T)^{3/2}} \equiv \frac{1}{n_D(T)} \quad (7.2)$$

2. Para cada densidad hay una **temperatura de degeneración**

$$T_D(n) = \frac{h^2}{2\pi m k v^{2/3}} \quad (7.3)$$

Un gas de partículas idénticas estará degenerado (o cuánticamente degenerado) cuando se encuentra a una temperatura $T < T_D$ y/o a una densidad $n > n_D$; se puede establecer matices, considerando al gas como débilmente o fuertemente degenerado. Evidentemente, a $T = 0$, todos los gases se encuentran **totalmente degenerados** ya que los paquetes de onda se superponen totalmente, abarcando el volumen de la caja en el límite termodinámico.

Pero, observando que la temperatura de degeneración a una dada densidad es

$$T_D = \frac{h^2}{2\pi m k V^{2/3}} N^{2/3} \equiv \frac{1}{\pi} \Theta_t N^{2/3} \gg \Theta_t \quad (7.4)$$

es posible tener temperaturas T en el medio del intervalo, es decir

$$\Theta_t \ll T \ll T_D \quad (7.5)$$

que sigue cumpliendo la condición de espectro continuo y por lo tanto simplifica las operaciones, ya que las sumas sobre estados se pueden aproximar fehacientemente por las integrales según la regla (4.35).

La indistinguibilidad tiene consecuencias sobre la función de partición canónica (4.26)

$$Z_C(N, V, T) = \sum_{|\Psi_k\rangle} \langle \Psi_k | e^{-\beta \hat{H}} | \Psi_k \rangle \quad (7.6)$$

ya que los vectores de estado $|\Psi_k\rangle$ tienen que cumplir con el **postulado de simetrización** o de **correlación spin-estadística**:

Los estados de N partículas indistinguibles deben pertenecer al subespacio totalmente simétrico o totalmente antisimétrico del espacio de Hilbert de N partículas según que el spin (en unidades de \hbar) sea entero o semientero.

Los espacios antedichos corresponden a los autoestados del **operador de intercambio** \hat{E}_{ij} cuya acción sobre los vectores de estado es intercambiar los números cuánticos i, j

$$\hat{E}_{ij} |\Psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \dots \mathbf{k}_i \dots \mathbf{k}_j \dots \mathbf{k}_N}\rangle = |\Psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \dots \mathbf{k}_j \dots \mathbf{k}_i \dots \mathbf{k}_N}\rangle \quad (7.7)$$

y los espacios totalmente simétrico $\mathcal{H}_N^{(S)}$ y totalmente antisimétrico $\mathcal{H}_N^{(A)}$ son los que contienen, respectivamente, a los estados simétrico y antisimétrico ante cualquier intercambio

$$\hat{E}_{ij} |\Psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \dots \mathbf{k}_i \dots \mathbf{k}_j \dots \mathbf{k}_N}\rangle^{(S)} = |\Psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \dots \mathbf{k}_i \dots \mathbf{k}_j \dots \mathbf{k}_N}\rangle^{(S)} \quad \forall i, j \quad (7.8)$$

$$\hat{E}_{ij} |\Psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \dots \mathbf{k}_i \dots \mathbf{k}_j \dots \mathbf{k}_N}\rangle^{(A)} = -|\Psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \dots \mathbf{k}_i \dots \mathbf{k}_j \dots \mathbf{k}_N}\rangle^{(A)} \quad \forall i, j \quad (7.9)$$

El postulado de correlación spin-estadística establece que los únicos estados posibles para sistemas de N partículas indistinguibles son los que cumplen

$$\hat{E}_{ij} |\Psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \dots \mathbf{k}_i \dots \mathbf{k}_j \dots \mathbf{k}_N}\rangle^{(\eta)} = \eta |\Psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \dots \mathbf{k}_i \dots \mathbf{k}_j \dots \mathbf{k}_N}\rangle^{(\eta)} \quad \forall i, j \quad (7.10)$$

con

$$\eta = (-1)^{2s/\hbar} \quad (7.11)$$

donde s es el spin entero o semientero de las partículas.

Para calcular los elementos de matriz de la función de partición, conviene partir de autoestados de impulso (o de vector de onda) de las partículas agregando el gl de spin, $|\mathbf{k}s\rangle$. De esta manera estaremos seguros de que cualquier vector de estado $|\Psi_k\rangle$ será autovector del Hamiltoniano

$$H_N |\Psi_k\rangle = \sum_i \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} |\Psi_k\rangle \quad (7.12)$$

y tendremos la función de partición

$$Z_C(N, V, T) = \frac{1}{N!} \sum_{|\Psi_k\rangle} \langle \Psi_k | e^{-\beta \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m}} | \Psi_k \rangle \quad (7.13)$$

Hemos incorporado el correcto conteo de Boltzmann, ya que como cada estado cambia con el factor $\eta = \pm$ cuando se intercambia dos índices cualesquiera, el elemento de matrix es invariante en cualquiera de las $N!$ permutaciones de índices, es decir

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \dots \mathbf{k}_i \dots \mathbf{k}_j \dots \mathbf{k}_N} | e^{-\beta \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m}} | \Psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \dots \mathbf{k}_i \dots \mathbf{k}_j \dots \mathbf{k}_N} \rangle = \langle \Psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \dots \mathbf{k}_j \dots \mathbf{k}_i \dots \mathbf{k}_N} | e^{-\beta \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m}} | \Psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \dots \mathbf{k}_j \dots \mathbf{k}_i \dots \mathbf{k}_N} \rangle \quad (7.14)$$

y resulta interesante observar la equivalencia clásico-cuántica

$$\frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} \longleftrightarrow \frac{1}{N!} \text{Tr} \quad (7.15)$$

Calcularemos los elementos de matriz en base a las tradicionales funciones de onda $\Psi_k(q)$, es decir

$$\langle \Psi_k | e^{-\beta \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m}} | \Psi_k \rangle = \int d^{3N}q \Psi_k^*(q) e^{-\beta \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m}} \Psi_k(q) \quad (7.16)$$

de modo que el próximo problema es construir funciones de onda de N partículas que cumplan con el postulado de simetrización. Para ello acudimos al **grupo de permutaciones de N objetos**: \hat{P} es un operador de permutación si

$$\hat{P}(1, 2, \dots, N) = (P1, P2, \dots, PN) \quad (7.17)$$

donde todos los elementos P_i pertenecen a la n -upla original. Las permutaciones ($N!$ en total) forman grupo, esto es

1. $P P' = P''$

2. $\exists I$ tal que $Pi = i$

3. $\exists P^{-1}$ tal que $PP^{-1} = P^{-1}P = I$.

Para acciones del operador de intercambio, se asigna a cada permutación una signatura η^P , donde P es el número de intercambios que dan lugar a la permutación y vale \pm .

Con ayuda de las permutaciones, se puede construir funciones de onda compatibles con el principio de simetrización en la forma de **permanentes** o **determinantes de Slater** respectivamente, a saber

$$\Psi_k(q) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\mathbf{k}_1 s_1}(\mathbf{q}_1) & \psi_{\mathbf{k}_1 s_1}(\mathbf{q}_2) & \cdots & \psi_{\mathbf{k}_1 s_1}(\mathbf{q}_N) \\ \psi_{\mathbf{k}_2 s_2}(\mathbf{q}_1) & \psi_{\mathbf{k}_2 s_2}(\mathbf{q}_2) & \cdots & \psi_{\mathbf{k}_2 s_2}(\mathbf{q}_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_{\mathbf{k}_N s_N}(\mathbf{q}_1) & \psi_{\mathbf{k}_N s_N}(\mathbf{q}_2) & \cdots & \psi_{\mathbf{k}_N s_N}(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix}_{\eta} \quad (7.18)$$

Vemos que cada elemento de la matriz es una función de onda monoparticular donde el índice de la variable coordenada corresponde a una permutación del índice de la variable vector de onda, de la forma $\psi_{\mathbf{k}_i s_i}(Pi)$. En notación compacta,

$$\Psi_k(q) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \prod_{i=1}^N \psi_{\mathbf{k}_i s_i}(P\mathbf{q}_i) \quad (7.19)$$

Con estas funciones de onda, teniendo en cuenta que la degeneración de spin es $g = 2s + 1$, que los términos de la suma no dependen de spin, y utilizando la ventaja del paso al continuo, la función de partición será

$$\begin{aligned} Z_C(N, V, T) &= \frac{1}{N!} \sum_{\{\mathbf{k}_i s_i\}} \frac{1}{N!} \sum_{PP'} \eta^{P+P'} \int d^{3N}q \left[\prod_j \psi_j^*(P\mathbf{q}_j) \right] \left[\prod_i e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \right] \left[\prod_k \psi_k(P\mathbf{q}_k) \right] \\ &= \frac{(gV)^N}{N!N!} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} \sum_{PP'} \eta^{P+P'} \prod_i \left[\psi_i^*(P\mathbf{q}_i) e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \psi_i(P\mathbf{q}_i) \right] \end{aligned} \quad (7.20)$$

A. La función de partición de dos partículas

Antes de continuar con la complicación que ofrece la expresión (7.20), es conveniente analizar un caso sencillo en el que se puede poner en evidencia el procedimiento y las nuevas magnitudes que aparecen. La función de onda de dos partículas en el espacio simétrico o

antisimétrico se puede expresar como

$$\begin{aligned}\Psi_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) &= \frac{\psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{q}_1)\psi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{q}_2) \pm \psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{q}_2)\psi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{q}_1)}{\sqrt{2}} \\ &= \pm\Psi_{\mathbf{k}_2\mathbf{k}_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \pm\Psi_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1)\end{aligned}\quad (7.21)$$

Por lo tanto el elemento de matriz de la exponencial del Hamiltoniano de dos partículas indistinguibles es

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{k}_1\mathbf{k}_2 | e^{-\beta\left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m}\right)} | \mathbf{k}_1\mathbf{k}_2 \rangle &= \int d^3q_1 d^3q_2 \frac{\psi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{q}_1)\psi_{\mathbf{k}_2}^*(\mathbf{q}_2) \pm \psi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{q}_2)\psi_{\mathbf{k}_2}^*(\mathbf{q}_1)}{\sqrt{2}} e^{-\beta\left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m}\right)} \frac{\psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{q}_1)\psi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{q}_2) \pm \psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{q}_2)\psi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{q}_1)}{\sqrt{2}} \\ &= e^{-\beta\left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m}\right)} \int d^3q_1 d^3q_2 \left[|\psi_{\mathbf{k}_1}\psi_{\mathbf{k}_2}|^2 \pm \psi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{q}_1)\psi_{\mathbf{k}_2}^*(\mathbf{q}_2)\psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{q}_2)\psi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{q}_1) \right] \\ &= e^{-\beta\left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m}\right)} \left[1 \pm \int \frac{d^3q_1 d^3q_2}{V^2} e^{-i\frac{\mathbf{p}_1 \cdot (\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)}{\hbar}} e^{-i\frac{\mathbf{p}_1 \cdot (\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1)}{\hbar}} \right]\end{aligned}\quad (7.22)$$

Así llegamos a

$$\begin{aligned}Z_2(V, T) &= \frac{1}{2} \left(\frac{V}{h^3}\right)^2 \int d^3p_1 d^3p_2 e^{-\beta\left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m}\right)} \left[1 \pm \frac{1}{V} \int d^3r e^{-i\frac{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2) \cdot \mathbf{r}}{\hbar}} \right] \\ &= Z_2^{(0)}(V, T) \pm \frac{1}{2} V \int d^3r \left| \int \frac{d^3p}{h^3} e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} e^{-i\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar}} \right|^2\end{aligned}\quad (7.23)$$

Si comparamos con el caso de dos partículas cuánticas interactuantes, su función de partición es

$$Z_2(V, T) \equiv Z_2^{(0)}(V, T) Q_2 = Z_2^{(0)}(V, T) \left[1 + \frac{1}{V} \int d^3r f(r) \right] \quad (7.24)$$

podemos extraer una **función de correlación cuántica** $f^{(Q)}(r)$ mediante la identificación

$$\pm \frac{1}{2} V \left| \int \frac{d^3p}{h^3} e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} e^{-i\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar}} \right|^2 = Z_2^{(0)}(V, T) \frac{1}{V} f^{(Q)}(r) \quad (7.25)$$

que da

$$f^{(Q)}(r) = \pm e^{-\frac{2\pi r^2}{\lambda^2}} \equiv e^{\beta V^{(Q)}}(r) - 1 \quad (7.26)$$

y hemos identificado al **potencial de Pauli**

$$V^{(Q)}(r) = -kT \ln \left(1 \pm e^{-\frac{2\pi r^2}{\lambda^2}} \right) \quad (7.27)$$

repulsivo y atractivo para fermiones.

B. La función de partición de N partículas

Retomamos ahora el calculo de (7.20), con las siguientes simplificaciones sucesivas que hacen amplio uso de las propiedades del grupo de permutaciones:

1. Llamemos $P\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_l$, es decir $\mathbf{q}_i = P^{-1}\mathbf{q}_l$. Por lo tanto

$$P'\mathbf{q}_i = P'P^{-1}\mathbf{q}_l = P''\mathbf{q}_l \quad (7.28)$$

entonces

$$\sum_{PP'} \eta^{P+P'} \prod_i \left[\psi_i^*(P\mathbf{q}_i) e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \psi_i(P'\mathbf{q}_i) \right] = N! \sum_{P''} \eta^{P''} \prod_i \left[\psi_i^*(l) e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \psi_i(P''\mathbf{q}_l) \right] \quad (7.29)$$

2. Luego (7.20) es

$$\begin{aligned} Z_N(V, T) &= \frac{(gV)^N}{N!} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} \sum_P \eta^P \prod_i \left[\psi_i^*(\mathbf{q}_i) e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \psi_i(P\mathbf{q}_i) \right] \\ &= \frac{(gV)^N}{N!} \sum_P \eta^P \int d^{3N}q \prod_i \int \frac{d^3p}{h^3} \left[\psi_i^*(\mathbf{q}_i) e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \psi_i(P\mathbf{q}_i) \right] \end{aligned} \quad (7.30)$$

y reencontramos la estructura de la función de correlación cuántica $f^{(Q)}(r)$ definida en (7.25), ya que las integrales sobre impulsos relacionan pares de coordenadas que difieren en una permutación

$$\int \frac{d^3p}{h^3} \psi_i^*(\mathbf{q}) e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \psi_i(P\mathbf{q}) = e^{-\frac{\pi(\mathbf{q} - P\mathbf{q})^2}{\lambda^2}} \equiv \sqrt{f^{(Q)}(\mathbf{q} - P\mathbf{q})} \quad (7.31)$$

Por lo tanto la función de partición de N partículas indistinguibles es

$$Z_N^{(Q)}(V, T) = \frac{(gV)^N}{N!\lambda^{3N}} \sum_P \eta^P \prod_i \int \frac{d^3q_i}{V} \int \sqrt{f^{(Q)}(\mathbf{q}_i - P\mathbf{q}_i)} \quad (7.32)$$

que es de la forma

$$Z_N^{(Q)}(V, T) = Z_N^{(0)}(gV, T) Q_N \quad (7.33)$$

con

$$Q_N = \sum_P \eta^P \prod_i \int \frac{d^3 q}{V} \int \sqrt{f^{(Q)}(\mathbf{q} - P\mathbf{q})} \quad (7.34)$$

Luego

$$Q_N = 1 + \eta \sum_{i \neq j} \int \frac{d^3 q_i d^3 q_j}{V^2} f_{ij}^{(Q)} + \eta^2 \sum_{i \neq j \neq k} \int \frac{d^3 q_i d^3 q_j d^3 q_k}{V^3} \sqrt{f_{ij}^{(Q)}} \sqrt{f_{jk}^{(Q)}} \sqrt{f_{ki}^{(Q)}} + \dots \quad (7.35)$$

que es una expansión en racimos de origen cuántico.

A orden más bajo, encontramos relaciones interesantes, que ilustran el significado de la correlación cuántica y sus consecuencias:

1.

$$Q_N \sim 1 + \eta \sum_{i \neq j} \int \frac{d^3 q_i d^3 q_j}{V^2} f_{ij}^{(Q)} \quad (7.36)$$

$$\sim \int \frac{d^{3N} q}{V^N} \prod_{i \neq j} (1 + \eta f_{ij}^{(Q)}) \quad (7.37)$$

que, nuevamente, permite la identificación del potencial de Pauli a través de la definición

$$1 + \eta [f^{(Q)}]^2(r) = e^{-\beta V^{(Q)}(r)} \quad (7.38)$$

2. A partir de la suma sobre pares en (7.36), podemos continuar como en el caso clásico y hacer

$$\begin{aligned} Q_N &\sim 1 + \eta \frac{N(N-1)}{2V} \int d^3 r f(r) \\ &\sim 1 + \eta \frac{N^2}{2V} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{2\pi x^2}{\lambda^2}} \right)^3 \\ &\sim 1 + \eta \frac{N^2 \lambda^3}{2^{5/2} V} \end{aligned} \quad (7.39)$$

Esto genera una diferencia de presión con respecto a la presión perfecta

$$\delta P^{(Q)} = kT \frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \equiv -\eta kT n^2 \frac{\lambda^3}{2^{5/2}} \quad (7.40)$$

que indica que hay un segundo coeficiente del virial

$$B^{(Q)} = -\eta \frac{\lambda^3}{2^{5/2}} \quad (7.41)$$

Por lo tanto, la presión de Fermi (Bose) es mayor (menor) que la del gas perfecto, reflejando el signo del potencial de Pauli.

3. De la factorización (7.33), en el límite considerado queda

$$Z_N^{(Q)} \sim Z_N^{(0)} \left(1 + \eta N n \frac{\lambda^3}{2^{5/2}} \right) \quad (7.42)$$

y si $n\lambda^3 \ll 1$ (gas débilmente degenerado), esto es

$$Z_N^{(Q)} \sim Z_N^{(0)} e^{\left(\eta \frac{n\lambda^3}{2^{5/2}} \right) N} \quad (7.43)$$

Esta relación indica que la indistinguibilidad de las partículas y la necesidad de cumplir con el postulado de simetrización, aún en el límite de baja degeneración, tiene un efecto sobre el volumen en fase, vale decir sobre el total de estados accesibles, que disminuye para fermiones y aumenta para bosones –revelando una vez más la presencia de las seudofuerzas de Pauli.

VIII. LAS ESTADÍSTICAS CUÁNTICAS

El procedimiento exitoso en el caso del gas real clásico, a saber, construir la función de partición gran canónica sumando las expansiones en racimos de las funciones de partición, y posteriormente reorganizar las sumas y productos, podría aplicarse al problema de los gases cuánticos pero resulta sumamente engorroso. Sin embargo, si se toma en cuenta los espectros monoparticulares con sus energías cinéticas $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, cualquier configuración microscópica del sistema queda definida por el conjunto de números de ocupación $\{n_{\mathbf{k}}\}$, con los vínculos

$$N = g \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \quad (8.1)$$

$$E = g \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \quad (8.2)$$

donde hemos tenido en cuenta la degeneración g de los grados de libertad de spin. En estas expresiones, E y N son los valores microscópicos correspondientes al microestado definido por la configuración de las ocupaciones, sobre los cuales se realizan las sumas canónica y gran canónica, respectivamente. En particular, podemos escribir cada función de partición como

$$Z_N^{(Q)} = \sum_{\{n_{\mathbf{k}}\}} e^{-\beta E} \quad (8.3)$$

Como las partículas son indistinguibles, cada configuración de ocupaciones individualiza unívocamente al microestado, la suma está completa y no hay factores de contaje. En otras palabras, dar las ocupaciones identifica completamente el vector de estado $|\Psi_k\rangle$ o la función de onda $\Psi_k(q)$. Entonces la función de partición gran canónica tiene el formato de sumas anidadas, a saber

$$Z_{GC}^{(Q)} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^N \sum_{n_2=0}^{N-n_1} \dots \prod_{\mathbf{k}} \left[e^{-\beta g n_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \right] \quad (8.4)$$

Si se lleva a cabo un recuento de términos como en el caso del gas real, se concluye que las sumas anidadas pueden expresarse como producto de sumas, esto es

$$Z_{GC}^{(Q)} = \prod_{\mathbf{k}} (Z_{\mathbf{k}})^g \quad (8.5)$$

con factores

$$Z_{\mathbf{k}} = \sum_{n_{\mathbf{k}}=0}^{\infty} e^{-\beta n_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \quad (8.6)$$

Vemos que la pérdida de identidad de las partículas otorga a los estados monoparticulares la responsabilidad de la Termodinámica, ya que las funciones de estado macroscópicas se

expresan como sumas sobre los estados cuánticos de las partículas. En particular, tendremos

$$\psi^{(Q)} = \beta PV = g \sum_{\mathbf{k}} \ln Z_{\mathbf{k}} \equiv g \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} \quad (8.7)$$

$$\langle N \rangle = g \sum_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle \quad (8.8)$$

$$U = g \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}} \quad (8.9)$$

con el **número medio de ocupación** y la **energía media de ocupación** por estado,

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = z \frac{\partial \psi_{\mathbf{k}}}{\partial z} \quad (8.10)$$

$$U_{\mathbf{k}} = -\frac{\partial \psi_{\mathbf{k}}}{\partial \beta} = \langle n_{\mathbf{k}} \rangle \varepsilon_{\mathbf{k}} \quad (8.11)$$

Las funciones de gran partición por estado deben calcularse separadamente para cada estadística teniendo en cuenta los números de ocupación compatibles con el principio de simetrización. Los casos son:

1. Estadística de Bose: los estados cuánticos totalmente simétricos admiten ocupaciones arbitrarias de los estados monoparticulares, es decir $0 \leq n_{\mathbf{k}} \leq \infty$, luego

$$\begin{aligned} Z_{\mathbf{k}}^{(B)} &= \sum_{n_{\mathbf{k}}=0}^{\infty} e^{-\beta n_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}} \text{ si y sólo si } \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu > 0 \quad \forall \mathbf{k} \end{aligned} \quad (8.12)$$

Esto significa que sólo es posible una estadística de Bose si $\mu < 0$ ($z < 1$ o $\alpha > 0$)

2. Estadística de Fermi: los estados cuánticos totalmente antisimétricos sólo admiten ocupaciones 0 o 1 de los estados de impulso (compatibles con la degeneración de spin), luego

$$\begin{aligned} Z_{\mathbf{k}}^{(F)} &= \sum_{n_{\mathbf{k}}=0}^1 e^{-\beta n_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \\ &= 1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \end{aligned} \quad (8.13)$$

Las dos estadísticas se resumen en una única expresión, que es el punto de partida común para la construcción de la Termodinámica

$$Z_{\mathbf{k}}^{(\eta)} = \left[1 - \eta e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \right]^{-\eta} \quad (8.14)$$

Así tenemos la siguiente Termodinámica de los estados cuánticos monoparticulares

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(\eta)} = -\eta \ln \left[1 - \eta e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \right] \quad (8.15)$$

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle^{(\eta)} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - \eta} \quad (8.16)$$

$$U_{\mathbf{k}}^{(\eta)} = \langle n_{\mathbf{k}} \rangle^{(\eta)} \varepsilon_{\mathbf{k}} \quad (8.17)$$

y a partir de la función de Massieu total,

$$\psi^{(\eta)} = -\eta g \sum_{\mathbf{k}} \ln \left[1 - \eta e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \right] \quad (8.18)$$

obtenemos la EdE gran canónica

$$\langle N \rangle^{(\eta)} = g \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - \eta} \quad (8.19)$$

$$U^{(\eta)} = g \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - \eta} \quad (8.20)$$

Existe una relación importante entre el gran potencial y la energía interna, como surge de consideraciones dimensionales. Recordando las reglas para paso al continuo de sumas cuánticas, (8.18) es

$$\psi^{(\eta)} = -\eta g \int d\varepsilon g(\varepsilon) \ln \left[1 - \eta e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right] \quad (8.21)$$

donde

$$\int d\varepsilon g(\varepsilon) = \frac{gV}{h^3} 4\pi(2m^3)^{1/2} \int d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \equiv \frac{gV}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int dx x^{1/2} \quad (8.22)$$

en términos de la energía sin dimensiones $x = \beta\varepsilon$. Por lo tanto, como el integrando de (8.21) depende de x y está parametrizado por α , es

$$\psi^{(\eta)} = -\eta \frac{gV}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int dx x^{1/2} \psi(x; \alpha) \equiv a(\alpha) V \beta^{-\frac{3}{2}} \quad (8.23)$$

donde $\psi(x; \alpha)$ es el factor que acompaña a $g(\varepsilon)$ en (8.22) y a es una función de $\alpha = -\beta\mu$ determinada por la forma del integrando, de modo que al derivar se observa que la energía total de **todos** los gases ideales satisface

$$U = \frac{3}{2} PV \quad (8.24)$$

o bien, la presión es dos tercios de la densidad de energía. Este resultado no tiene que ver con el carácter de perfecto o imperfecto del gas y es de naturaleza estrictamente dimensional -se puede comprobar también que el factor 3 revela el número de dimensiones del espacio y

el factor $1/2$, la relación de dispersión energía–impulso. De esta manera, la EdE GC siempre puede expresarse en términos de número medio de partículas y energía media, lo que suprime el incómodo logaritmo que aparece en la expresión del gran potencial.

Empleando la relación (8.23), se pueden escribir las correspondientes integrales de la EdE en términos de funciones sin dimensiones $F_\sigma^{(\eta)}(\alpha)$ Estas son

$$\langle N \rangle^{(\eta)} = \frac{gV}{\lambda^3} F_{3/2}^{(\eta)}(\alpha) \quad (8.25)$$

$$P^{(\eta)}V \equiv \frac{2}{3}U^{(\eta)} = \frac{gV}{\lambda^3} kT F_{5/2}^{(\eta)}(\alpha) \quad (8.26)$$

con las funciones de las estadísticas cuánticas

$$F_\sigma^{(\eta)}(\alpha) = \frac{1}{\Gamma(\sigma)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\sigma-1}}{e^{x+\alpha} - \eta} \quad (8.27)$$

y vale la pena tener presente los casos particulares $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$, $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$ para su empleo futuro.

Un caso particular interesante es cuando $\mu < 0$ (equivalentemente, $\alpha > 0$ o $z < 1$), ya que en este caso el número de ocupación es

$$\begin{aligned} n^{(\eta)}(x) &= \frac{e^{-(x+\alpha)}}{1 - \eta e^{-(x+\alpha)}} \\ &= e^{-(x+\alpha)} \sum_{l \geq 0} \eta^l e^{-l(x+\alpha)} \\ &= \sum_{l \geq 1} \eta^{l-1} e^{-l(x+\alpha)} \end{aligned} \quad (8.28)$$

de modo que las funciones de la estadística adoptan la forma

$$\begin{aligned} F_\sigma^{(\eta)}(\alpha) &= \frac{1}{\Gamma(\sigma)} \int_0^\infty dx x^{\sigma-1} \sum_{l \geq 1} \eta^{l-1} e^{-l(x+\alpha)} z^l \\ &= \frac{1}{\Gamma(\sigma)} \sum_{l \geq 1} \eta^{l-1} \frac{z^l}{l^\sigma} \int_0^\infty dy y^{\sigma-1} e^{-y} \end{aligned} \quad (8.29)$$

Las series de potencias

$$F_\sigma^{(\eta)}(z) = \sum_{l \geq 0} \eta^{l-1} \frac{z^l}{l^\sigma} \quad (8.30)$$

convergen siempre ya que $z < 1$. Vemos entonces que cuando $\mu < 0$ la EdE de las estadísticas cuánticas es de la forma de una expansión en racimos,

$$P^{(\eta)}V \equiv \frac{2}{3}U^{(\eta)} = \frac{gV}{\lambda^3} kT \sum_{l \geq 1} \eta^{l-1} \frac{z^l}{l^{5/2}} \quad (8.31)$$

$$\langle N \rangle^{(\eta)} = \frac{gV}{\lambda^3} \sum_{l \geq 1} \eta^{l-1} \frac{z^l}{l^{3/2}} \quad (8.32)$$

con integrales de racimo

$$b_l^{(Q)} = \frac{\eta^{l-1}}{l^{5/2}} \quad (8.33)$$

La condición estipulada, $\mu < 0$, se cumple siempre para el gas de Bose y sólo en cierto límite para el gas de Fermi. La situación extrema $\mu \ll 0$ ($\alpha \gg 1$ o $z \gg 1$) corresponde a la recuperación de la distinguibilidad clásica de las partículas, porque el número de ocupación se aproxima bien por el factor de Boltzmann, en otras palabras

$$n^{(\eta)}(x) = \frac{1}{e^{(x+\alpha)} - \eta} \sim e^{-(x+\alpha)} = e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon} \quad (8.34)$$

y la ecuación de estado es la de un gas perfecto no degenerado, ya que las series sólo contienen el primer término. Como $b_1^{(Q)} = 1$, observamos además que en este límite clásico es $z = \frac{n\lambda^3}{g}$, entonces la ocupación clásica toma la forma

$$n(\varepsilon) = \frac{n}{g} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} e^{-\beta\varepsilon} \quad (8.35)$$

IX. EL GAS DE FERMI DEGENERADO

La ocupación es

$$n(\varepsilon; \mu, T) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (9.1)$$

y consideraremos el caso en que la longitud de onda térmica es no menor que la separación entre partículas, $\lambda \gtrsim d = v^{1/3}$. En estas condiciones el potencial repulsivo de Pauli está activo y aparece un costo energético para agregar una partícula, luego $\mu \sim U(N+1) - U(N) > 0$ (o sea $\alpha < 0$ y $z > 1$) ya que no se puede ocupar estados ocupados. Desde otro punto de vista, éste es el costo de construir una nueva función de onda antisimétrica. La forma del número de ocupación se obtiene analizando los casos particulares

$$n(\varepsilon = 0) = \frac{1}{e^{\alpha+1}} \sim 1 \quad (9.2)$$

$$n(\varepsilon = \mu) = \frac{1}{2} \quad (9.3)$$

$$n(\varepsilon \gg \mu) \sim 0 \quad (9.4)$$

La primera aproximación es válida si $\alpha \ll 0$. Si examinamos ahora la región de transición definida por el intervalo de energías $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{0,1} - \varepsilon_{0,9}$, donde los subíndices indican valores del número de ocupación, un sencillo cálculo da

$$\Delta\varepsilon = 2 \ln 9 kT \sim 4,4 kT \quad (9.5)$$

de modo que cuando la temperatura sea mucho menor que el potencial químico, $\beta\mu \gg 1$, será $\alpha \ll 0$ y la distribución del el gas de Fermi ultradegenerado no se distingue de la **distribución escalón**

$$n(\varepsilon) = \Theta(\mu_0 - \varepsilon) \quad (9.6)$$

donde $\mu_0 \equiv \varepsilon_F$ representa la energía del último estado ocupado o **energía de Fermi**.

La EdE se expresa en términos de las **funciones de Fermi** $f_\sigma(\alpha) = F_\sigma^{(-)}(\alpha)$

$$f_\sigma(\alpha) = \frac{1}{\Gamma(\sigma)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\sigma-1}}{e^x + \alpha + 1} \quad (9.7)$$

que no admite un desarrollo en serie por ser $z > 1$. En cambio, en el límite ultradegenerado se puede integrar,

$$f_\sigma(\alpha) = \frac{1}{\Gamma(\sigma)} \int_0^\infty dx x^{\sigma-1} \Theta(-\alpha - x) = \frac{1}{\sigma \Gamma(\sigma)} (-\alpha)^\sigma \quad (9.8)$$

y la EdE toma la forma

$$PV \equiv \frac{2}{3}U = \frac{gV}{\lambda^3} kT \frac{2}{5\Gamma(5/2)} (\beta\mu)^{5/2} \quad (9.9)$$

$$\langle N \rangle = \frac{gV}{\lambda^3} \frac{2}{3\Gamma(3/2)} (\beta\mu)^{3/2} \quad (9.10)$$

De aquí podemos extraer las siguientes conclusiones:

1. La medida de la imperfección del gas está dada por el cociente

$$\frac{PV}{\langle N \rangle kT} = \frac{2}{5} \beta \mu_0 \neq 1 \quad (9.11)$$

que además nos da la energía interna del gas ultradegenerado,

$$U = \frac{3}{5} \langle N \rangle \mu_0 \quad (9.12)$$

2. Las relaciones (9.9) y (9.10) son independientes de la temperatura, ya que como $\lambda^3 = \left(\frac{\hbar^2}{2\pi m}\right)^{3/2} \beta^{3/2}$, la densidad del gas totalmente degenerado por grado de libertad de spin es

$$\frac{n}{g} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m \mu_0}{\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (9.13)$$

y se puede expresar la energía de Fermi o potencial químico a temperatura cero como

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2\pi m} \left(\frac{3\sqrt{\pi} n}{4 g}\right)^{2/3} \quad (9.14)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left(6\pi^2 \frac{n}{g}\right)^{2/3} \quad (9.15)$$

El gas de Fermi ultradegenerado exhibe **escalas características**, que son válidas cuando la temperatura es finita pero inferior a la de degeneración del gas a la dada densidad. Además de la escala de energías establecida por μ_0 o ε_F , tendremos:

1. Escala de temperatura: resulta natural definir la **temperatura de Fermi** $T_F(n) = \varepsilon_F/k$, es decir en base a (9.14) y (9.15)

$$T_F \sim n^{2/3} \sim T_D(n) \quad (9.16)$$

Vemos que salvo factores sin importancia, la escala de la temperatura de Fermi es la de degeneración del gas, de modo que todo lo que venimos diciendo vale para $T \ll T_F$.

2. Escala de impulsos: el **impulso de Fermi** o **radio de la esfera de Fermi** que contiene los estados ocupados en el espacio de impulsos, $p \leq p_F$, queda definido en base a (9.14),

$$p_F = \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{n}{g} \right)^{1/3} \quad (9.17)$$

3. Escala de vectores de onda: el **vector de onda de Fermi** o **radio de la esfera de Fermi** que contiene los estados ocupados en el espacio recíproco, $k \leq k_F$, queda definido en base a (9.15),

$$k_F = \left(6\pi^2 \frac{n}{g} \right)^{1/3} \quad (9.18)$$

4. Escala de longitudes de onda: las longitudes de onda permitidas para un gas ultrade-generado son mayores que la de Fermi ($\lambda > \lambda_F$) con

$$\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F} \sim \frac{1}{n^{1/3}} = v^{1/3} = d \quad (9.19)$$

5. Escala de presión: la presión de Fermi P_F es no nula, ya que de acuerdo con la forma de la energía total y la dependencia de la energía de Fermi con la densidad, se

$$\begin{aligned} P_F &= - \frac{\partial \left(\frac{3}{5} \langle N \rangle \varepsilon_F \right)}{\partial V} \\ &= - \frac{\partial \left(a V^{-2/3} \right)}{\partial V} \text{ a constante} \\ &= \frac{2}{3} \frac{U}{V} \end{aligned} \quad (9.20)$$

tal como vimos anteriormente para todos los gases ideales con relación de dispersión cuadrática.

6. Escala de compresibilidad: el gas de Fermi es compresible a temperatura cero: pues siendo $\kappa = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P}$ se puede escribir la **incompresibilidad**

$$\frac{1}{\kappa_F} = n \frac{\partial P_F}{\partial n} \quad (9.21)$$

y siendo $P_F = b n^{5/3}$, con b otra constante, resulta

$$\frac{1}{\kappa_F} = \frac{2}{3} n \varepsilon_F \quad (9.22)$$

A. El gas de Fermi a temperatura finita: la expansión de Sommerfeld

Cuando la temperatura continúa siendo menor que la de degeneración, pero no lo suficiente como para que el número de ocupación pueda representarse por un escalón –en otras palabras, cuando el ancho kT de la superficie de Fermi deja de ser despreciable con relación a la posición ε_F de la misma–, para establecer la EdE es necesario poder expresar las integrales de Fermi (9.7) en forma analítica. Para ello se cuenta con la **expansión asintótica** ideada por Sommerfeld que consiste en lo siguiente. Se propone una integral que generaliza las que aparecen en la EdE,

$$I_S(T) = \int_0^\infty dx \frac{f(x)}{e^{x-\beta\mu} + 1} \quad (9.23)$$

llamada **integral de Sommerfeld**, donde $f(x)$ es una función arbitraria, analítica en $x = \beta\mu$ y que crece más lentamente que una exponencial cuando x tiende a infinito. Se parte el intervalo de integración y se reescribe convenientemente el integrando, es decir

$$\begin{aligned} I_S(T) &= \int_0^{\beta\mu} dx f(x) \left(1 - \frac{1}{e^{\beta\mu-x} + 1}\right) + \int_{\beta\mu}^\infty dx \frac{f(x)}{e^{x-\beta\mu} + 1} \\ &= \int_0^{\beta\mu} dx f(x) + \int_{\beta\mu}^0 dx \frac{f(x)}{e^{\beta\mu-x} + 1} + \int_{\beta\mu}^\infty dx \frac{f(x)}{e^{x-\beta\mu} + 1} \\ &= \int_0^{\beta\mu} dx f(x) - \int_0^{\beta\mu} dy \frac{f(\beta\mu-y)}{e^y + 1} + \int_0^\infty dy \frac{f(\beta\mu+y)}{e^y + 1} \end{aligned} \quad (9.24)$$

Pero esperamos que mientras sea $T \ll \mu$ se mantiene el orden de magnitud $\mu \sim \mu_0$, luego $\beta\mu \gg 1$ y en la integral que tiene esta variable como límite superior se puede sustituir, teniendo en cuenta que para valores grandes de la variable el integrando es de orden e^{-y} por una función que crece más lentamente que e^y . Entonces, reagrupando y utilizando la analiticidad de $f(x)$, se tiene

$$\begin{aligned} I_S(T) &= \int_0^{\beta\mu} dx f(x) + \int_0^\infty dy \frac{f(\beta\mu+y) - f(\beta\mu-y)}{e^y + 1} \\ &= \int_0^{\beta\mu} dx f(x) + 2f'(\beta\mu) \int_0^\infty dy \frac{y}{e^y + 1} + \frac{2f'''(\beta\mu)}{3!} \int_0^\infty dy \frac{y^3}{e^y + 1} + \dots \end{aligned} \quad (9.25)$$

de modo que necesitamos los valores de las integrales definidas

$$I_n = \int_0^\infty dy \frac{y^n}{e^y + 1} \quad (9.26)$$

que se calculan así:

$$I_n = \int_0^\infty dy y^n e^{-y} \sum_{l \geq 0} (-)^l e^{-ly}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{l \geq 1} (-)^{l+1} \int_0^\infty dy y^n e^{-ly} \\
&= \sum_{l \geq 1} \frac{(-)^{l+1}}{l^{n+1}} \Gamma(n+1) \\
&= n! \left[\sum_{l \text{ impar}} \frac{1}{l^{n+1}} - \sum_{l \text{ par}} \frac{1}{l^{n+1}} \right] \\
&= n! \left[\sum_{l \geq 1} \frac{1}{l^{n+1}} - 2 \sum_{l \geq 1} \frac{1}{(2l)^{n+1}} \right] \\
&= n! \left(1 - \frac{1}{2^n} \right) \zeta(n+1)
\end{aligned} \tag{9.27}$$

con las **funciones de Riemann** $\zeta(x)$ o series armónicas generalizadas

$$\zeta(x) = \sum_{l \geq 1} \frac{1}{l^x} \tag{9.28}$$

Con los valores tabulados de estas funciones se obtiene finalmente la expansión de Sommerfeld

$$I_S(T) = \int_0^{\beta\mu} dx f(x) + \frac{\pi^2}{6} f'(\beta\mu) + \frac{7\pi^4}{360} f'''(\beta\mu) + \dots \tag{9.29}$$

que equivale a una expansión del número de ocupación en la forma

$$n(x) = H(\beta\mu - x) - \frac{\pi^2}{6} \delta'(\beta\mu - x) - \frac{7\pi^4}{360} \delta'''(\beta\mu - x) + \dots \tag{9.30}$$

Vemos entonces que las derivadas de la delta de Dirac están a cargo de proporcionar el ensanchamiento de la superficie de Fermi alrededor del potencial químico. Es importante tener en cuenta que se trata de **correcciones**: el gas de Fermi será reconocible como tal mientras exista una superficie de Fermi, es decir, en tanto y en cuanto su espesor sea mucho menor que la propia energía de Fermi.

Finalmente, si la integral que se nos presenta está expresada en la variable energía, el procedimiento anterior lleva fácilmente a la expansión

$$\begin{aligned}
I_S(T) &= \int_0^\infty d\varepsilon \frac{f(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \\
&= \int_0^\mu d\varepsilon f(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (kT)^4 f'''(\mu) + \dots
\end{aligned} \tag{9.31}$$

B. Aplicaciones de la expansión de Sommerfeld

Esta expansión se aplica al cálculo de las funciones de Fermi para $f(x) = \frac{x^{\sigma-1}}{\Gamma(\sigma)}$ y resulta

$$\begin{aligned} f_{\sigma}(\beta\mu) &= \frac{1}{\Gamma(\sigma)} \left[\frac{(\beta\mu)^{\sigma}}{\sigma} + \frac{\pi^2}{6} (\sigma-1) (\beta\mu)^{\sigma-2} + \frac{7\pi^4}{360} (\sigma-1) (\sigma-2) (\sigma-3) (\beta\mu)^{\sigma-4} + \dots \right] \\ &= \frac{(\beta\mu)^{\sigma}}{\sigma\Gamma(\sigma)} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \sigma (\sigma-1) \frac{1}{(\beta\mu)^2} + \frac{7\pi^4}{360} \sigma (\sigma-1) (\sigma-2) (\sigma-3) \frac{1}{(\beta\mu)^4} + \dots \right] \end{aligned} \quad (9.32)$$

La primera aplicación es al cálculo del potencial químico en función de la temperatura. Para ello partimos escribiendo la ecuación para el número medio de partículas en la forma

$$\frac{n\lambda^3}{g} = f_{3/2}(\beta\mu) \quad (9.33)$$

y (9.32) nos da

$$\frac{n\lambda^3}{g} = \frac{4(\beta\mu)^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8(\beta\mu)^2} + \dots \right] \quad (9.34)$$

Ahora procedemos por aproximaciones sucesivas teniendo en cuenta que se trata de una expansión asintótica para $\beta\mu \gg 1$. Luego, al orden más bajo tenemos

$$\frac{n\lambda^3}{g} = \frac{4(\beta\mu_0)^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} \quad (9.35)$$

que es la ecuación encontrada anteriormente, que define el potencial químico a $T = 0$ o energía de Fermi. La primera corrección se obtiene tomando un término más en la expansión y reemplazando en él el valor de μ_0 , es decir, para calcular un nuevo potencial químico μ_1 , consideramos

$$\frac{n\lambda^3}{g} = \frac{4(\beta\mu_1)^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8(\beta\mu_0)^2} \right] \quad (9.36)$$

Pero en vista de la relación (9.35), esto es

$$\mu_0^{3/2} = \mu_1^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \quad (9.37)$$

de donde

$$\mu_1(T) = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \quad (9.38)$$

Vemos que el potencial químico se hace **menos positivo** cuando T crece. Esto es necesario para conservar el área bajo la curva de las ocupaciones, que representa el número total de partículas

$$N = \int_0^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) n(\varepsilon) \quad (9.39)$$

y además indica que cuando $T \sim T_F$, $\mu \sim 0$. La estimación no es rigurosa ya que cuando T continúa aumentando hacia T_F se necesitan más términos en la expansión de Sommerfeld para aproximar las integrales de Fermi, pero podemos esperar que estas correcciones de orden superior sobre (9.38) preserven el orden de magnitud para el cambio de signo de $\mu(T)$. Entonces concluimos que cuando $T > T_F$, $\mu < 0$ como sucede con un gas clásico, de modo que hemos pasado el umbral de la transición entre los regímenes degenerado y levemente degenerado, o no degenerado.

La siguiente aplicación es al cálculo de la energía total. Para ello utilizamos las dos ramas de la EdE y conseguimos el cociente

$$\frac{U}{\langle N \rangle kT} = \frac{3}{2} \frac{f_{5/2}(\beta\mu)}{f_{3/2}(\beta\mu)} \quad (9.40)$$

Empleando las correspondientes expresiones (9.7), resulta

$$\begin{aligned} \frac{U}{\langle N \rangle} &= \frac{3}{5} \mu \frac{\left[1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{15}{4} \frac{1}{(\beta\mu)^2} \right]}{\left[1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{(\beta\mu)^2} \right]} \\ &\sim \frac{3}{5} \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \left[1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (9.41)$$

cuyo resultado final es

$$U = \frac{3}{5} \langle N \rangle \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \quad (9.42)$$

Entonces, el calor específico (a volumen constante) de los fermiones es

$$C_V = k \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} \ll k \quad (9.43)$$

Es importante notar que la proporcionalidad $C_V \sim T$ para el gas de Fermi degenerado es **independiente de la dimensión espacial**, tal como se puede comprobar estudiando separadamente los casos bi y tridimensional.

X. APLICACIONES DE LA TEORÍA DEL GAS DE FERMI: MAGNETISMO DE LOS FERMIONES

La estadística del gas de Fermi ideal se aplica a

1. Sistemas naturales como el gas de electrones en metales, con $T_F \sim 10^4 \text{K}$, y gases de protones, neutrones y electrones en interiores de estrellas y atmósferas estelares, con $T_F \sim 10^9 \text{K}$. De hecho la aplicación de la teoría al gas de electrones en metales fue propuesto por Sommerfeld hacia 1929.
2. Sistemas "teóricos" obtenidos por extrapolación de los naturales, como es el caso de la **materia nuclear**, un gas ficticio de igual cantidad de protones y neutrones en el límite termodinámico, a la densidad que se encuentra en el centro de los núcleos grandes. En este caso, $T_F \sim 10^{10} \text{K}$.
3. Sistemas "de laboratorio" como el ^3He líquido ($T_F \sim 5 \text{K}$) y los gases diluidos atrapados en trampas magnéticas u ópticas, donde T_F puede ser del orden de las decenas o centenas de nK.

Todos estos sistemas son **paramagnéticos**, pues tienen **momento dipolar magnético**

$$\mu = \mu_B \sigma \quad (10.1)$$

con $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ el **magnetón de Bohr** y con σ la terna de **matrices de Pauli** relacionadas con el spin por $\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$. Además, las partículas cargadas –típicamente, electrones y protones– exhiben **diamagnetismo**. El Hamiltoniano general para una partícula con carga q y momento dipolar magnético en presencia de un campo $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ es

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (10.2)$$

de modo que el correspondiente potencial termodinámico de equilibrio será $\Phi = \Phi_0 - \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$ con el momento magnético de componentes

$$M_i = - \frac{\partial \Phi}{\partial B_i} \equiv \frac{\partial \psi}{\partial (\beta B_i)} \quad (10.3)$$

e interesa calcular la **susceptibilidad magnética**

$$\chi_{ij} = \frac{\partial m_i}{\partial B_j} \quad (10.4)$$

con la **magnetización** $\mathbf{m} = \frac{\mathbf{M}}{V}$.

Mostraremos a continuación el empleo de la teoría general para el cálculo de la susceptibilidad paramagnética de cualquier gas de fermiones de spin 1/2 (electrones, protones, neutrones, átomos de helio), y diamagnética de cualquier gas de fermiones cargados.

A. Paramagnetismo de Pauli

En presencia de un campo magnético, los niveles de energía monoparticulares $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, que alojan los estados \pm de proyecciones de spin en la dirección del campo, experimentan un desdoblamiento en niveles $\varepsilon_{\mathbf{k}} \pm \mu_B B$. El nivel de más baja energía corresponde a la proyección del momento magnético paralela al campo, el mayor a la antiparalela; la relación con la proyección de spin depende del signo de la carga que aparece en el magnetón de Bohr. La brecha entre los dos nuevos niveles es $\Delta\varepsilon = 2\mu_B B$. Podemos pensar que el gas de Fermi original con doble ocupación de los niveles de energía se desdobra en dos gases de Fermi ideales que no interactúan entre sí, con sus espectros desplazados en $\pm\mu_B B$ con respecto al espectro traslacional. Por lo tanto el número de partículas tiene dos contribuciones, $\langle N \rangle = \langle N_+ \rangle + \langle N_- \rangle$ y el momento magnético es $M = \mu_B (\langle N_+ \rangle - \langle N_- \rangle)$. Esto significa

$$\begin{aligned}
M &= \mu_B \sum_{\mathbf{k}} [n(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu_B B) - n(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \mu_B B)] \\
&\sim -2\mu_B^2 B \sum_{\mathbf{k}} \left. \frac{\partial n}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right|_{B=0} \\
&= -2\mu_B^2 B \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} \\
&= 2\mu_B^2 B \int_0^\infty d\varepsilon n(\varepsilon) \frac{\partial g}{\partial \varepsilon} \\
&= 2\mu_B^2 B \left[\int_0^\mu d\varepsilon \frac{\partial g}{\partial \varepsilon} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{\partial^2 g(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^2} \right] \tag{10.5}
\end{aligned}$$

El primer término es $g(\mu) = a\mu^{1/2}$ de modo que la derivada segunda contribuye $-\frac{g(\mu)}{4\mu^2}$ y

$$\begin{aligned}
M &= 2\mu_B^2 B g(\mu) \left[1 - \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right] \\
&= 2\mu_B^2 B \left\{ a\mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \right\} \left[1 - \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]
\end{aligned}$$

$$\sim 2\mu_B^2 B g(\varepsilon_F) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \quad (10.6)$$

Con la expresión para la densidad del gas ultradegenerado, la magnetización queda en la forma

$$m = \frac{3}{2} \mu_B^2 B \frac{n}{\varepsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \equiv \chi B \quad (10.7)$$

y observamos que la susceptibilidad tiene la misma dependencia con la temperatura que el propio potencial químico, con un valor finito a temperatura cero.

Esto contrasta con el comportamiento clásico donde rige la **ley de Curie**, según la cual la susceptibilidad de un gas ideal de spin decrece como $\frac{C}{T}$. Brevemente, esto se puede estimar de la siguiente manera: si $T \gg T_F$, el gas es no degenerado y la fugacidad es $z = \frac{n\lambda^3}{g}$, de modo que para cada una de las especies se tiene el correspondiente potencial químico

$$\mu_{\pm} = kT \ln z_{\pm} = kT \ln \langle N_{\pm} \rangle + c(T, V) \quad (10.8)$$

de modo que la brecha es

$$2\mu_B B = \mu_+ - \mu_- = kT \ln \frac{1+x}{1-x} \quad (10.9)$$

con la polarización

$$x = \frac{\langle N_+ \rangle - \langle N_- \rangle}{N} \quad (10.10)$$

que en este caso resulta

$$x = \frac{e^{2\beta\mu_B B} - 1}{e^{2\beta\mu_B B} + 1} \equiv \tanh \beta\mu_B B \quad (10.11)$$

En términos de la polarización el momento magnético es

$$M = \langle N \rangle x \mu_B \quad (10.12)$$

y la magnetización resulta

$$m = n \mu_B \tanh \beta\mu_B B \quad (10.13)$$

que para altas temperaturas en el sentido $kT \gg \mu_B B$ (alta energía térmica en relación a la energía de orientación magnética) da el límite de Curie,

$$m \sim n \frac{\mu_B^2}{kT} B \quad (10.14)$$

La ley de Curie es entonces

$$\chi = \frac{n\mu_B^2}{kT} \equiv \frac{C}{T} \quad (10.15)$$

con la **constante de Curie** $C = \frac{n\mu_B^2}{kT}$.

B. Diamagnetismo de Landau

El diamagnetismo o magnetismo orbital, cuya susceptibilidad magnética es negativa, se observa experimentalmente, pero no puede explicarse en base a argumentos puramente clásicos. Formalmente, el teorema de van Leewen muestra esta imposibilidad, notando que la función de partición de una partícula cargada en un campo externo es

$$\begin{aligned} Z_1(V, T) &= \int \frac{d^3q d^3p}{h^3} e^{-\frac{\beta}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2} \\ &= \int \frac{d^3Q d^3P}{h^3} e^{-\frac{\beta}{2m} P^2} \end{aligned} \quad (10.16)$$

ya que el cambio lineal de variables \mathbf{p} a \mathbf{P} conservando las coordenadas es canónico. Luego la función de partición no depende del potencial vector, por lo tanto el momento magnético medio es nulo. Este resultado expresa la simetría clásica según la cual las corrientes microscópicas se dan en todas direcciones y se cancelan de a dos.

La existencia del diamagnetismo demanda entonces un modelo que contenga una **ruptura de simetría**, haciendo lugar a la aparición de órbitas privilegiadas. Esto es lo que diseñó Landau proponiendo que las órbitas de las partículas cargadas en campos magnéticos estén **cuantificadas a la Sommerfeld**, esto es, que cumplan con la ley de cuantificación para las acciones

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{l} = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \quad (10.17)$$

Especifiquemos nuestro cálculo para electrones de carga $q = -e$. En una órbita plana de radio r en la que la partícula se mueve con una velocidad tangencial constante \mathbf{v} , la fuerza centrífuga balancea la fuerza de Lorentz, esto es

$$m \frac{v^2}{r} = \frac{eB}{c}, \text{ luego } v = \frac{eBr}{mc} \quad (10.18)$$

Por otra parte, a partir del Hamiltoniano diamagnético se obtiene la velocidad

$$\mathbf{v} \equiv \frac{\partial H_D}{\partial \mathbf{p}} = \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \quad (10.19)$$

de modo que la acción es

$$\begin{aligned} \oint m \mathbf{v} \cdot d\mathbf{l} - \frac{e}{c} \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} &= 2\pi r m v - \frac{e}{c} \iint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} \\ &= 2\pi \frac{eBr^2}{c} - \pi \frac{eBr^2}{c} \\ &= \pi \frac{eBr^2}{c} \end{aligned} \quad (10.20)$$

de modo que la regla (10.17) da la **cuantificación de los radios**

$$r_n^2 = (2n + 1) \frac{\hbar c}{eB} \quad (10.21)$$

Luego la energía cinética en el plano orbital es

$$\begin{aligned} \varepsilon_n &= \frac{mv_n^2}{2} = \frac{m}{2} \left(\frac{eBr_n}{mc} \right)^2 \\ &= \frac{1}{2m} \left(\frac{qB}{c} \right)^2 (2n + 1) \frac{\hbar c}{eB} \end{aligned} \quad (10.22)$$

o sea, los **niveles de Landau** son

$$\varepsilon = (2n + 1) \mu_B B \quad (10.23)$$

Este es el espectro cinético en el plano orbital. Corresponde al espectro de un oscilador armónico de frecuencia $\omega = \frac{\mu_B B}{\hbar}$, degenerado, ya que el espectro continuo para las traslaciones en el plano que representaba la cuantificación en la caja, previa a la aparición del campo magnético, debe reordenarse alojando a todas las partículas cargadas que lo ocupaban. Landau interpreta que los **niveles de energía bidimensionales traslacionales** $\varepsilon_{n_x n_x}$ contenidos en una banda igual al paso del $\hbar\omega = 2\mu_B B$ del espectro del oscilador colapsan al estado de oscilador más cercano. Así, cada nivel de Landau aloja g_B estados, donde

$$g_B = g_2(\varepsilon) 2\mu_B B \quad (10.24)$$

con $g_2(\varepsilon) = 2\pi m \frac{V^2/3}{h^2}$ la densidad de estados bidimensional. Recordando la expresión del cuanto traslacional $k\Theta_t$, resulta

$$g_B = \pi \frac{2\mu_B B}{k\Theta_t} \quad (10.25)$$

que muy razonablemente, indica que el número de anteriores estados traslacionales colapsados en un único nivel de Landau es el cociente entre el nuevo y el viejo cuanto. Por lo tanto, el espectro tridimensional de las partículas cargadas en un campo magnético es

$$\varepsilon_{nn_z} = (2n + 1) \mu_B B + \frac{p_z^2}{2m} \quad (10.26)$$

ya que el movimiento según el eje z perpendicular a las órbitas, con $p_z = \frac{n\hbar}{V^{1/3}}$ no es afectado por el campo magnético.

Para expresar la Termodinámica, nos basta con recordar que en el conjunto GC la función de gran partición se factoriza según los números cuánticos de los estados, con factores

$$Z_{nn_z} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_{nn_z} - \mu)} \quad (10.27)$$

y la función de Massieu es

$$\begin{aligned}\psi_{GC} &= g_B \sum_{nn_z} \ln \left[1 + e^{-\beta (\varepsilon_{nn_z} - \mu)} \right] \\ &= \frac{g_B V^{1/3}}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \sum_n \ln \left[1 + e^{-\beta (\varepsilon_{nn_z} - \mu)} \right]\end{aligned}\quad (10.28)$$

que se calcula numéricamente así como sus derivadas.

Se puede hacer una estimación analítica en el límite de altas temperaturas, $T \gg T_F$ para el cual es $z \ll 1$. En este límite, se ha perdido la degeneración cuántica de las partículas, porque la longitud de onda térmica es chica con relación al espaciamiento; sin embargo subsiste la cuantificación de las órbitas ya que la misma no depende de la temperatura. Entonces podemos aproximar el logaritmo y tendremos

$$\begin{aligned}\psi_{GC} &\sim \frac{g_B V^{1/3}}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \sum_n e^{-\beta (\varepsilon_{nn_z} - \mu)} \\ &= \frac{g_B V^{1/3}}{\lambda} \frac{e^{-\beta \mu_B B}}{1 - e^{-2\beta \mu_B B}} e^{\beta \mu}\end{aligned}\quad (10.29)$$

Pero

$$\frac{g_B V^{1/3}}{\lambda} = \frac{V^{1/3}}{\lambda} \frac{2\pi m V^{2/3}}{h^2} 2\mu_B B \equiv \frac{V}{\lambda^3} 2\beta \mu_B B \quad (10.30)$$

luego

$$\psi_{GC} = \frac{Vz}{\lambda^3} 2\beta \mu_B B \frac{e^{-\beta \mu_B B}}{1 - e^{-2\beta \mu_B B}} \quad (10.31)$$

Si, además, consideramos el límite de campos débiles $x = \beta \mu_B B \ll 1$, desarrollando numerador y denominador hasta segundo orden en x , se obtiene

$$\psi_{GC} \sim \frac{Vz}{\lambda^3} \left[1 - \frac{(\beta \mu_B B)^2}{6} \right] \quad (10.32)$$

que da origen a un momento magnético en la dirección del campo

$$M = \frac{\partial \psi_{GC}}{\partial (\beta B)} \equiv -\frac{Vz}{\lambda^3} \frac{(\beta \mu_B B)^2}{3} \quad (10.33)$$

Pero en el conjunto GC para gases no degenerados, el prefactor es el número medio de partículas, luego al dividir por el volumen para obtener la magnetización $m = \chi B$, se obtiene la susceptibilidad diamagnética

$$\chi = -n \frac{\beta \mu_B^2}{3} \quad (10.34)$$

que cumple

- $\chi < 0$ como corresponde al diamagnetismo;
- la ley de Curie, $\chi \sim 1/T$;
- es débil a altas temperaturas.

C. El diamagnetismo a temperatura cero: efecto Hass van Alphen

Como a $T=0$ el estado fundamental para el impulso axial es $p_z = 0$, nos concentramos en el espectro de Landau, que es el que se puede excitar con el campo magnético. En primer lugar, observamos que tanto la degeneración orbital como el espectro son lineales en el campo; entonces, si B y N son tales que $g_B = a\mu_B B \geq N$ –o sea, si el campo es $B \geq B_0 = \frac{N}{a\mu_B}$ – sólo el estado fundamental de Landau puede estar ocupado sin que el sistema alcance a llenarlo. En ese caso, la energía y el momento magnético totales son

$$U_0 = N\varepsilon_0 \equiv N\mu_B B \quad (10.35)$$

$$M_0 = -N\mu_B \quad (10.36)$$

como corresponde a tener todos los momentos orbitales alineados antiparalelos al campo, de modo que la susceptibilidad es cero.

Pero si B disminuye lentamente a N constante (o N aumenta lentamente a B constante) aparecen intervalos bien definidos, el primero tal que $g_B < N \leq 2g_B$, o bien $B < B_0 \leq 2B$ equivalente a un valor de campo acotado en la forma $\frac{B_0}{2} \leq B < B_0$. En este caso es posible poblar parcialmente el primer estado excitado de Landau generando una energía total

$$U_1 = g_B \varepsilon_0 + (N - g_B) \varepsilon_1 \equiv 3N\mu_B B - 2a(\mu_B B)^2 \quad (10.37)$$

de modo que el momento magnético es

$$M_1 = -3N\mu_B + 4a\mu_B^2 B \quad (10.38)$$

originando una susceptibilidad finita

$$\chi_1 = \frac{4a}{V^{2/3}} \mu_B^2 \quad (10.39)$$

Notar que en este caso, al estar congelado el movimiento axial, la magnetización es **por unidad de área** $V^{2/3}$, que es el factor contenido en a .

Claramente, se puede continuar y establecer el caso general: si

$$l g_B < N \leq (l + 1) g_B \text{ si } B \text{ constante} \quad (10.40)$$

$$l B < B_0 \leq (l + 1) B \text{ si } N \text{ constante, o sea } \frac{B}{l + 1} \leq B < \frac{B_0}{l} \quad (10.41)$$

la energía total se obtiene sumando los l estados totalmente ocupados y el parcialmente ocupado

$$\begin{aligned} U_{l+1} &= g_B \sum_{n=0}^l \varepsilon_n + [N - (l + 1) g_B] \varepsilon_{l+1} \\ &= N \mu_B B (2l + 3) - g_B \mu_B B (l + 1) (l + 2) \end{aligned} \quad (10.42)$$

que da origen a un momento magnético con forma de diente de sierra en los intervalos (10.41)

$$M_{l+1} = -N (2l + 3) \mu_B + 2(l + 1) (l + 2) a \mu_B^2 B \quad (10.43)$$

y a una susceptibilidad con forma de escalón

$$\chi_{l+1} = \frac{2(l + 1) (l + 2)}{V^{2/3}} a \mu_B^2 \quad (10.44)$$

que fue verificado experimentalmente a muy bajas temperaturas.

XI. EL GAS DE BOSE DEGENERADO

El gas de Bose degenerado es un paradigma de los nuevos estados de la materia que florecieron a lo largo del siglo XX, como la superfluidez y la superconductividad. El comportamiento tan especial de estos sistemas honra la "amabilidad" bosónica –que contrasta con la "hostilidad" fermiónica– originada en la simetría de las funciones de onda. La ocupación de los niveles de energía monoparticular es

$$n(\varepsilon; \mu, T) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} \quad (11.1)$$

con potencial químico negativo. En términos de las "fuerzas de Pauli" se puede interpretar que como potencial ficticio es atractivo, no hay costo energético para agregar una partícula sino un beneficio, ya que la función de onda simétrica más simple para $N + 1$ partículas es aquélla en la que la nueva partícula se incorpora a un estado ya ocupado.

La EdE se expresa en términos de las **funciones de Bose** $g_\sigma(z) = F_\sigma^{(+)}(\alpha)$

$$g_\sigma(z) = \frac{1}{\Gamma(\sigma)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\sigma-1}}{e^x + \alpha - 1} \equiv \sum_{l \geq 1} \frac{z^l}{l^\sigma} \quad (11.2)$$

también llamadas **funciones polilogarítmicas**, que convergen absolutamente en el intervalo $z < 1$ y están definidas en $z = 1$ si y sólo si $\sigma > 1$. Por ejemplo, valores de interés para la estadística de Bose–Einstein son $g_{3/2}(1) = 2,612$ y $g_{5/2}(1) = 1,342$. Algunas propiedades de las funciones polilogarítmicas son

1. $g_\sigma(z) < g_{\sigma-1}(z)$

2. Derivando

$$g'_\sigma(z) = \sum_{l \geq 1} \frac{z^{l-1}}{l^{\sigma-1}} \quad (11.3)$$

se obtiene

$$z g'_\sigma(z) = g_{\sigma-1}(z) \quad (11.4)$$

3. Para $z \ll 1$ se verifica el límite clásico $g_\sigma(z) \sim z \forall z$.

Sim embargo, debemos ir con cautela al expresar la EdE gran canónica. Sucede que como la densidad de estados para un gas 3D, $g(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2}$ se anula en $\varepsilon = 0$, todas las integrales de las estadísticas cuánticas $F_\sigma^{(\eta)}$ se calculan en realidad entre 0^+ e infinito, de modo que no incluyen al estado fundamental. Esto no trae problemas en el cálculo de la energía total ya

que la contribución energética del estado fundamental es nula; tampoco perturba el número medio de fermiones ya que el fundamental sólo puede albergar una partícula. Pero en el caso de bosones, el número de ocupación del estado de energía cero es

$$n_0 \equiv n(\varepsilon = 0) = \frac{z}{1 - z} \quad (11.5)$$

que crece peligrosamente cuando z se aproxima a 1.

Observar que n_0 no puede diverger, en la práctica, ya que su límite es el número medio $\langle N \rangle$ de partículas disponibles. Cuando $n_0 = \langle N \rangle$, la fugacidad vale

$$z = \frac{\langle N \rangle}{\langle N \rangle + 1} \approx 1 - \frac{1}{\langle N \rangle} + \dots \quad (11.6)$$

que es el máximo valor posible y es siempre menor que 1. Para n_0 arbitrario, $z = \frac{n_0}{n_0 + 1}$ y a los fines del cálculo de las funciones de Bose, puede considerarse que $z = 1$ si y sólo si el estado fundamental se encuentra **macroscópicamente ocupado** con n_0 del orden de $\langle N \rangle$.

Veamos cómo se refleja esta posibilidad de ocupación macroscópica en la EdE: tendremos que modificar la ecuación del número escribiendo explícitamente la población del fundamental que se perdió al pasar al continuo la suma de las ocupaciones, luego escribiremos

$$PV \equiv \frac{2}{3}U = \frac{gV}{\lambda^3} kT g_{5/2}(z) \quad (11.7)$$

$$\langle N \rangle = g n_0 + \frac{gV}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \quad (11.8)$$

Como la función $g_{3/2}$ se origina en la integración que excluye el estado fundamental, el segundo término de (11.8) representa el número medio $\langle N' \rangle$ de bosones en estados excitados.

Por otra parte, (11.8) da un parámetro de degeneración

$$\frac{n\lambda^3}{g} = g_{3/2}(z) + \frac{\lambda^3}{V} n_0 \quad (11.9)$$

donde el prefactor de la ocupación del fundamental es precisamente la inversa de la función de partición monoparticular, que es chico por hipótesis ya que estamos considerando el caso de espectro continuo. Advertimos de paso que si z es muy cercano a 1 la relación (11.9) se cumple con $n_0 \approx \langle N \rangle$.

El punto de vista más representativo de un experimento es el siguiente. Supongamos que partimos de un gas ideal no degenerado, $z \ll 1$, luego $g_\sigma(z) = z \ll 1 \forall \sigma$ y $n_0 = z \ll 1$. Entonces la ecuación (11.9) se cumple con $\frac{n\lambda^3}{g} = z$ y la EdE es la de un gas perfecto:

despreciamos gn_0 en (11.8), tomamos el cociente y vemos que

$$\frac{PV}{\langle N \rangle} = kT \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \sim kT \quad (11.10)$$

Si ahora aumentamos lentamente el parámetro de degeneración pero manteniendo $\frac{n\lambda^3}{g} < g_{3/2}(1)$, n_0 está acotado –es mucho menor que el total– y el prefactor en (11.9) lo borra, de modo que podemos decir que la fugacidad es la solución de la ecuación (11.9) aproximada,

$$\frac{n\lambda^3}{g} = g_{3/2}(z) \quad (11.11)$$

En este caso, vemos que

$$\frac{PV}{\langle N \rangle kT} = \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} < 1 \quad (11.12)$$

de modo que el gas de Bose débilmente degenerado se desvía del gas perfecto como lo haría un gas clásico imperfecto con interacciones atractivas.

Si al continuar aumentando el parámetro de degeneración alcanzamos una situación donde $\frac{n\lambda^3}{g} > g_{3/2}(1)$, tiene que aparecer un excedente n_0 para satisfacer (11.9). Entonces ocurre un cambio de régimen precisamente cuando $\frac{n\lambda^3}{g} = g_{3/2}(1)$; esto significa que si producimos la degeneración a T constante, esto es, aumentando la densidad, aparece una **densidad crítica**

$$n_c(T) = \frac{2,612g}{\lambda^3} \sim T^{3/2} \quad (11.13)$$

Si, en cambio, degeneramos a n constante enfriando el gas, aparece una **temperatura crítica** del orden de la temperatura de degeneración

$$T_c(n) = \frac{h^2}{2\pi mk} \left(\frac{n}{2,612g} \right)^{2/3} \approx T_D(n) \quad (11.14)$$

Éste es un punto de transición donde cambia la forma de las isothermas $P(n)$ de la forma suave (11.12) a una presión constante

$$P = \frac{gkT}{\lambda^3} \approx T^{5/2} \quad (11.15)$$

Veamos las consecuencias de este cambio de régimen.

1. La ocupación del estado fundamental se puede escribir (ver (11.8))

$$gn_0 = \langle N \rangle - \frac{gV}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \quad (11.16)$$

y definimos la **fracción condensada**

$$\frac{g n_0}{\langle N \rangle} = 1 - \frac{g_{3/2}(z)}{n \lambda^3 / g} \quad (11.17)$$

Así vemos que la fracción condensada se anula cuando $\frac{n \lambda^3}{g} \leq g_{3/2}(1)$, mientras que si $\frac{n \lambda^3}{g} > g_{3/2}(1)$, toma la forma

$$\frac{g n_0}{\langle N \rangle} = 1 - \frac{n_c(T)}{n} \quad (11.18)$$

o bien

$$\frac{g n_0}{\langle N \rangle} = 1 - \left[\frac{T}{T_c(n)} \right]^{3/2} \quad (11.19)$$

En cualquier caso, la fracción condensada tiende a 1 en el límite ultradegenerado. Éste es el fenómeno conocido como **condensación de Bose–Einstein**.

2. Las isothermas tienen la siguiente propiedad: como hemos visto, cuando $\frac{n \lambda^3}{g} > g_{3/2}(1)$ la presión no depende de la densidad y es $P = a T^{5/2}$, por lo tanto

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{5}{2} \frac{P}{T} \\ &= \frac{5}{2T} \frac{gkT g_{5/2}(1)}{\lambda^3} \\ &= \frac{1}{Tv_c} \frac{5}{2} kT \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \end{aligned} \quad (11.20)$$

Ésta es una **ecuación de Clapeyron** que define la variación de la presión de coexistencia de dos fases que se transforman mediante una **transición de fase de primer orden**. En base a nociones básicas de Termodinámica de equilibrio de fases, cuando coexisten a P y T constantes dos subsistemas que pueden intercambiar partícula conservando el total $N = N_1 + N_2$, el potencial termodinámico de equilibrio $G(N, P, T)$ es mínimo y ante cualquier intercambio $dN_1 = -dN_2$ permanece estacionario,

$$dG = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = 0 \quad (11.21)$$

que significa la igualdad de potenciales químicos para fases en equilibrio, $\mu_1 = \mu_2$ a todo orden de diferenciación, en particular, a primer orden

$$-\frac{S_1}{N_1} dT + \frac{V_1}{N_1} dP = -\frac{S_2}{N_2} dT + \frac{V_2}{N_2} dP \quad (11.22)$$

De aquí se extrae la **pendiente de la curva de coexistencia** en términos de las diferencias entre entropías y volúmenes específicos,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (11.23)$$

que es la ecuación de Clapeyron. Volveremos sobre este punto más adelante en el capítulo correspondiente a **transiciones de fase**.

En el caso del gas de bosones degenerado, estas fases, comúnmente denominadas como el **condensado** y el **no condensado**, aparecen separadas en el espacio de los estados, no en el espacio físico. La fase condensada consta de un único estado cuántico con ocupación macroscópica, la no condensada, del espectro excitado donde cada estado tiene una ocupación del orden de la unidad. Habitualmente nos referimos al **régimen condensado** cuando el gas está ultradegenerado y por lo tanto presenta un condensado; mientras que el **régimen no condensado** es el débilmente degenerado o no degenerado donde todas las poblaciones de los estados monoparticulares son pequeñas. El condensado es al gas de Bose degenerado lo que el mar de Fermi es al gas de Fermi degenerado: es su documento de identidad, la cualidad que nos permite reconocerlo e identificar la estadística.

3. El calor específico se obtiene fácilmente ya que $U = \frac{3}{2}PV$, o sea

$$\frac{U}{\langle N \rangle} = \frac{3}{2} kT \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \quad (11.24)$$

En el régimen condensado, queda $\frac{U}{\langle N \rangle} \approx T^{5/2}$, luego

$$C_V^{(B)} \approx T^{3/2} \quad (11.25)$$

En el régimen no condensado, tenemos

$$\frac{\partial \left(\frac{U}{\langle N \rangle} \right)}{\partial T} = \frac{3}{2} k \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} + \frac{3}{2} kT \left[\frac{g'_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{g_{5/2}(z) g'_{3/2}(z)}{(g_{3/2}(z))^2} \right] \frac{\partial z}{\partial T} \quad (11.26)$$

Para obtener $\frac{\partial z}{\partial T}$ consideramos la ecuación del número, $\frac{n\lambda^3}{g} = g_{3/2}(z)$ y derivamos a ambos lados, obteniendo

$$-\frac{3}{2T} \frac{n\lambda^3}{g} = g'_{3/2}(z) \frac{\partial z}{\partial T} \quad (11.27)$$

luego

$$\frac{\partial z}{\partial T} = -\frac{3}{2T} z \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \quad (11.28)$$

Reemplazando en (11.26) se obtiene

$$\frac{C_v}{k} = \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \quad (11.29)$$

que en $z = 1$ vale

$$C_V(1) = \frac{15}{8} k \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} > \frac{3}{2} k \quad (11.30)$$

El rasgo más notable de la condensación de Bose–Einstein es la aparición de este pico en el calor específico, considerado por muchos como la signatura de la transición. Esto sucede sólo en gases homogéneos de dimensión $D = 3$; en una y dos dimensiones, la densidad de estados no se anula, por lo tanto no es necesario separar el estado fundamental de la sumatoria que define al número medio de partículas y no se advierte ningún comportamiento especial de la ocupación del fundamental para temperatura no nula.

Veremos a continuación que no hay condensación de Bose en una y dos dimensiones, como tampoco la hay en sistemas confinados por potenciales armónicos. Pues cuando se expande la serie que define la ocupación, el número medio es

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= g \sum_j n_j \\ &= g \sum_j e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \sum_{l \geq 0} e^{-l\beta(\varepsilon_j - \mu)} \\ &= g \sum_{l \geq 1} z^l \left(\sum_j e^{-l\beta\varepsilon_j} \right) \end{aligned} \quad (11.31)$$

donde j es el conjunto de números cuánticos que rotula los estados monoparticulares.

1. Para gases homogéneos en dimensión D , la suma entre paréntesis es sobre los estados de impulsos y se pasa al continuo de la manera habitual

$$\begin{aligned} \sum_j e^{-l\beta\varepsilon_j} &= \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) e^{-l\beta\varepsilon} \\ &\approx L^D \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{D/2-1} e^{-l\beta\varepsilon} \\ &= \frac{L^D}{(l\beta)^{D/2}} \Gamma(D/2) \end{aligned} \quad (11.32)$$

Como la integral excluye el punto $\varepsilon = 0$, lo que estamos calculando es $\langle N' \rangle$, el número medio de partículas en estados excitados: su forma es

$$\begin{aligned}\langle N' \rangle &\approx L^D (kT)^{D/2} \sum_{l \geq 1} \frac{z^l}{l^{D/2}}, \\ &= L^D (kT)^{D/2} g_{D/2}(z)\end{aligned}\quad (11.33)$$

El sistema comienza a condensar cuando $\langle N' \rangle = \langle N \rangle$, ya que a partir de allí el excedente de partículas irá al estado fundamental. Entonces la temperatura crítica queda definida por

$$kT_c = \left[\frac{N}{L^D} \frac{1}{g_{D/2}(1)} \right]^{2/D} \quad (11.34)$$

y como g_σ diverge cuando $Z \rightarrow 1$ si $\sigma \leq 1$, encontramos que $T_c = 0$ si $D < 3$.

2. Para osciladores armónicos en D dimensiones, la suma sobre estados es sobre números cuánticos n_x, n_y, n_z y se factoriza en

$$\sum_n e^{-l\beta n\hbar\omega} = \frac{1}{1 - e^{-l\beta\hbar\omega}} \quad (11.35)$$

para cada una de las dimensiones, luego

$$\langle N \rangle = \sum_{l \geq 1} \frac{1}{(1 - e^{-l\beta\hbar\omega})^D} \quad (11.36)$$

Si tomamos el límite de altas temperaturas $\beta\hbar\omega \ll 1$ –que significa estar mirando el espectro equidistante del oscilador como si fuera continuo en la escala de kT – podemos aproximar

$$\langle N \rangle \sim \sum_{l \geq 1} \frac{z^l}{(l\beta\hbar\omega)^D} \equiv \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^D g_D(z) \quad (11.37)$$

que da una temperatura crítica

$$kT_c \sim \hbar\omega \left[\frac{\langle N \rangle}{g_D(z)} \right]^{1/D} \quad (11.38)$$

Por lo tanto, en este caso será $T_C = 0$ si $D = 1$. A diferencia del gas homogéneo, este sistema permite condensación en dos dimensiones.

XII. APLICACIONES DE LA TEORÍA DEL GAS DE BOSE: SISTEMAS DE CUASIPARTÍCULAS

La estadística del gas de Bose ideal no se aplica a ningún sistema real. Históricamente, el mejor candidato para representar un sistema de bosones fue el helio líquido a temperaturas inferiores a 2 K en las cuales el líquido exhibe la característica de **superfluidez**. Sin embargo, la EdE y las propiedades superfluidas del helio líquido están fuertemente dominadas por las interacciones, de modo que el modelo de gas ideal es una muy pobre aproximación que debe ser descartada. Desde mediados del siglo XX se propusieron numerosos sistemas que responden a la estadística de Bose, ninguno de ellos ideal: excitones (excitaciones partícula-agujero) en sólidos, excitaciones elementales en helio y otros fluidos cuánticos, los pares de Cooper (pares de electrones en estados de spin singulete que orbitan alrededor de su centro de masas) responsables de la superconductividad. Hacia 1980 comenzó la búsqueda sistemática de sistemas diluidos que respondieran a la estadística de Bose, utilizando el momento dipolar magnético de ciertos átomos bosónicos con spin no nulo para atrapar algunas decenas o centenas de miles de partículas en trampas magnéticas u ópticas. Combinando técnicas de enfriamiento por frenado de los desplazamientos de los átomos con láseres, compresión en las trampas, posterior enframamiento por evaporación, en 1995 se observaron los primeros condensados bosónicos en potenciales armónicos. En estos sistemas, si bien la interacción de pares no es despreciable y es necesaria su inclusión para modelar y obtener cuantitativamente las propiedades observadas, buena parte de dichas propiedades responden cuali y semicuantitativamente a la EdE del gas de bosones.

Con anterioridad a estas realizaciones experimentales de gases de Bose "casi" ideales, se mostró la utilidad de la estadística de Bose–Einstein para describir **cuasipartículas** ligadas a la cuantificación de las ondas en un medio continuo. La presentación general del tema es la siguiente. Supongamos un campo vectorial $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$, que para nosotros será de un campo electromagnético – podría también tratarse de un escalar como la densidad de un medio continuo – que se propaga mediante ondas, esto es, el campo es la solución de la ecuación

$$\frac{\partial^2 \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \quad (12.1)$$

En primer lugar, verificamos que esta ecuación es la ecuación de Lagrange que se deriva del

Lagrangiano

$$\begin{aligned}\mathcal{L}(\mathbf{B}, \dot{\mathbf{B}}, t) &= \frac{1}{2} \int d^3r \left[\dot{\mathbf{B}}^2 - c^2 (\nabla \mathbf{B})^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \int d^3r \left[\dot{\mathbf{B}}^2 + c^2 \mathbf{B} \cdot \nabla^2 \mathbf{B} \right]\end{aligned}\quad (12.2)$$

donde la última línea se obtiene a partir de la primera integrando por partes.

En efecto: el impulso canónicamente conjugado a \mathbf{B} será

$$\mathbf{\Pi}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t)} \quad (12.3)$$

luego la ecuación de Lagrange se escribe como

$$\frac{d\mathbf{\Pi}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{B}} \quad (12.4)$$

de modo que la sustitución de (12.3) en (12.4) es la ecuación de ondas (12.1). Además, a este Lagrangiano podemos asociar un Hamiltoniano

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \int d^3r \mathbf{\Pi} \cdot \dot{\mathbf{B}} - \mathcal{L} \\ &= \frac{1}{2} \int d^3r \left[\mathbf{\Pi}^2 - c^2 \mathbf{B} \cdot \nabla^2 \mathbf{B} \right]\end{aligned}\quad (12.5)$$

Si se introduce las transformaciones de Fourier

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{B}(\mathbf{k}, t) \quad (12.6)$$

y equivalentemente para $\mathbf{\Pi}$, se obtiene el siguiente reemplazo

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \int \int \int d^3r \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} \left[\mathbf{\Pi}(\mathbf{k}, t) \cdot \mathbf{\Pi}(\mathbf{k}', t) + c^2 k'^2 \mathbf{B}(\mathbf{k}, t) \cdot \mathbf{B}(\mathbf{k}', t) \right] \quad (12.7)$$

Como \mathbf{B} es real, la definición (12.6) muestra rápidamente que la transformada cumple

$$\mathbf{B}(\mathbf{k}, t) = \mathbf{B}^*(-\mathbf{k}, t) \quad (12.8)$$

y por otra parte, recordamos la definición integral de la delta de Dirac

$$\delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') = \int d^3r e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} \quad (12.9)$$

con lo que el Hamiltoniano se reduce a

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left[|\mathbf{\Pi}(\mathbf{k}, t)|^2 + c^2 k^2 |\mathbf{B}(\mathbf{k}, t)|^2 \right] \quad (12.10)$$

En esta expresión tenemos todos los ingredientes; si pensamos en una relación de dispersión $\omega(k) = ck$; si redefinimos impulsos y coordenadas como

$$\mathbf{p}_{\mathbf{k}}(t) = \mathbf{\Pi}(\mathbf{k}, t) \quad (12.11)$$

$$\mathbf{q}_{\mathbf{k}}(t) = |\mathbf{B}(\mathbf{k}, t)| \quad (12.12)$$

y si notamos que la integral es el paso al continuo de una suma, el Hamiltoniano es el de un conjunto ideal de osciladores por unidad de volumen

$$\mathcal{H} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{1}{2} \mathbf{p}_{\mathbf{k}}^2(t) + \frac{\omega^2(k)}{2} \mathbf{q}_{\mathbf{k}}^2(t) \right] \quad (12.13)$$

Hasta aquí vale la pena hacer las siguientes observaciones

1. Encontramos que cada **modo** del campo $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ que se propaga como una onda, si por modo entendemos un vector de onda \mathbf{k} y con una relación de dispersión lineal entre ω y $|\mathbf{k}|$ tiene asociado un oscilador armónico con esa frecuencia.
2. La construcción del conjunto de osciladores es clásica, de modo que conocemos la "Termodinámica del campo" en el límite clásico a partir de la densidad energía media $u = \frac{U}{V} = \langle \mathcal{H} \rangle$.
3. También podemos estudiar el límite cuántico, ya que cada oscilador contribuye su espectro a la densidad de energía media, que se escribe

$$u = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(\frac{1}{2} + n_{\mathbf{k}} \right) \quad (12.14)$$

con

$$n_{b\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (12.15)$$

En el lenguaje corriente de los osciladores armónicos cuánticos, $n_{\mathbf{k}}$ es el número de **cuantos** del oscilador con frecuencia $\omega_{\mathbf{k}}$. En el lenguaje de la Mecánica Estadística, o de la física de muchos cuerpos que estudia excitaciones elementales de los sistemas macroscópicos, los "cuantos" son las **cuasipartículas**

En resumen: cada modo de Fourier $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ de un campo oscilante corresponde a un oscilador en la densidad Hamiltoniana que proviene del Lagrangiano generador de la ecuación de ondas. Cada cuanto de ese oscilador es una cuasipartícula asociada al modo en cuestión,

y dada onda plana/oscilador contiene un promedio de $n_{\mathbf{k}}$ cuantos de energía $\hbar\omega$, donde $n_{\mathbf{k}}$ es el número de ocupación de un gas ideal de bosones con $\mu = 0$.

El significado de $\mu = 0$ está claro: el potencial químico es la fuerza termodinámica conjugada al número de partículas o, como se afirma comúnmente, el multiplicador de Lagrange responsable de la conservación del número de partículas. Pero, las cuasipartículas no tienen entidad, no tienen masa, son objetos con una relación de dispersión lineal asociados a las ondas planas pero que no se intercambian con un reservorio en equilibrio químico. En otras palabras, no hay un $\langle N \rangle$ para conservar, luego el concepto de potencial químico no se aplica.

Veremos a continuación las aplicaciones de la Termodinámica contenida en la expresión (12.14)

A. Radiación electromagnética en una cavidad: el gas de fotones.

Este problema no es novedoso, ya que aparece en los mismísimos orígenes de la Mecánica Cuántica, en los que Planck ideó su celebrada regla de cuantificación de las órbitas de los osciladores atómicos en una cavidad radiante, con la cual logró explicar la densidad espectral de la radiación de cuerpo negro. En el contexto de la sección anterior, el campo $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ que se propaga es el eléctrico o el magnético y aporta (12.14) a la densidad de energía de la cavidad en equilibrio térmico con un reservorio. A priori necesitamos introducir un factor de degeneración $g = 2$, que clásicamente representa las dos polarizaciones posibles de una onda circularmente polarizada y que cuánticamente representa las dos proyecciones posibles del spin del fotón. Así tenemos

$$\begin{aligned} u &= 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} n[\omega(k)] \hbar \omega(k) \\ &= 2 \int_0^\infty d\omega \hbar \omega g(\omega) n(\omega) \end{aligned} \quad (12.16)$$

con la densidad de modos $g(\omega)$ que se obtiene sencillamente a partir de la relación de dispersión lineal, que hace lugar al número de modos en una celda

$$d^3n = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \equiv g(\omega) d\omega \quad (12.17)$$

luego

$$u = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^3 n(\omega)$$

$$= \frac{(kT)^4}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (12.18)$$

La integral existe y vale $\frac{\pi^4}{15}$, luego la densidad de energía satisface la **ley de Stefan–Boltzmann**

$$u = a T^4 \quad (12.19)$$

con la **constante de Stefan** $\sigma \equiv \frac{a}{4} = \frac{\pi^2 k^4}{60 (\hbar c)^3}$

La expresión (12.19) muestra que el calor específico de los fotones es $C_V^{(\text{fotón})} \sim T^3$.

Veamos ahora algunos aspectos macroscópicos –la Termodinámica del gas de fotones– y microscópicos –la densidad espectral de la radiación. Desde el punto de vista macroscópico, y notando que el potencial termodinámico de equilibrio para el gas de fotones es la energía libre de Helmholtz, ya que no puede hablarse de equilibrio químico para el intercambio de partículas a través de una interfaz permeable, podemos establecer la presión

$$\begin{aligned} P &= kT \frac{\partial \psi_C(V, T)}{\partial V} \Big|_T \\ &= kT \frac{\partial}{\partial V} \Big|_T \int_0^\infty d\omega \psi(\omega) \end{aligned} \quad (12.20)$$

donde $\psi(\omega)$ es la densidad espectral de la función de Massieu. No es indispensable dar su forma explícita, ya que sólo necesitamos su derivada, que podemos expresar como

$$\frac{\partial \psi(\omega)}{\partial V} = \frac{\partial \psi(\omega)}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial V} \quad (12.21)$$

y como $k \sim V^{-1/3}$, resulta

$$\begin{aligned} P &= -kT \int_0^\infty d\omega \frac{\partial \psi(\omega)}{\partial \omega} \frac{ck}{3V} \\ &= \frac{1}{3V} \int_0^\infty d\omega \hbar \omega \left[-\frac{\partial \psi(\omega)}{\partial (\beta \hbar \omega)} \right] \end{aligned} \quad (12.22)$$

donde la integral reproduce la densidad de energía, luego

$$P = \frac{1}{3} u \quad (12.23)$$

Ésta es, precisamente, la presión para un gas de partículas relativistas obtenida en el Cap. 3; contrasta con la relación $P = \frac{2}{3} u$ de los gases ideales de partículas, porque el factor 2 es la potencia del impulso en la relación de dispersión de partículas masivas.

La ley de Stefan–Boltzmann también es macroscópica, ya que puede obtenerse con argumentos puramente termodinámicos. En efecto, utilizando la relación de Helmholtz adecuada, podemos escribir

$$\begin{aligned} P &= -\left.\frac{\partial U - TS}{\partial V}\right|_T \\ &= -\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + T\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V \end{aligned} \quad (12.24)$$

que es

$$\frac{1}{3}u = -u + \frac{T}{3}\left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_V \quad \text{ó} \quad \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_V = 4\frac{u}{T} \quad (12.25)$$

cuya integral es $u = aT^4$.

Los aspectos microscópicos surgen al identificar en el integrando de (12.18) a la **densidad espectral de Planck**

$$u(\omega) = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (12.26)$$

con los límites

1. De altas temperaturas y/o bajas frecuencias, $\beta \hbar \omega \ll 1$. Se tiene

$$\begin{aligned} u(\omega) &\sim \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{\beta \hbar \omega} \\ &= kT \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \end{aligned} \quad (12.27)$$

Ésta es la ley clásica de **Rayleigh–Jeans**, para cuya deducción se consideró que la densidad de energía de la radiación era la de un conjunto de osciladores no interactuantes, cada uno de los cuales aportada kT a la energía total. Experimentalmente, se observaba que esta ley proporcionaba una descripción correcta de las isothermas espectrales a baja frecuencia; claramente, una ley ω^2 conduce a una catástrofe ultravioleta –divergencia a altas frecuencias– que no sucede en una cavidad radiante.

2. De bajas temperaturas y/o altas frecuencias, $\beta \hbar \omega \gg 1$. En este caso,

$$u(\omega) \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\beta \hbar \omega} \quad (12.28)$$

que es la **ley de Wien**. Éste es el límite cuántico, que sólo pudo describirse cuando Planck introdujo la cuantificación de las órbitas; contiene explícitamente a la constante de Planck, cosa que no ocurre en la ley de Rayleigh–Jeans.

3. Por último, la densidad espectral del gas de fotones exhibe un máximo cuando

$$\frac{\partial u(\omega)}{\partial \omega} \equiv 3\frac{u}{\omega} - u \frac{\beta \hbar e^{\beta \hbar \omega}}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = 0 \quad (12.29)$$

que es una ecuación trascendente en $x = \beta \hbar \omega$ con una sola raíz x_0 , lo que fija una relación entre frecuencia –o longitud de onda– y temperatura en el máximo de la curva espectral, $\frac{\omega}{T} = \text{cte}$ o $\lambda T = \text{cte}$, verificada experimentalmente antes de la aparición de Planck. Esta relación es la **ley de desplazamiento de Wien**.

B. Vibraciones de la red iónica de un sólido cristalino: el gas de fonones

Desde mediados del siglo XIX se observaba experimentalmente que los calores específicos de los sólidos cristalinos a bajas temperaturas presentaban una dependencia T^3 inesperada, ya que se desviaba de la ley de Dulong–Petit, $C_V \sim 3k$, que sugiere la presencia de osciladores. La solución fue considerar al cristal como una red de átomos –en realidad, de iones, ya que los electrones de conducción libres constituyen un gas de pleno derecho– interactuantes, interpretar su movimiento coherente y calcular la distribución de frecuencias de oscilación. En la versión más simple, un sólido cristalino es una **colección de masas y resortes**. Para comprender las consecuencias de esta descripción, analizaremos algunos casos sencillos a partir de los cuales la generalización resultará evidente.

1. Red unidimensional de átomos idénticos

Suponemos N átomos separados por distancias de equilibrio a que interactúan sólo con sus primeros vecinos con fuerzas armónicas. La distancia de equilibrio del átomo j -ésimo al origen (átomo 0) es $q_j^0 = ja$ y la red es periódica, $q_N^0 = q_0^0$. Bajo la acción de las fuerzas los átomos experimentan desplazamientos $q_j(t) = q_j^0 + \xi(t)$ y la red se describe por un Hamiltoniano

$$H_N = \sum_{j=0}^N \frac{m}{2} \dot{\xi}_j^2 + \sum_{j=1}^N \frac{K}{2} (\xi_j - \xi_{j-1})^2 \quad (12.30)$$

cuyas ecuaciones de Hamilton se resumen en la ecuación de Newton

$$m\ddot{\xi}_j = -K (2\xi_j - \xi_{j-1} - \xi_{j+1}) \quad (12.31)$$

Se propone una solución ondulatoria

$$\xi_j = e^{i(kja - \omega t)} \quad (12.32)$$

y como el vector de onda k y $k + \frac{2\pi n}{a}$ con n entero dan la misma función, restringimos el conjunto de valores del mismo al intervalo $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$. La condición de contorno $\xi_0 = \xi_N$ nos da la regla de cuantificación

$$k = \frac{2\pi n}{Na} \quad (12.33)$$

con n en el intervalo $[\frac{N}{2}, \frac{N}{2}]$.

Reemplazando (12.32) en la ecuación de movimiento (EdM) (12.31), queda

$$-m\omega^2 e^{ikja} = -K \left(2e^{ikja} - e^{ik(j-1)a} - e^{ik(j+1)a} \right) \quad (12.34)$$

o sea, introduciendo la **frecuencia propia** $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}$

$$\omega^2 = 2\omega_0^2 (1 - \cos ka) = 4\omega_0^2 \sin^2 \frac{ka}{2} \quad (12.35)$$

que es la **relación de dispersión** de esta red unidimensional

$$|\omega| = 2\omega_0 \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \quad (12.36)$$

Esta relación de dispersión presenta los límites

1. Si $ka \ll 1$, $|\omega| \sim \omega_0 ka \equiv c_s k$, donde hemos definido la **velocidad de sonido de la red**. Éste es el denominado **modo acústico**. En este caso la longitud de onda es $\lambda \gg a$, de modo que la oscilación es **coherente**: una gran cantidad de átomos se mueven en fase.
2. Si ka no es mucho menor que la unidad, expresamos (12.36) en la forma

$$\begin{aligned} \omega(k) &= \omega_0 ka \left(\frac{\sin ka/2}{ka/2} \right) \\ &= c_s(k) k \end{aligned} \quad (12.37)$$

Éste es un **modo óptico**: las longitudes de onda son del orden o menores que la separación entre átomos, de modo que la oscilación de los vecinos ocurre en **contrafase**. En este caso la cadena se comporta como un **medio dispersivo**; las velocidades de fase

$$v_f \equiv \frac{\omega}{k} = \frac{\omega_0}{k} \sin \frac{ka}{2} \quad (12.38)$$

son distintas de las de grupo

$$v_g \equiv \frac{d\omega}{dk} = \omega_0 a \cos \frac{ka}{2} \quad (12.39)$$

como sucede con los medios ópticos. Esto significa que si se estimula la red con una mezcla de frecuencias, las desparrama como lo hace un prisma con la luz blanca.

2. Red unidimensional de dos especies alternadas

Supongamos ahora que la red consta de dos tipos de átomos con masas $m_{1,2}$ diferentes. El hamiltoniano deberá escribirse exhibiendo la asimetría, esto es

$$H_N = \sum_{j=0}^{[N/2]} \left(\frac{m_1}{2} \dot{\xi}_{2j+1}^2 + \frac{m_2}{2} \dot{\xi}_{2j}^2 \right) + \frac{K}{2} \sum_{j=1}^N N \left[(\xi_{2j} - \xi_{2j-1})^2 + (\xi_{2j+1} - \xi_{2j})^2 \right] \quad (12.40)$$

En este caso tenemos dos ecuaciones de Newton, a saber

$$m_1 \ddot{\xi}_{2j+1} = -K (2\xi_{2j+1} - \xi_{2j+2} - \xi_{2j}) \quad (12.41)$$

$$m_2 \ddot{\xi}_{2j} = -K (2\xi_{2j} - \xi_{2j-1} - \xi_{2j+1}) \quad (12.42)$$

En este caso, se propone soluciones oscilantes pero con amplitudes diferentes

$$\xi_l = \frac{A_l}{\sqrt{m_l}} e^{i(kla - \omega t)} \quad (12.43)$$

y las EdM (12.41) y (12.42) toman la forma

$$\sqrt{m_1} A_1 \omega^2 = K \left(2 \frac{A_1}{\sqrt{m_1}} - 2 \frac{A_2}{\sqrt{m_2}} \cos ka \right) \quad (12.44)$$

$$\sqrt{m_2} A_2 \omega^2 = K \left(2 \frac{A_2}{\sqrt{m_2}} - 2 \frac{A_1}{\sqrt{m_1}} \cos ka \right) \quad (12.45)$$

Con las frecuencias propias $\omega_l = \sqrt{\frac{K}{m_l}}$, queda el sistema de autovalores

$$2A_1 \cos ka \omega_1 \omega_2 + A_2 (2\omega_2^2 - \omega^2) = 0 \quad (12.46)$$

$$A_1 (2\omega_1^2 - \omega^2) - 2A_2 \cos ka \omega_1 \omega_2 = 0 \quad (12.47)$$

que se resuelve anulando el determinante, lo que conduce a la **ecuación secular**

$$\omega^4 - 2\omega^2 (\omega_1^2 + \omega_2^2) + 4\omega_1^2 \omega_2^2 \sin^2 ka = 0 \quad (12.48)$$

La solución es la relación de dispersión con la forma

$$\omega^2 = \omega_1^2 + \omega_2^2 \pm \sqrt{(\omega_1^2 + \omega_2^2)^2 - 4\omega_1^2 \omega_2^2 \sin^2 ka} \quad (12.49)$$

En este caso, los límites de interés son

1. Si $ka \ll 1$, desarrollando la raíz en (12.49) obtenemos

$$\omega^2 \sim (\omega_1^2 + \omega_2^2) \left[1 \pm 1 \mp \frac{1}{2} \left(\frac{2\omega_1 \omega_2}{\omega_1^2 + \omega_2^2} \right)^2 (ka)^2 \right] \quad (12.50)$$

que origina dos ramas, una acústica y una óptica con

$$\omega_a^2 \sim \frac{2\omega_1^2 \omega_2^2}{\omega_1^2 + \omega_2^2} (ka)^2 \quad (12.51)$$

$$\omega_o^2 \sim 2(\omega_1^2 + \omega_2^2) - \omega_a^2 \quad (12.52)$$

2. Si $ka \sim \pi/2$, (12.49) es directamente

$$\omega^2 \sim \omega_1^2 + \omega_2^2 \pm (\omega_1^2 - \omega_2^2) \quad (12.53)$$

de modo que las ramas corresponden a $\omega^2 \sim 2\omega_1^2$ o a $\omega^2 \sim 2\omega_2^2$.

3. Red general tridimensional con varias especies atómicas: Modelo de Debye

Ahora modelamos al cristal real como un sistema de N iones no interactuantes dispuestos en un arreglo espacial periódico, que pueden efectuar pequeños desplazamientos alrededor de sus posiciones de equilibrio \mathbf{q}_j^0 . El Hamiltoniano de N cuerpos con interacciones de pares se expresa desarrollando la interacción en serie alrededor de las posiciones de equilibrio,

$$\begin{aligned} H_N &= \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m_j} + V(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \\ &\sim \sum_{j=1}^{3N} \frac{m_j \xi_j^2}{2} + V_0 + \frac{1}{2} \sum_{j,l=1}^{3N} K_{jl} \xi_j \xi_l \end{aligned} \quad (12.54)$$

con EdM's

$$m_j \ddot{\xi}_j = - \sum_l K_{jl} \xi_l \quad (12.55)$$

La solución ondulatoria que generaliza las de los casos unidimensionales es

$$\xi_j = \frac{A_j}{\sqrt{m_j}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_j^0 - \omega t)} \quad (12.56)$$

que conduce al sistema de autovalores

$$\omega^2 A_j = \sum_l \omega_{jl}^2 A_l e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{q}_l^0 - \mathbf{q}_j^0)} \quad (12.57)$$

donde hemos introducido las frecuencias propias $\omega_{jl} = \sqrt{\frac{K_{jl}}{m_j m_l}}$. Ésta es una ecuación de diagonalización en $3N$ dimensiones, que se resuelve buscando las raíces del polinomio secular correspondiente a la anulación del determinante de la forma

$$P_{3n}(\omega^2) = \det \left[\omega_{jl}^2 e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{q}_l^0 - \mathbf{q}_j^0)} - \omega^2 \delta_{ij} \right] = 0 \quad (12.58)$$

Se encuentra que hay tantas ramas distintas de la solución como átomos distintos en la celda, entre las cuales, siempre existen 3 con $\omega(k) \sim c_s k$ para k chico, en el sentido de que la longitud de onda es grande frente a la separación entre partículas. Las otras ramas presentan $\omega(k=0) \neq 0$, lo que significa que hay **oscilación sin propagación** y se identifican como ramas ópticas.

Lo que hemos analizado en los tres ejemplos anteriores es la dinámica de las redes en el régimen de pequeñas oscilaciones. Para estudiar la Termodinámica, convertiremos el hamiltoniano de las pequeñas oscilaciones en un sistema de osciladores no interactuantes. Para ello basta con diagonalizar la forma cuadrática del potencial, esto es, llevarlo a la forma

$$\sum K_{jl} \xi_j \xi_l = \sum_{\alpha=1}^{3N} k_{\alpha} \eta_{\alpha}^2 \quad (12.59)$$

con las **coordenadas normales**

$$\eta_{\alpha} = \sum_j C_{\alpha j} \xi_j \quad (12.60)$$

que expresan los modos de oscilación del cristal. Luego, a menos de una constante, el Hamiltoniano es el de $3N$ osciladores no interactuantes con frecuencias $\omega_{\alpha} = \sqrt{\frac{k_{\alpha}}{m_{\alpha}}}$

$$H_N = V_0 + \sum_{\alpha} \left(\frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{k_{\alpha} \eta_{\alpha}^2}{2} \right) \quad (12.61)$$

y conocemos la Termodinámica a través de la energía media

$$U = V_0 + \sum_{\alpha=1}^{3N} \hbar \omega_{\alpha} n(\hbar \omega_{\alpha}) \quad (12.62)$$

Los cuantos de los osciladores con distribución $n(\omega)$ son los **fonones** de la red cristalina, que en este contexto queda descripta como un gas de fonones. Para utilizar resultados de la

sección anterior, queremos expresar (12.62) en términos de una densidad espectral continua, partiendo de

$$U - V_0 = \int_0^\infty d\omega g(\omega) \hbar\omega n(\omega) \quad (12.63)$$

donde la densidad de estados debe estar acotada ya que lo está el número de grados de libertad, es decir, debe ser

$$\int_0^\infty d\omega g(\omega) = 3N \quad (12.64)$$

La variante más ingenua –llamada Modelo de Einstein– consiste en considerar al todo el cristal como un único oscilador, es decir con una densidad de modos $g(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_0)$. Claramente esta propuesta conduce a la ley de Dilong–Petit pero no explica el comportamiento T^3 de las bajas temperaturas. Debye observó que la sección eficaz de dispersión de rayos X por cristales metálicos como Al y Fe ofrecía un comportamiento cuadrático a bajas frecuencias, y que una forma $g(\omega) \sim \omega^2$ reproducía bastante bien dicha sección eficaz hasta una frecuencia máxima a partir de la cual, se hacían visibles las ramas ópticas de vibración. Entonces la hipótesis de Debye consiste en suponer que el cristal vibra con sus modos acústicos, esto es, con una relación de dispersión lineal $\omega = c_s k$, con una velocidad del sonido correspondiente al promedio armónico de las velocidades de propagación de dos ondas sonoras transversales y de una onda longitudinal en medios elásticos

$$\frac{3}{c_s^2} = \frac{2}{c_t^2} + \frac{1}{c_l^2} \quad (12.65)$$

donde c_t, c_l se obtienen en el marco de la Teoría de Elasticidad. Como las ondas acústicas corresponden a longitudes de onda mucho mayores que la separación promedio entre nodos de la red cristalina, esta hipótesis equivale a considerar al cristal como un continuo: la onda sonora no es capaz de resolver los átomos individuales sino grupos grandes de partículas que ejecutan un movimiento coherente.

Para determinar el prefactor de la densidad de estados, simplemente se utiliza la relación de dispersión lineal en la densidad de estados $\frac{d^3n}{dk^3} = \frac{3V}{(2\pi)^3}$ –el factor 3 corresponde a la degeneración de los tres modos posibles de propagación – de modo que

$$d^3n = \frac{3V}{2\pi^2} k^2 dk \quad (12.66)$$

conduce de inmediato a la densidad de modos de Debye

$$g_D(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 \quad (12.67)$$

La normalización (12.64) indica que debe haber una frecuencia máxima –frecuencia de Debye– ya que (12.67) presenta una catástrofe ultravioleta. En otras palabras, imponiendo

$$\frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 = 3N \quad (12.68)$$

surge que

$$\omega_D = c_s (6\pi^2 n)^{1/3} \quad (12.69)$$

Como en muchos otros casos, la existencia de una escala de frecuencias determina escalas de energía, temperatura y longitud de onda. En particular, la **longitud de Debye**

$$\lambda_D \equiv c_s \frac{2\pi}{\omega_D} = \frac{2\pi}{(6\pi^2)^{1/3}} d \quad (12.70)$$

con d la distancia media interatómica, es consistente con la hipótesis de Debye, ya que al ser las frecuencias permitidas $\omega < \omega_D$, las longitudes de onda de las oscilaciones del cristal son mayores que λ_D y por lo tanto abarcan más de dos átomos vecinos.

La definición de la frecuencia de Debye nos permite expresar la densidad de estados en la forma

$$g_D(\omega) = \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3} \quad (12.71)$$

entonces la energía interna de excitación del cristal es, en este modelo

$$\begin{aligned} U &= \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \\ &= \frac{9N}{x_D^3} kT \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \end{aligned} \quad (12.72)$$

con $x = \beta\hbar\omega$. La energía de excitación se escribe en la forma más evidente para tomar límites como

$$U = 3NkT D(x_D) \quad (12.73)$$

$$D(x_D) = \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (12.74)$$

La función de Debye presenta los siguientes límites:

1. Si $x_D \gg 1$, se trata de un sólido "duro" -alta densidad, alta frecuencia de Debye – y/o "frío". En este caso la integral es una polilogarítmica igual a $\Gamma(4) g_4(1)$ que toma un valor finito $\frac{\pi^4}{15}$ y

$$D(\infty) = \frac{\pi^4}{5x_D^3} \quad (12.75)$$

$$U = 3N \frac{(\pi kT)^4}{5(\hbar\omega_D)^3} \quad (12.76)$$

La forma de la energía conduce a un calor específico $C_V \sim T^3$, consistente con los resultados experimentales.

2. Si $x_D < 1$, el sólido es "blando" y/o "caliente". En este caso, se desarrolla el denominador en serie y se aproxima

$$\begin{aligned}
 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} &\sim \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \dots} \\
 &= \int_0^{x_D} dx \frac{x^2}{1 + \frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} + \dots} \\
 &\sim \int_0^{x_D} dx x^2 \left[1 - \frac{x}{2} - \frac{x^2}{6} + \frac{x^2}{4} \dots \right] \quad (12.77)
 \end{aligned}$$

y resulta

$$D(x_D) \sim 1 - \frac{3}{8} x_D + \frac{1}{20} x_D^2 + \dots \quad (12.78)$$

$$U \sim 3NkT \left(1 - \frac{x_D}{8} + O(x_D^2) \right) \quad (12.79)$$

Esta última da, al orden más bajo, la ley de Dulong–Petit.

XIII. EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LOS SISTEMAS MACROSCÓPICOS

Se trata de investigar la dinámica en fase de sistemas de muchos grados de libertad sometidos a una dinámica Hamiltoniana clásica (DHC) o cuántica (DHQ). Estudiaremos el caso clásico en profundidad y a continuación haremos una breve referencia al caso cuántico.

A. Evolución de microestados y funciones dinámicas

Una DHC consta de tres ingredientes:

1. Un espacio de fases Γ_N que contiene al CE.
2. Un generador de evolución $H_N(x)$ tal que

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H_N}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H_N}{\partial q_i} \quad (13.1)$$

3. Un espacio de funciones dinámicas

$$\mathcal{D} = \{b(x, t), \quad b : \Gamma_N \longrightarrow R\} \quad (13.2)$$

La DHC es **determinista y reversible**:

$$x(t_0) \implies x(t) \quad \forall t$$

con trayectorias en fase que no se pueden cruzar.

En el espacio de funciones dinámicas \mathcal{D} existe una ley de evolución originada en la DHC (13.1),

$$\frac{db}{dt} = \nabla_q b \cdot \dot{q} + \nabla_p b \cdot \dot{p} + \frac{\partial b}{\partial t} \quad (13.3)$$

Introduciendo el **corchete de Poisson**

$$\{ , \} = \nabla_q \cdot \nabla_p - \nabla_p \cdot \nabla_q \quad (13.4)$$

expresamos la **ecuación dinámica fundamental en \mathcal{D}** en la forma

$$\frac{db}{dt} = \{b, H_N\} + \frac{\partial b}{\partial t} \quad (13.5)$$

En particular, las ecuaciones de Hamilton tienen esta forma, ya que (13.1) puede resumirse en

$$\dot{x} = \{x, H_N\} \quad (13.6)$$

de modo que en \mathcal{D} aparece un generador de evolución más complejo, que llamaremos **Liou-
villiano** L_N :

$$\begin{aligned}
L_N &= \{ \cdot, H_N \} \\
&= \nabla_q \cdot \nabla_p H_N - \nabla_p \cdot \nabla_q H_N \\
&= \dot{q} \cdot \nabla_q + \dot{p} \cdot \nabla_p \\
&= \sum_{i=1}^{3N} \dot{x}_i \frac{\partial}{\partial x_i} \\
&= \mathbf{v} \cdot \nabla
\end{aligned} \tag{13.7}$$

A diferencia del Hamiltoniano, que es una función dinámica en Γ_N –una muy especial, ya que tiene a su cargo generar la evolución de los puntos fases y de las funciones dinámicas– el Liouvilliano es un operador que mapea el espacio de fases en sí mismo, o bien

$$L_N : \mathcal{D} \longrightarrow \mathcal{D}$$

El corchete de Poisson pertenece a un grupo de biooperadores con las siguientes propiedades:

1. $\{a, b\}$ es bilineal.
2. Es antisimétrico, $\{a, b\} = -\{b, a\}$.
3. Satisface la **identidad de Jacobi**

$$\{\{a, b\}, c\} + \{\{c, a\}, b\} + \{\{c, b\}, a\} = 0 \tag{13.8}$$

llamados **corchetes de Lie**. Un conspicuo integrante de esta familia es el **conmutador** entre dos operadores cuánticos $[\cdot, \cdot]$.

La cadena de relaciones (13.7) muestra además que el Liouvilliano se comporta como un operador diferencial de primer orden ya que aplicado a un producto de funciones dinámicas, las distribuye en la forma

$$L_N(ab) = a \{b, H_N\} + \{a, H_N\} b \tag{13.9}$$

Por este motivo, L_N es una **derivada de Lie**. Esta propiedad permite mostrar que es, además, un operador **antihermítico**, ya que

$$\int_{\Gamma_N} dx b (L_N c) = - \int_{\Gamma_N} dx (L_N b) c \tag{13.10}$$

La ecuación fundamental de la dinámica es, entonces

$$\frac{db}{dt} = L_N b + \frac{\partial b}{\partial t} \quad (13.11)$$

Cuando la función dinámica no depende explícitamente del tiempo, se puede ver que el Liouvilliano es el **generador de traslaciones temporales infinitesimales**

$$\begin{aligned} b(t) &= b(t_0) + \dot{b}(t_0) (t - t_0) + \frac{1}{2} \ddot{b}(t_0) (t - t_0)^2 + \dots \\ &= b(t_0) + [L_N b(t_0)] (t - t_0) + \frac{1}{2} [L_N^2 b(t_0)] (t - t_0)^2 + \dots \\ &= \left[1 + L_N (t - t_0) + \frac{1}{2} L_N^2 (t - t_0)^2 + \dots \right] b(t_0) \end{aligned} \quad (13.12)$$

o sea

$$b(t) = e^{L_N(t - t_0)} b(t_0) \quad (13.13)$$

Esta ley de evolución muestra que en la DHC existe un **operador de evolución, propagador o función de Green**

$$U_N(t - t_0) = e^{L_N(t - t_0)} \quad (13.14)$$

que técnicamente, es un **elemento de un grupo continuo uniparamétrico de automorfismos** de \mathcal{D} , que preserva la DHC, ya que

$$\begin{aligned} U_N(t - t_0) \left. \frac{db}{dt} \right|_{t_0} &= U_N(t - t_0) L_N b(t_0) \\ &= L_N [U_N(t - t_0) b(t_0)] \\ &= L_N b(t) \\ &= \left. \frac{db}{dt} \right|_t \end{aligned} \quad (13.15)$$

B. Evolución de la función de distribución: el Teorema de Liouville

Veremos ahora que esta construcción permite asignar una evolución temporal a la función de distribución $F(x)$, originalmente concebida como una propiedad del espacio de fases, es decir, como un conjunto de etiquetas o rótulos fijos en cada punto $x \in \Gamma_N$. Consideremos en primer lugar que la DHC hace evolucionar al CE –es decir al conjunto de los microestados, que se desplazan en Γ_N recorriendo o "leyendo" las etiquetas que van encontrando en su recorrido. Un observable macroscópico $B(t)$ (suponiendo por simplicidad que la función $b(x)$

que lo origina no contiene dependencia explícita con el tiempo) adquiere su dependencia temporal en la DHC (13.11), es decir

$$\begin{aligned}
B(t) &= \int_{\Gamma_N} dx b[x(t)] F(x) \\
&= \int_{\Gamma_N} dx \left[b(t_0) + L_N b(t_0)(t - t_0) + \frac{1}{2} L_N^2 b(t_0) (t - t_0)^2 + \dots \right] F(x) \\
&= \int_{\Gamma_N} dx \left[F(x) b(t_0) - (L_N F(x)) b(t_0) (t - t_0) + \frac{1}{2} (L_N^2 F(x)) b(t_0) (t - t_0)^2 + \dots \right] \\
&= \int_{\Gamma_N} dx [U(t_0 - t) F(x)] b[x(t_0)] \tag{13.16}
\end{aligned}$$

Físicamente, esto significa que desde el punto de vista del resultado de una observación, es indistinto suponer que la función de distribución permanece estática mientras las funciones dinámicas se mueven, que suponer que las funciones dinámicas permanecen congeladas en el estado inicial, mientras que el espacio de fases –representado por su distribución– se mueve hacia atrás. Esta alternativa es similar a la que existe en la Mecánica Cuántica entre las representaciones de Heisenberg (el espacio de Hilbert permanece estático mientras evolucionan los operadores) y de Schrödinger (los operadores son estáticos mientras evolucionan los estados, es decir el espacio de Hilbert). Una formulación **Liouvilliana** en la cual $F(x, t) = U(t_0 - t) F(x, t_0)$ es equivalente a la descripción de Schrödinger; la relación anterior conduce a una ley de evolución

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial t} &= -L_N F \equiv \{H_N, F\} \\
&= -\mathbf{v} \cdot \nabla F \tag{13.17}
\end{aligned}$$

que establece que $F(x)$ es una **constante de movimiento** o **invariante** en fase, ya que no varía sobre las trayectorias

$$\frac{dF}{dt} = 0 \tag{13.18}$$

Éste es el **Teorema de Liouville** de la Mecánica Clásica. Su solución es la función de distribución en $6N + 1$ variables, que es imposible de obtener para un sistema macroscópico. Afortunadamente, existe una vía de escape, ya descubierta en ocasión de investigar fenómenos de equilibrio, cuando observamos que no hace falta conocer toda la distribución $F(x)$ para sistemas ideales o con interacciones de pares, ya que es suficiente conocer las funciones de distribución reducidas de uno y dos cuerpos. Las definiciones (13.97) y (2.11) se generalizan fácilmente a agregados de más partículas por medio de la definición de **función**

reducida de l partículas

$$f_l(1, 2, \dots, l) = \frac{N!}{(N-l)!} \int d(l+1) \dots dN F(x) \quad (13.19)$$

El prefactor normaliza a f_l con el total de l -uplas que pueden construirse a partir de n objetos,

$$\int d1 d2 \dots dl f_l(1, 2, \dots, l) = \frac{N!}{(N-l)!} \quad (13.20)$$

C. Evolución de las funciones de distribución reducidas

Veremos a continuación que la ecuación de Liouville adquiere una forma más amistosa si se la expresa en términos de las distribuciones reducidas. Para ello introducimos el **operador de reducción** R_l

$$R_l = \frac{N!}{(N-l)!} \int d(l+1) \dots dN \quad (13.21)$$

y operamos con él sobre (13.18). El lado izquierdo de la ecuación es obvio, el derecho no lo es tanto. Para continuar tenemos que examinar con más cuidado la forma del Liouvilliano. Ante todo, observamos que como el Liouvilliano se construye saturando uno de los argumentos de un operador bilineal, preserva la estructura del Hamiltoniano, es decir, debe ser

$$L_N = \sum_{i=1}^N L_1(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} L_{int}(i, j) \quad (13.22)$$

El Liouvilliano de una partícula será

$$\begin{aligned} L_1(i) &= \left\{ , \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V_{ext}(\mathbf{q}_i) \right\} \\ &= \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{q}_i} + \mathbf{F}_{ext} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} \end{aligned} \quad (13.23)$$

y el de dos

$$\begin{aligned} L_{int}(i, j) &= \left\{ , V_{int}(i, j) \right\} \\ &= -\nabla_{\mathbf{q}_i} V_{int}(i, j) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} - \nabla_{\mathbf{q}_j} V_{int}(i, j) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} \\ &= \mathbf{F}_{int}(i, j) \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_i} - \nabla_{\mathbf{p}_j}) \end{aligned} \quad (13.24)$$

suponiendo por simplicidad que la interacción depende sólo de coordenadas, no de impulsos.

Si se expresan los impulsos en el centro de masas, con

$$\mathbf{P}_{ij} = \mathbf{p}_i + \mathbf{p}_j \quad (13.25)$$

$$\mathbf{p}_{ij} = \frac{\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j}{2} \quad (13.26)$$

es inmediato probar que el Liouvilliano de dos partículas es

$$L_{int}(i, j) = \mathbf{F}_{int}(i, j) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_{ij}} \quad (13.27)$$

Finalmente, introduciendo (13.23) y (13.27) en el Liouvilliano de N partículas, advertimos que la ecuación de Liouville tiene la forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial t} &= - \sum_{i=1}^N L_1(i) F - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N L_{int}(i, j) F \\ &= - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{q}_i} + \mathbf{F}_{ext}(\mathbf{q}_i) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} \right) - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \mathbf{F}_{int}(i, j) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_{ij}} \end{aligned} \quad (13.28)$$

Por lo tanto para reducir la ecuación (13.28) tenemos que analizar las combinaciones del reductor R_l con cada uno de los Liouvillianos, esto es

1. Separando la suma sobre una partícula en dos grupos y observando que R_l involucra solamente al segundo conjunto de coordenadas, obtenemos

$$\begin{aligned} R_l \sum_{i=1}^N L_1(i) &= \sum_{i=1}^l L_1(i) R_l + \sum_{i=l+1}^N R_l L_1(i) \\ &= \left[\sum_{i=1}^l L_1(i) \right] R_l + \sum_{i=l+1}^N \frac{N!}{(N-l)!} \int d(l+1) \dots dN L_1(i) \end{aligned} \quad (13.29)$$

pero como un Liouvilliano es una suma de operadores de derivación, para cualquier función bien comportada en las fronteras del espacio de fases será

$$\int_{\Gamma_n} dx L_1(i) b(x) = 0 \quad (13.30)$$

de modo que el segundo término de (13.29) desaparece.

2. Es conveniente separar la doble suma de la siguiente manera

$$\sum_{i \neq j=1}^N = \sum_{i \neq j=1}^l + \sum_{i=1}^l \sum_{j=l+1}^N + \sum_{i \neq j=l+1}^N \quad (13.31)$$

En base a las consideraciones del caso anterior, es fácil convencerse de la desaparición de la última de estas tres contribuciones. La más interesante es la segunda, ya que, notando que la segunda variable de la suma es muda dentro de una integral, podemos escribir

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^l \sum_{j=l+1}^N R_l L_{int}(i, j) &= \sum_{i=1}^l \sum_{j=l+1}^N \frac{N!}{(N-l)!} \int d(l+1) \dots dN L_{int}(i, j) \\ &= \sum_{i=1}^l \sum_{j=l+1}^N (N-l) \frac{N!}{(N-l)!} \int d(l+1) \dots dN L_{int}(i, l+1) \end{aligned} \quad (13.32)$$

pero

$$\begin{aligned}
&= (N-l) \frac{N!}{(N-l)!} \int d(l+1) \dots dN L_{int}(i, l+1) \\
&= \frac{N!}{(N-l-1)!} \int d(l+1) d(l+2) \dots dN L_{int}(i, l+1) \\
&= \int d(l+1) L_{int}(i, l+1) R_{l+1}
\end{aligned} \tag{13.33}$$

Reuniendo estos resultados parciales obtenemos la **ecuación de Liouville reducida**

$$\frac{\partial f_l}{\partial t} = -L_l f_l - \sum_{i=1}^l \int d(l+1) L_{int}(i, l+1) f_{l+1} \tag{13.34}$$

Ésta es la **jerarquía BBGKY** (Born–Bogoliubov–Green–Kirkwood–Yvon) para la evolución de las funciones de distribución reducidas. Consta de N ecuaciones integrodiferenciales acopladas y es equivalente a la ecuación de Liouville; aunque a primera vista puede parecer una complicación innecesaria, es, sin embargo, de gran utilidad y permite introducir criterios físicos de aproximación para truncarla, ya que cada una de las funciones reducidas evoluciona acoplada únicamente con la que corresponde a una partícula más. Contrasta con la ecuación de Liouville, que es una ley de conservación: establece la **conservación de la distribución** sobre las trayectorias de la DHC, por lo tanto no se puede crear y hacer desaparecer microestados en el transcurso de una evolución Hamiltoniana. En cambio, las funciones reducidas **evolucionan con fuentes** ya que (13.34 es

$$\frac{df_l}{dt} = - \sum_{i=1}^l \int d(l+1) L_{int}(i, l+1) f_{l+1} \tag{13.35}$$

donde el segundo término expresa que la fuente es el acoplamiento de las l partículas del racimo con una cualquiera que no pertenece a ese agregado.

El caso trivial para la truncación de la jerarquía es el **sistema totalmente descorrelacionado** (gas ideal) en el cual la función de distribución total debidamente normalizada es

$$F(x) = \frac{1}{N^N} \prod_{i=1}^N f_1(i) \tag{13.36}$$

luego una reducida es

$$f_l = \frac{N!}{(N-l)!} \prod_{i=1}^N \frac{f_1(i)}{N} \sim \left(\frac{N}{N-l} \right)^{N-l} \prod_{i=1}^N f_1(i) \tag{13.37}$$

y las derivadas de f_l se expresan en función de productos de f_1 y \dot{f}_1 , luego sólo interesa la primera ecuación de la jerarquía, a saber

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_1}{\partial t} &= -L_1(1) - \int d2 \mathbf{F}_{int}(1, 2) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_{12}} f_2(1, 2) \\ &= -\frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{q}_1} f_1 - \mathbf{F}_{ext}(1) \cdot \nabla_{b_{p_1}} f_1 - \int d2 \mathbf{F}_{int}(1, 2) \cdot [\nabla_{\mathbf{p}_1} f_1(1) f_1(2) - f_1(1) \nabla_{\mathbf{p}_2} f_1(2)]\end{aligned}\quad (13.38)$$

pero

$$\int d2 \mathbf{F}_{int}(1, 2) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} f_1(2) = \int d2 \mathbf{F}_{int}(1, 2) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} f_1(2) \equiv 0 \quad (13.39)$$

si F_{ext} no depende de impulsos. Así queda

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = -\frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{q}_1} f_1 - \left[\mathbf{F}_{ext}(1) + \int d2 \mathbf{F}_{int}(1, 2) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} f_1(2) \right] \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f_1 \quad (13.40)$$

que es la **ecuación de Vlasov** o **ecuación de Liouville en el campo medio**. Es una ecuación de conservación en la que la fuerza total que ve cada partícula es la externa más la que resulta del promedio de su interacción con todas las del medio. Vale para gases muy débilmente interactuantes en los cuales la interacción de pares se atenúa fuertemente por un efecto propio del medio –como sucede en plasmas o fluidos cargados en los que la interacción Coulombiana con otra especie apantalla la propia de l sistema– o para gases extradiluidos en los que la probabilidad de que una partícula interactúe con otra es despreciable frente a la probabilidad de que choque con las paredes.

D. Escalas en un gas

El último de los casos enumerados nos conduce a una cuestión fundamental que es la definición de **escalas** de longitud y tiempo en un gas. Adoptamos el criterio de introducir escalas de longitud y construir las correspondientes escalas de tiempo utilizando la **velocidad media térmica** de las partículas en un gas ideal, $\bar{v} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$. Puede hablarse de tres tipos:

1. Longitudes Macroscópicas son el tamaño $L = V^{1/3}$ de la caja, la separación promedio $d = v^{1/3}$ y las longitudes de onda de campos externos.
2. Longitudes microscópicas son el rango r_0 de la interacción atractiva de pares o el radio a de un potencial infinitamente repulsivo.

3. Longitudes mesoscópicas son las que contienen parámetros macroscópicos o variables de estado termodinámicas. Los paradigmas son la longitud de onda térmica $\lambda(T)$ y el **camino libre medio** \bar{l} o distancia promedio que recorre una partícula entre dos interacciones sucesivas con compañeras presentes en el medio.

La estimación del camino libre medio es

$$\bar{l} \sim \frac{1}{n\sigma} \quad (13.41)$$

con σ la sección eficaz de choque debida a la interacción de pares. Normalmente, la sección eficaz es un área de orden r_0^2 o a^2 , de modo que con la densidad $n = d^{-3}$ el camino libre medio se estima como

$$\bar{l} \sim \left(\frac{d}{r_0}\right)^2 d \quad (13.42)$$

y esta estructura nos permite identificar los siguientes regímenes:

1. Diluido: cuando $d \gg r_0$, resulta también $\bar{l} \gg d$. En este caso las tres escalas del gas están bien separadas.
2. Balístico o de Knudsen: cuando es tan diluido que el camino libre medio supera las dimensiones del recipiente, $\bar{l} \gg L$. En este caso, interpretamos que cada partícula sólo puede interactuar una vez, de modo que los efectos de interacción se pueden resumir con una fuerza **de campo medio** como vimos en la subsección anterior.

Las correspondientes escalas temporales son

1. Duración del recorrido a través de la caja $\tau = \frac{L}{\bar{v}}$. o período $\frac{2\pi}{\omega}$ de una oscilación macroscópica.
2. Duración de la colisión, $\tau_{col} = \frac{r_0}{\bar{v}}$.
3. Tiempo de relajación o tiempo entre choques, $\tau_r = \frac{\bar{l}}{\bar{v}}$.

En éste como en la mayoría de los cursos introductorios, nos concentramos en los sistemas diluidos, que son casi ideales: sus propiedades de equilibrio son las de los gases ideales, pero su comportamiento dinámico tiene particularidades debido a la débil interacción remanente. En este caso hay una truncación natural para la jerarquía BBKGY, ya que al ser el camino libre medio la longitud predominante, es muy poco probable que se reúnan más de dos

partículas formando un agregado dinámico. Por lo tanto se desprecia todas las funciones reducidas con $l \geq 4$ y se factoriza f_3 en la forma

$$f_3(1, 2, 3) = f_1(1) f_1(2) f_1(3) + f_1(1) f_2(2, 3) + f_1(2) f_2(1, 3) + f_1(3) f_2(1, 2) \quad (13.43)$$

Así la jerarquía contiene sólo dos términos:

$$\frac{\partial f_1(1)}{\partial t} = L_1(1) f_1(1) + \int d2 L_{int}(1, 2) f_2(1, 2) \quad (13.44)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_2(1, 2)}{\partial t} &= [L_1(1) + L_1(2) + L_{int}(1, 2)] f_2(1, 2) + \int d2 L_{int}(1, 2) f_2(1, 2) \\ &+ \int d3 [L_{int}(1, 3) + L_{int}(2, 3)] f_3(1, 2, 3) \end{aligned} \quad (13.45)$$

empleando la forma factorizada de f_3 . El sistema es cerrado en f_1 y f_2 y se puede resolver con cierto costo analítico y computacional. Desde el punto de vista analítico, es posible extraer f_2 como función de f_1 y reemplazar (13.44), obteniéndose así una **ecuación cinética**, que es una ecuación **cerrada, integrodiferencial y no lineal** para la función de distribución de un cuerpo.

E. La ecuación de Boltzmann

Históricamente, la primera versión de la ecuación cinética para gases diluidos es muy anterior a la presentación de la jerarquía y se debe a Ludwig Boltzmann, quien la formuló en 1872. El razonamiento de Boltzmann hace referencia únicamente al espacio de fases Γ_1 de una partícula donde $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) (\equiv f_1)$ es la densidad en fase tal que

$$d^6 N(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) = f(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) d^3 q_1 d^3 p_1 \quad (13.46)$$

es el número de partículas contenidas en una celda infinitesimal centrada en $1 \equiv (\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)$. Si no hay interacciones, los puntos fase contenidos en la celda evolucionan con la DHC dejando a f invariante,

$$\frac{df(1)}{dt} = 0 \quad (13.47)$$

pero si hay colisiones, durante cierto intervalo entre t y $t + dt$, además del flujo Hamiltoniano que hace ingresar y salir partículas de la celda, puede haber ingresos y egresos debido a que alguna partícula que estaba/no estaba en la celda al tiempo t , durante un dt posterior experimentó alguna modificación de su coordenada y/o impulso debido a un choque, como

consecuencia del cual desapareció/apareció en esa celda. Entonces tiene que aparecer una **fente colisional** tal que

$$\frac{df(1)}{dt} = K \equiv G - P \quad (13.48)$$

donde G y P son respectivamente, las contribuciones de **ganancia** –número de partículas por unidad de volumen en Γ_1 y por unidad de tiempo que ingresan a la celda durante dt – y **pérdida** –número de partículas por unidad de volumen en Γ_1 y por unidad de tiempo que egresan de la celda durante dt . En otras palabras: como

$$\frac{df(1)}{dt} = \frac{d^6 N(1)}{d^3 q_1 d^3 p_1 dt} \quad (13.49)$$

la ecuación (13.48) significa que la cantidad de partículas en la celda se compone así

$$d^6 N(1) = f(1) d^3 q_1 d^3 p_1 dt = d^6 N_G(1) - d^6 N_P(1) \quad (13.50)$$

La importante contribución de Boltzmann es haber ideado una manera de estimar el término de colisiones **bajo ciertas hipótesis válidas sólo para el gas diluido**. Siguiendo a Boltzmann: si nos concentramos en el término de pérdida, pensamos que $d^6 N_P$ se debe a todos los choques que sucedieron durante dt dentro de la celda y que tuvieron como resultado final que esa cantidad de partículas adquiriera estados $1'$ fuera de esa celda. El total de choques que involucran pares con estados iniciales $(1, 2)$ que van a parar a $(1', 2')$ es

$$d^6 N(1)d^6 N(2) = f(1) d^3 q_1 d^3 p_1 f(2) \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| dt d^3 p_2 \quad (13.51)$$

y la cantidad de partículas que se van de la celda se obtiene integrando sobre todos los impulsos con los que se puede presentar la compañera colisional y sobre todas las deflexiones posibles de ésta al ser dispersada, de modo que

$$d^6 N_P(1) = \left[\int \int d^3 p_2 d\Omega f(1) f(2) |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega) \right] d^3 q_1 d^3 p_1 dt \quad (13.52)$$

y así obtenemos el término de pérdida de la ecuación de Boltzmann

$$\begin{aligned} P &= \frac{d^6 N_P(1)}{d^3 q_1 d^3 p dt} \\ &= \left[\int \int d^3 p_2 d\Omega f(1) f(2) |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega) \right] \end{aligned} \quad (13.53)$$

El término de ganancia se escribe de inmediato observando que los procesos involucrados, aquéllos en los que un par con estados $(1', 2')$ colisiona para terminar en estados $(1, 2)$, con $(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)$ dentro de la celda, son inversos temporales de los procesos de pérdida $(1, 2) \rightarrow (1', 2')$. Teniendo en cuenta las siguientes simetrías;

1. Reversibilidad de la sección eficaz microscópica,

$$\sigma[(12) \longrightarrow (1'2')] = \sigma[(1'2') \longrightarrow (12)] \quad (13.54)$$

porque las colisiones tienen lugar en el marco de una DHC que es invariante ante inversión temporal.

2. Invariancia del módulo del impulso relativo en colisiones elásticas, pues rigen las leyes de conservación de masa, impulso y energía. La primera es trivial dado que se trata de partículas idénticas –la relación $m_1 + m_2 = m_{1'} + m_{2'}$ se cumple trivialmente– y las otras dos, a saber

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_{1'} + \mathbf{p}_{2'} \quad (13.55)$$

$$p_1^2 + p_2^2 = p_{1'}^2 + p_{2'}^2 \quad (13.56)$$

conducen a la **conservación del módulo de la velocidad relativa**, ya que

$$\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 = -(\mathbf{v}_{1'} - \mathbf{v}_{2'}) \quad (13.57)$$

3. Invariancia del elemento de volumen en el espacio de impulsos. Pues por otra parte, las leyes de conservación energía–impulso conducen a una relación del tipo $F(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_{1'}, \mathbf{p}_{2'}) = 0$ que permite conocer cualquier par de impulsos en función del otro par. En particular, la transformación $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \longrightarrow (\mathbf{p}_{1'}, \mathbf{p}_{2'})$ es canónica, por lo tanto se cumple

$$d^3p_1 d^3p_2 = d^3p_{1'} d^3p_{2'} \quad (13.58)$$

Entonces, con el término de colisiones de Boltzmann $K = G - P$, se llega a la **ecuación cinética de Boltzmann** (EdB)

$$\frac{df(1)}{dt} = \int \int d^3p_2 d\Omega |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega) [f(1') f(2') - f(1) f(2)] \quad (13.59)$$

claramente cerrada, integrodiferencial y no lineal.

En este razonamiento hay, sin embargo, varias hipótesis ocultas que descubren la verdadera naturaleza de la evolución temporal de la distribución. En efecto,

1. En el par (1, 2) que interactúa, las coordenadas están separadas por una distancia del orden del rango de la interacción: $\mathbf{q}_2 \sim \mathbf{q}_1 + r_0 \hat{u}$ con alguna dirección \hat{u} . Pero

en nuestra deducción hemos considerado implícitamente que $\mathbf{q}_1 \equiv \mathbf{q}_2$, es decir, **las colisiones son puntuales**. Físicamente, lo que Boltzmann quiere decirnos es que nuestras condiciones de trabajo son tales que no tenemos suficiente resolución espacial para separar a las partículas mientras están interactuando.

2. Las colisiones duran un tiempo finito estimado por τ_{col} , de modo que las variables antes y después del choque están desplazadas temporalmente, es decir $\mathbf{q}_{1'} \sim \mathbf{q}_1 + \mathbf{v}_1 \tau_{col}$. En otras palabras, hay un tiempo "primado" $t' \sim t + \tau_{col}$ que es el que debería aparecer en las distribuciones post choque. Sin embargo, en nuestra deducción hemos considerado implícitamente que $t' \equiv t$, es decir, **las colisiones son instantáneas**. O sea, Boltzmann quiere que pensemos que no tenemos la capacidad y/o los instrumentos para examinar lo que sucede **durante** la colisión: sólo podemos conocer el antes y el después.
3. Por último, al construir el término de pérdida en base a pares **descorrelacionados** –ya que consideramos que el número de pares que chocan infinitesimalmente es un producto $d^6 N(1)d^6 N(2)$, lo que estamos diciendo es que antes de la colisión, la función de distribución de pares es

$$f_2(1, 2) = f(1) f(2) \quad (13.60)$$

y lo mismo después de la colisión, con las variables primadas.

Los dos primeros items tiene consecuencias muy importantes, ya que al convertir a los choques reales, que en una DHC son extensos en el espacio y en el tiempo, en choques puntuales, se está perdiendo voluntariamente una parte de la dinámica determinista reversible. La consecuencia es la aparición de irreversibilidad; es fácil darse cuenta de que la EdB no es invariante ante inversión temporal –no se conserva si e se cambia t en $-t-$, pero hay un resultado fundamental que exhibe con todo dramatismo la presencia de una **flecha del tiempo** en este marco teórico. Se trata del **Teorema H de Boltzmann**.

Boltzmann ideó la magnitud–funcional de la distribución

$$H[f] = \int d^3 p_1 f(1) \ln f(1) \quad (13.61)$$

y calculó su derivada

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3 p_1 \frac{df(1)}{dt} [1 + \ln f(1)] \quad (13.62)$$

Introduciendo la EdB y realizando varios cambios de las variables mudas, se obtiene la siguiente cadena,

$$\begin{aligned}
\frac{dH}{dt} &= \int \int \int d^3 p_1 d^3 p_2 d\Omega |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega) [f(1') f(2') - f(1) f(2)] [1 + \ln f(1)] \\
&= \int \int \int d^3 p_1 d^3 p_2 d\Omega |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \sigma(\Omega) [f(1') f(2') - f(2) f(1)] [1 + \ln f(2)] \\
&= \int \int \int d^3 p_{1'} d^3 p_{2'} d\Omega |\mathbf{v}_{2'} - \mathbf{v}_{1'}| \sigma(\Omega) [f(1) f(2) - f(1') f(2')] [1 + \ln f(1')] \\
&= \int \int \int d^3 p_{2'} d^3 p_{1'} d\Omega |\mathbf{v}_{1'} - \mathbf{v}_{2'}| \sigma(\Omega) [f(1) f(2) - f(2') f(1')] [1 + \ln f(2')]
\end{aligned}$$

Pero las invariancias del módulo de la velocidad relativa, de la sección eficaz y del elemento de volumen de los impulsos muestran que estas cuatro integrales tienen el mismo núcleo **salvo** por el signo y por el argumento del logaritmo. Entonces, si algo es igual a cuatro expresiones, también es igual a un cuarto de la suma de las cuatro, y

$$\begin{aligned}
\frac{dH}{dt} &= \int \int \int \frac{d^3 p_1 d^3 p_2 d\Omega}{4} |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega) \\
&\quad [f(1') f(2') - f(1) f(2)] [\ln f(1) + \ln f(2) - \ln f(1') - \ln f(2')]
\end{aligned} \tag{13.63}$$

donde el integrando es de la forma $(a - b)(\ln b - \ln a)$. Como el logaritmo es una función monótona, esto indica que

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \tag{13.64}$$

Éste es el Teorema H de Boltzmann. Por supuesto, todo lector iniciado reconoce que $H = -S/k$, con S la entropía de un gas ideal. Esto puede inducir a pensar que se ha demostrado la Segunda Ley de la Termodinámica, pero atención: el teorema se refiere a una ecuación cinética particular, deducida para un gas diluido. Sólo en este caso, y no en general, podemos decir que se ha demostrado la Segunda Ley. Existen otros ejemplos de teorías físicas que conducen a la Segunda Ley **para el sistema al cual se aplica le teoría**, pero no existe una teoría válida para cualquier sistema del Universo.

F. Equilibrio global y equilibrio local: aproximaciones de orden cero y uno.

El Teorema H de Boltzmann prueba también la existencia del equilibrio como asíntota de la evolución cinética. Porque f debe ser acotada en todo Γ_1 ya que está normalizada al total de partículas, luego H no puede decrecer indefinidamente. La condición $\frac{dH}{dt}$ define el **equilibrio** y la forma del núcleo integral señala que éste se alcanza cuando $f = f_0$ y

$$f_0(1) f_0(2) - f_0(1') f_0(2') = \ln f_0(1) + \ln f_0(2) - \ln f_0(1') - \ln f_0(2') = 0 \tag{13.65}$$

que equivale a $K[f_0] = 0$. La cancelación de la derivada colisional no conlleva la desaparición de las colisiones; éstas existen porque se trata de un gas diluido, lo que sucede es que se balancean en el espacio de fases Γ_1 porque es $G = P$, es decir, por unidad de tiempo hay tantos eventos que pueblan la celda diferencial como eventos la despueblan.

La relación ente los logaritmos sugiere que $\ln f_0$ es un **invariante colisional**, esto es, una cantidad que se conserva en las interacciones de pares. Por lo tanto, se propone para $\ln f_0$ una combinación lineal de los cinco invariantes colisionales (m, \mathbf{p}, p^2) , o alternativamente

$$\ln f_0 = a + b(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2 \quad (13.66)$$

o sea

$$f_0 = A e^{b(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2} \quad (13.67)$$

con cinco parámetros a determinar, (a, b, \mathbf{p}_0) .

Para determinarlos establecemos

1. La normalización de f : para que esto pueda suceder se necesita que $b \equiv -\gamma$ sea negativo

$$\begin{aligned} N &= \int d\mathbf{l} A e^{-\gamma(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2} \\ &= AV \left(\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \right)^3 \end{aligned} \quad (13.68)$$

o sea

$$A \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2} = n \quad (13.69)$$

2. La existencia de un campo de velocidades macroscópico \mathbf{u} tal que

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= \frac{1}{N} \int d\mathbf{l} \frac{\mathbf{p}}{m} A e^{-\gamma(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2} \\ &= \frac{\mathbf{p}_0}{m} \end{aligned} \quad (13.70)$$

3. El teorema de equipartición, en este caso

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} kT &= \frac{1}{N} \int d\mathbf{l} \frac{(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2}{2m} A e^{-\gamma(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2} \\ &= \frac{1}{2m N} \left(-\frac{\partial}{\partial \gamma} \int d\mathbf{l} A e^{-\gamma(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2} \right) \\ &= \frac{V}{2m N} \left[-\frac{\partial}{\partial \gamma} A \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2} \right] \\ &= \frac{1}{2m n} \frac{3}{2} \frac{n}{\gamma} \end{aligned} \quad (13.71)$$

La relación (13.71) muestra que $\gamma = \frac{\beta}{m}$. El reemplazo en (13.69) muestra que $A = \frac{n\lambda^3}{h^3}$. Por lo tanto, la distribución de equilibrio es la **distribución clásica de Boltzmann**

$$f_0(\mathbf{p}) = \left(\frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} \right) e^{-\beta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2/2m} \quad (13.72)$$

$$= n \varphi(\mathbf{p}) \quad (13.73)$$

que no depende de las coordenadas y se normaliza en el espacio de impulsos según

$$\int d^3p f_0(\mathbf{p}) = n \quad (13.74)$$

es decir,

$$\int d^3p \varphi(\mathbf{p}) = 1 \quad (13.75)$$

Esto es propio de un sistema espacialmente homogéneo, ya que la función de distribución en fase de todo el sistema debe ser invariante traslacional, esto es, independiente de la elección del origen de coordenadas, que se puede establecer en cualquiera de las partículas, por ejemplo

$$F(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, p) = F(0, \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N - \mathbf{q}_1, p) \quad (13.76)$$

por lo tanto al reducir resulta que la distribución marginal es independiente de las coordenadas

$$f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) \equiv f_1(\mathbf{p}_1) \quad (13.77)$$

Si las condiciones macroscópicas son las del equilibrio termodinámico habitual –variables termodinámicas uniformes y constantes en el tiempo, incluyendo al campo de velocidades– decimos que el gas se encuentra en **equilibrio global**. No obstante, vale la pena notar que la relación de conservación (13.66) vale idénticamente si los multiplicadores son campos locales $a(\mathbf{r}, t), b(\mathbf{r}, t), \mathbf{p}_0(\mathbf{r}, t)$. Luego podemos preguntarnos por el significado de una situación en la cual el sistema se encuentra expuesto a campos de densidad, velocidad y temperatura $n(\mathbf{r}, t), \mathbf{u}(\mathbf{r}, t), T(\mathbf{r}, t)$; advertimos que una distribución de la forma (13.72) en la que los parámetros se han reemplazado por los campos continúa cumpliendo el balance colisional

$$K[f_0] = 0 \quad (13.78)$$

Si examinamos la variación espacio-temporal de f_0 , observamos que las correspondientes escalas son las de variación de los campos. Así podemos introducir longitudes y tiempos

característicos como aquéllos en los que la cantidad considerada varía en algo **del orden de ella misma**, por ejemplo

$$|\Delta n| \sim |\nabla n| L_n \equiv n \quad (13.79)$$

$$|\Delta n| \sim |\dot{n}| \tau_n \equiv n \quad (13.80)$$

define la longitud y el tiempo característicos para la densidad, y análogamente para las demás magnitudes. Como referencia tenemos la longitud L de la caja y el tiempo de tránsito de una partícula $\tau = \frac{L}{v}$, de modo que podemos pensar en variaciones "suaves": toda vez que sea

$$\min(L_n, L_u, L_T) \geq L \quad (13.81)$$

$$\min(\tau_n, \tau_u, \tau_T) \geq \tau \quad (13.82)$$

diremos que el sistema se encuentra en **equilibrio local**. Esto significa que aunque los campos macroscópicos varíen, hay regiones macroscópicas del gas en las cuales sus valores son localmente constantes.

La distribución de Boltzmann de equilibrio local es la **aproximación de orden cero** para la solución de la EdB. En realidad no se trata de una solución, puesto que si bien anula la derivada colisional $K[f_0]$, por lo general no anula la derivada sobre la trayectoria $\frac{df_0}{dt}$. Esto se advierte fácilmente observando, por ejemplo, que la variación temporal de f_0 es

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = \left\{ \frac{\dot{n}}{n} + \left[\frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{u})^2}{2mkT} - \frac{3}{2} \right] \frac{\dot{T}}{T} + \frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{u}) \cdot m\dot{\mathbf{u}}}{2kT} \right\} f_0 \quad (13.83)$$

y vale una forma similar para el gradiente espacial ∇f_0 , siendo además

$$\nabla_{\mathbf{p}} f_0 = -\frac{\mathbf{p} - m\mathbf{u}}{mkT} f_0 \quad (13.84)$$

de modo que si bien puede ser posible conseguir la anulación de $\frac{df_0}{dt}$ en algún punto del espacio-tiempo, no puede esperarse la anulación total.

Hay un caso en el cual la distribución de equilibrio local es solución de la EdB: esto sucede en presencia de un campo de fuerzas. Proponiendo una solución con $\mathbf{p}_0 = 0$

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = n(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{p}) \quad (13.85)$$

la anulación de la derivada total equivale a

$$\nabla f_0 \cdot \frac{\mathbf{p}}{m} + \nabla_{\mathbf{p}} f_0 \cdot \mathbf{F}_{ext} = 0 \quad (13.86)$$

o sea

$$\frac{\nabla n}{n} \cdot \frac{\mathbf{p}}{m} + \frac{\mathbf{p}}{mkT} \cdot \nabla V_{ext} = 0 \quad (13.87)$$

que se resuelve con la **fórmula barométrica**

$$n(\mathbf{r}) = e^{-\beta V_{ext}} \quad (13.88)$$

Cuando las variaciones de los campos son más complicadas aún en régimen de equilibrio local, se propone una **aproximación de primer orden** para dar una estimación de la solución de la EdB,

$$f = f_0 + \delta f \quad (13.89)$$

con la esperanza de que δf sea localmente pequeña, esto es, que $\forall(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ resulte $|\delta f|(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \ll f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. Elegiremos δf de manera de anular el término de colisiones de manera aproximada. Linealizamos la derivada colisional y nos queda

$$\begin{aligned} K[f_0 + \delta f] &= \int \int d^3 p_2 d\Omega |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega) \{ [f_0(1') + \delta f(1')] [f_0(2') + \delta f(2')] \\ &\quad - [f_0(1) + \delta f(1)] [f_0(2) + \delta f(2)] \} \\ &\sim K[f_0] + \int \int d^3 p_2 d\Omega |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega) [f_0(1') \delta f(2') + \delta f(1') f_0(2') \\ &\quad - f_0(1) \delta f(2) - f_0(2) \delta f(1)] \end{aligned} \quad (13.90)$$

donde $K[f_0] = 0$ por tratarse de la distribución de equilibrio.

La aproximación de primer orden consiste en despreciar los términos que contienen a la corrección integrada y quedarse sólo con el último. Esto nos conduce a

$$\frac{d[f_0 + \delta f]}{dt} = K[f_0 + \delta f] \sim - \left[\int \int d^3 p_2 d\Omega |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega) f_0(2) \right] \delta f(1) \quad (13.91)$$

que es una ecuación integrodiferencial lineal para la corrección δf . Esto se simplifica más aún si examinamos la integral en (13.91), que dimensionalmente es una frecuencia ν , y observamos que su estructura es

$$\begin{aligned} \nu &= \left[\int \int d^3 p_2 d\Omega |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega) f_0(2) \right] \sim \langle \sigma \rangle \int dp 4\pi p^2 \frac{p}{m} A e^{-\gamma p^2} \\ &= \langle \sigma \rangle n \left(\frac{\gamma}{\pi} \right)^{3/2} \frac{4\pi}{m} \int dx \frac{x}{2\gamma^2} e^{-x} \\ &= \langle \sigma \rangle \frac{2n}{m} \sqrt{\frac{2mkT}{\pi}} \end{aligned} \quad (13.92)$$

La última relación de esta cadena muestra que

$$\nu \sim n \langle \sigma \rangle \bar{v} \quad (13.93)$$

que en base a las definiciones de camino libre medio y tiempo de relajación –o tiempo entre colisiones– resulta

$$\nu = \frac{1}{\tau_r} \quad (13.94)$$

y así definimos a ν como la **frecuencia de colision** o cantidad de choques por unidad de tiempo.

En base a estas consideraciones establecemos la aproximación de primer orden como

$$\frac{df}{dt} = -\frac{f - f_0}{\tau_r} \quad (13.95)$$

que es formal y, en general, difícil de resolver. Pero si f_0 –es decir sus parámetros– no dependen explícitamente del tiempo, en cada punto del espacio de fases Γ_1 hay una solución

$$f(t) = f_0 + [f(t=0) - f_0] e^{-t/\tau_r} \quad (13.96)$$

que indica que $\delta f = f(t) - f_0$ **decae por colisiones** llevando la condición inicial $f(t=0)$ al equilibrio local $\forall(\mathbf{r}, \mathbf{p})$. El equilibrio local corresponde a una situación de balance colisional $G = P$ y no decae por colisiones, de modo que en esta descripción, es la asíntota de la evolución temporal de la distribución.

En la práctica, para estimar δf cuantitativamente se introduce otra hipótesis, de más difícil justificación –podría interpretarse como una expresión de deseo– que consiste en eliminar δf en la derivada total. *A priori* no está claro que esto siga de la expectativa inicial sobre la pequeñez de δf frente a f_0 , pero *a posteriori* se verifica su validez. Así nos quedamos con

$$\delta f = -\tau_r \frac{df_0}{dt} \quad (13.97)$$

que se puede calcular utilizando (13.83), su equivalente para el gradiente espacial y (13.84). De esta manera, δf resulta proporcional a f_0 , con un factor de proporcionalidad que incluye las derivadas temporales y los gradientes espaciales externos.

Empleando (13.84) escribimos (13.95) en la forma

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla f - \frac{\mathbf{p}}{mkT} \cdot \mathbf{F} f = -\frac{\delta f}{\tau_r} \quad (13.98)$$

y notamos que cada una de las variaciones de la izquierda contiene, desde el punto de vista dimensional, la inversa de un tiempo relacionado con las variaciones de los campos macroscópicos –alguna combinación de los tiempos enumerados en (13.82). Esto nos permite reconocer dos regímenes extremos:

1. Si τ_r es mayor que el máximo de estos tiempos característicos, se puede despreciar el miembro de la derecha. Entonces recuperamos la ecuación de conservación $\frac{df}{dt} = 0$. Este régimen se llama **no colisional**: si bien las interacciones existen, éstas son tan poco frecuentes que la desviación δf no alcanza a decaer en la escala de variación de los campos macroscópicos, por lo tanto (13.96) indica que permanece $f(t) = f(t = 0)$. El sistema no alcanza el equilibrio local.
2. Si τ_r es menor que el mínimo de los tiempos característicos, las colisiones son tan frecuentes que δf decae en la escala de variación de los campos macroscópicos y el sistema está siempre en equilibrio local. Éste es el régimen **colisional o hidrodinámico**.

La existencia de una desviación de la distribución respecto del equilibrio local introduce otro aspecto importante: la presencia de **corrientes**. Para ejemplificar consideremos la corriente de partículas definida como

$$\mathbf{j} = \int d^3p \mathbf{v} f \equiv n \langle \mathbf{v} \rangle \quad (13.99)$$

con $\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m}$ la velocidad microscópica. dada una distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, se define la densidad local como su marginal

$$n(\mathbf{r}, t) = \int d^3p f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad (13.100)$$

(evidente cuando f es de equilibrio local) de modo que la distribución es siempre de la forma $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = n(\mathbf{r}, t) \varphi(\mathbf{p})$ con $\varphi(\mathbf{p})$ normalizada en el espacio de impulsos. Por lo tanto la corriente (13.99) es

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t) \langle v \rangle \equiv n(\mathbf{r}, t) \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \quad (13.101)$$

y se anula si no hay campo externo de velocidades.

Entonces, cuando vale la aproximación de primer orden, si no hay campo externo de velocidades en el equilibrio local, f_0 es en el espacio de velocidades, de modo que . la corriente es

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \int d^3p \mathbf{v} \delta f \equiv n \langle \mathbf{v} \rangle \quad (13.102)$$

y no se anula, ya que δf no es isotrópica. La anisotropía de δf se origina en los productos escalares que contienen gradientes de f_0 y que se constituyen en fuentes de la corriente de masa: la teoría de **fenómenos de transporte** estudia, precisamente, la relación entre las corrientes y estos gradientes, que resulta ser una relación lineal cuando vale la aproximación de primer orden.

G. Ecuaciones de conservación

Consideremos una función microscópica $\chi(\mathbf{r}, t)$ en el espacio-tiempo ordinario, asociada a una función dinámica mediante la relación

$$b(\mathbf{q}, \mathbf{p}; \mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{q} - \mathbf{r}) \chi(\mathbf{r}, t) \quad (13.103)$$

que nos da el campo macroscópico

$$B(\mathbf{r}, t) = \int d^3q d^3p b(\mathbf{q}, \mathbf{p}; \mathbf{r}, t) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \equiv \int d^3p \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad (13.104)$$

y calculemos su variación temporal local

$$\begin{aligned} \frac{\partial B}{\partial t} &= \int d^3p \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) [-\mathbf{v} \cdot \nabla f - \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f + K[f]] \\ &= -\nabla \cdot \int d^3p \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \mathbf{v} f + \int d^3p [\mathbf{v} \cdot \nabla \chi + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \chi] f + \int d^3p \chi K[f] \end{aligned} \quad (13.105)$$

Introduciendo la corriente de la magnitud χ

$$\mathbf{j}_\chi = \int d^3p \mathbf{v} \chi f \equiv n \langle \mathbf{v} \chi \rangle \quad (13.106)$$

pues $f = n \varphi$, y notando también que $B = n \langle \chi \rangle$ representa la **densidad local** ρ_χ de la cantidad χ , obtenemos la **ecuación de balance**

$$\frac{\partial \rho_{\chi i}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_\chi = \langle \mathbf{v} \cdot \nabla \chi + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \chi \rangle + \sigma_\chi \quad (13.107)$$

donde σ_χ , el último término de (13.105) es la **fente colisional**, que representa la variación local de la cantidad χ por unidad de tiempo debida a las interacciones en el gas.

Resulta evidente que si χ es un invariante colisional, la fuente colisional se anula. La argumentación es idéntica a la utilizada para demostrar el Teorema H de Boltzmann y se reduce a mostrar que σ_χ se escribe como

$$\begin{aligned} \sigma_\chi &= \int \int \int \frac{d^3p_1 d^3p_2 d\Omega}{4} |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega) \\ &\quad [f(1') f(2') - f(1) f(2)] [\chi(1) + \chi(2) - \chi(1') - \chi(2')] \end{aligned} \quad (13.108)$$

cuyo integrando se anula en todo el espacio de fases para un invariante colisional.

Las cinco ecuaciones de balance para los invariantes colisionales son las **ecuaciones hidrodinámicas**. El detalle de su construcción es el siguiente.

1. Conservación de la masa: con

$$B = \langle nm \rangle \equiv \rho \quad (13.109)$$

$$\mathbf{j}_m = \langle n m \mathbf{v} \rangle \equiv \rho \mathbf{u} \quad (13.110)$$

resulta la **ecuación de continuidad**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_m = 0 \quad (13.111)$$

2. Conservación del impulso lineal: con

$$B = n \langle m \mathbf{v} \rangle \equiv \rho \mathbf{u} \quad (13.112)$$

$$j_{\mathbf{p}ij} = \langle n m v_i v_j \rangle \equiv \phi_{ij} \quad (13.113)$$

$$\nabla_{p_i} p_j = \delta_{ij} \quad (13.114)$$

se obtiene

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r_j} = n F_i \quad (13.115)$$

En Hidrodinámica, se acostumbra a introducir el **tensor de flujo de impulsos** en términos de la velocidad relativa $\mathbf{U}m = \mathbf{v} - \mathbf{u}$

$$\sigma_{ij} = \rho \langle U_i U_j \rangle \equiv \phi_{ij} - \rho u_i u_j \quad (13.116)$$

de modo que la ecuación de balance toma la forma de **Navier–Stokes**

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial r_j} (\sigma_{ij} + \rho u_i u_j) = n F_i \quad (13.117)$$

itemConservación de la energía: la cantidad a conservar (invariante colisional) es la energía cinética en el sistema de referencia que se mueve con el fluido, $\chi = \frac{1}{2}m U^2$, luego

$$B = \langle n \frac{1}{2} m U^2 \rangle \equiv \rho \varepsilon \quad (13.118)$$

$$\mathbf{j}_\varepsilon = \langle n \frac{1}{2} m U^2 \mathbf{v} \rangle \equiv \langle n \frac{1}{2} m U^2 \mathbf{U} \rangle + \rho \varepsilon \mathbf{u} \quad (13.119)$$

donde aparece el **flujo de calor** $\mathbf{j}_Q = \langle n \frac{1}{2} m U^2 \mathbf{U} \rangle$. Además, en la ecuación de balance aparece el valor medio

$$\begin{aligned} \langle n \frac{1}{2} m \mathbf{v} \cdot \nabla U^2 \rangle &= -\rho \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \langle v_i U_j \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \rangle \\ &= -\rho \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \langle v_i v_j \rangle \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \end{aligned} \quad (13.120)$$

En la última línea hicimos uso de... Finalmente, la ecuación de balance para la energía queda en la forma

$$\frac{\partial \rho_\varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \varepsilon \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_Q - \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \phi_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \quad (13.121)$$

XIV. INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE LAS FLUCTUACIONES EN EL MUNDO MACROSCÓPICO: EL MOVIMIENTO BROWNIANO

Dentro de la teoría de los conjuntos estadísticos, hemos observado que en el equilibrio térmico los sistemas macroscópicos presentan cantidades observables que revelan la magnitud de las fluctuaciones cuando el sistema recorre sus microestados. Por ejemplo, la capacidad calorífica mide la dispersión de los valores de la energía respecto del valor medio, y la compresibilidad, la dispersión del número de partículas en equilibrio químico, o del volumen en equilibrio isobárico. El detalle de estas fluctuaciones no se observa, sólo se accede a sus dispersiones.

Sin embargo, existen situaciones en las cuales las fluctuaciones son directamente observables y pueden ser caracterizadas por variables macroscópicas. El caso paradigmático es el del **movimiento Browniano**, estudiado fenomenológicamente desde 1928 por Brown, Perrin, Einstein y Langevin, que es que realiza una partícula de masa M en un baño térmico de partículas de masa $m \ll M$. La observación experimental es que tanto la posición como la velocidad de la partícula browniana fluctúan en el tiempo alrededor de una media que se puede describir por las ecuaciones de movimiento clásicas.

Langevin fue el primero en intentar formalizar la dinámica browniana modificando la ecuación de Newton determinista y convirtiéndola en una **ecuación diferencial estocástica**. Para Langevin, el reservorio térmico, cuyas partículas pueden interactuar individualmente con la browniana, tiene dos efectos: uno disipativo que indica el efecto del medio en su conjunto y se revela en una fuerza viscosa o de frenado, más uno específicamente aleatorio que indica las acciones detalladas del medio y no se puede describir por una función temporal. La ecuación de Langevin es

$$M\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F}_{ext} - M\gamma\mathbf{v} + \mathbf{F}(t) \quad (14.1)$$

donde la **fuerza estocástica** $F(t)$ se conoce por su **serie temporal** o conjunto de valores $\{\mathbf{F}(t_1), \mathbf{F}(t_2), \dots\}$. Escribiendo la ecuación de Langevin en una dimensión con las correspondientes aceleraciones

$$m\dot{v} = A_{ext} - \gamma v + A(t) \quad (14.2)$$

proponiendo la solución $v = u w$ y separando contribuciones en (14.2) como

$$\dot{u} = -\gamma u \quad (14.3)$$

$$\dot{w} = \frac{A_{ext} + A(t)}{u} \quad (14.4)$$

con soluciones

$$u(t) = u(0) e^{-\gamma t} \quad (14.5)$$

$$w(t) = w(0) + \frac{1}{u(0)} \int_0^t dt' e^{\gamma t'} [A_{ext} + A(t')] \quad (14.6)$$

de modo que la **velocidad estocástica** es

$$v(t) = v(0) e^{-\gamma t} + \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} [A_{ext} + A(t')] \quad (14.7)$$

$$= v_{determinista} + v_{fluctuante} \quad (14.8)$$

Esta forma para la velocidad es consistente con las observaciones; para cuantificar un poco mejor es necesario establecer un **modelo de ruido**. En el espíritu de los conuuntos estadísticos, se piensa en un conjunto cuyos microestados, para cada valor de t , son todas las configuraciones que admite el baño térmico en ese momento. En particular, lo que interesa de las configuraciones son los valores de la fuerza (o de la aceleración) que las partículas del medio pueden ejercer sobre la browniana en ese momento. Los promedios estadísticos son, entonces, promedios sobre el conjunto de valores posibles de la variable aleatoria – fuerza/aceleración en este caso. El modelo de ruido consiste en un conjunto de hipótesis acerca de valores medios tales como

1. De la variable aleatoria: $\langle A(t) \rangle = 0$.
2. De la **correlación temporal** $K(t, t + \tau) = \langle A(t) A(t + \tau) \rangle$ a la que se le pide
 - Simetría temporal, $K(t, \tau) = K(t - \tau)$
 - Estacionariedad: $K(t, \tau) = K(\tau)$. Aquí estamos pidiendo que el valor de la correlación dependa sólo del intervalo entre las dos acciones y no del instante inicial.
 - Vida breve: $K(\tau) = 0$ si $\tau \gg \tau_c$, donde τ_c nes la duración de una interacción entre M y m .

Sigue la siguiente propiedad: considerando $\langle [A(t) - A(0)]^2 \rangle \geq 0$, se obtiene

$$\langle [A(t) - A(0)]^2 \rangle = 2\langle A(t) A(t) \rangle - 2\langle A(t) A(0) \rangle + \langle A(0) A(0) \rangle = 2[K(t) - K(0)] \quad (14.9)$$

cuya no negatividad conduce a que debe ser $K(t) \leq K(0) \quad \forall t$. Es decir, se puede pensar que la correlación temporal es una función picada en el tiempo alrededor del origen, con área

$$\alpha = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau K(\tau) \sim \int_{-\tau_c}^{\tau_c} d\tau K(\tau) \sim \quad (14.10)$$

- Hipótesis gaussiana: las correlaciones de orden superior son funciones sólo del valor medio y la correlación de dos tiempos,

$$\langle A(t_1) \dots A(t_{2n+1}) \rangle = 0 \quad (14.11)$$

$$\langle A(t_1) \dots A(t_{2n}) \rangle = \sum_{\text{configuraciones de pares } i \neq j} \prod K(t_i - t_j) \quad (14.12)$$

Este modelo de ruido queda unívocamente caracterizado por la correlación temporal y se distingue los casos

- Ruido blanco: cuando $K(t) = K \delta(t)$.
- Ruido de color: cuando $K(t) = K f(t/\tau_c) H(\tau_c - t)$

Entonces, la velocidad (14.7) contiene una media

$$\langle v \rangle \equiv v_{\text{determinista}} = v(0) e^{-\gamma t} + \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} A_{ext} \quad (14.13)$$

que, si A_{ext} no depende de t , nos da

$$\langle v(t) \rangle \equiv v_{\text{determinista}}(t) = v(0) e^{-\gamma t} + A_{ext} \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} \quad (14.14)$$

que tiene la asíntota

$$\langle v(\infty) \rangle = \frac{A_{ext}}{\gamma} \quad (14.15)$$

Más interesante todavía es la dispersión de la velocidad

$$\sigma_v^2(t) = \langle [v(t) - \langle v(t) \rangle]^2 \rangle \equiv \langle v_{\text{fluctuante}}^2(t) \rangle \quad (14.16)$$

que implica una doble integral en un cuadrado de lados iguales a t en el espacio de las variables (t', t'') .

$$\sigma_v^2(t) = \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} \int_0^t dt'' e^{-\gamma(t-t'')} \langle A(t') A(t'') \rangle \quad (14.17)$$

En vista de la forma del integrando es natural introducir las variables tipo centro de masa

$$T = t' + t'' \quad (14.18)$$

$$\tau = t' - t'' \quad (14.19)$$

o sea, $t' = \frac{T+\tau}{2}$, $t'' = \frac{T-\tau}{2}$. El jacobiano de este cambio de coordenadas vale $1/2$, es decir $dt' dt'' = \frac{1}{2} dT d\tau$. Examinando la transformación del dominio cuadrado en t', t'' , se llega a la relación

$$\sigma_v^2(t) = \frac{1}{2} e^{-2\gamma t} \left[\int_0^t dT \int_{-T}^T d\tau e^{\gamma T} K(\tau) + \int_t^{2t} dT \int_{T-2t}^{T-2t} d\tau e^{\gamma T} K(\tau) \right] \quad (14.20)$$

Entonces, si tenemos en cuenta la relación (14.10), vemos que las integrales que involucran a la correlación temporal pueden aproximarse por el área α . Así nos queda

$$\begin{aligned} \sigma_v^2(t) &= \frac{1}{2} e^{-2\gamma t} \alpha \int_0^{2t} dT e^{\gamma T} \\ &= \frac{\alpha}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) \end{aligned} \quad (14.21)$$

Esta expresión integrada para la dispersión de velocidades brownianas exhibe límites

1. De tiempos cortos, $\gamma t \ll 1$, donde $\sigma_v^2(t) \sim \alpha t$. Vemos, entonces, una interpretación física para α : la integral de la correlación temporal representa la velocidad con la que comienza a crecer la dispersión,

$$\alpha = \left. \frac{d\sigma_v^2(t)}{dt} \right|_{t=0} \quad (14.22)$$

2. De tiempos largos, $\gamma t \gg 1$, donde desapareció la exponencial y nos encontramos con la asíntota

$$\sigma_v^2(\infty) \sim \frac{\alpha}{2\gamma} \quad (14.23)$$

Pero si el baño térmico estaba en equilibrio a la temperatura T cuando se sumergió la partícula browniana con condiciones iniciales bien definidas $v(0)$ –es decir, con $\sigma_v^2(0) = 0$ – tiempo infinito ésta debe haber alcanzado su distribución de equilibrio canónica con dispersión térmica de velocidades $\frac{kT}{m}$, luego debe ser

$$\alpha = 2\gamma \frac{kT}{m} \quad (14.24)$$

que es la **segunda relación de Einstein** o **teorema de fluctuación–disipación**.

Es posible llevar a cabo un análisis similar con respecto a la posición; para ello basta con integrar (14.7) en el tiempo, lo que conduce a una separación $x(t) = x_{\text{determinista}}(t) + x_{\text{fluctuante}}(t)$, y examinar las expresiones para el valor medio $\langle x(t) \rangle = x_{\text{determinista}}(t)$ y para la dispersión $\sigma_x^2(t) = \langle x_{\text{fluctuante}}^2(t) \rangle$. Este procedimiento es enojoso y escasamente ilustrativo, de modo que es conveniente presentar un punto de vista que resulta novedoso y permite introducir conceptos y modos operativos propios de la Teoría de Fenómenos Estocásticos.

A. Modelo de Einstein-Smoluchowski del Movimiento Browniano

Einstein introdujo la noción de **paseo al azar** en una dimensión, para una partícula que puede visitar sitios equiespaciados por una distancia \bar{l} siendo τ_r la duración de cada salto. El modelo contiene las siguientes hipótesis

1. Las posibles posiciones después de una movida, $x(t \pm \tau_r) = x(t) \pm \bar{l}$ son equiprobables, o sea, $P_+ = P_-$ donde P_{\pm} es la probabilidad de moverse un paso hacia un lado.
2. Dos impactos sucesivos están descorrelacionados, o sea, $\tau_c \ll \tau_r$.

Smoluchowski introdujo la probabilidad $P(m, n)$ de que la partícula se encuentre en $x = m\bar{l}$ al tiempo $t = n\tau_r$, siendo

$$m = n_+ - n_- \quad \text{y} \quad n = n_+ + n_- \quad (14.25)$$

es decir, durante los n pasos la partícula realizó n desplazamientos hacia la derecha y n_- hacia la izquierda. Esta probabilidad se puede expresar como

$$P(m, n) \equiv P(x, t) = \binom{n}{n_+} P_+^{n_+} P_-^{n_-} \quad (14.26)$$

y en vista de la equiprobabilidad asumida, el valor medio de la posición se anula, ya que

$$\langle m \rangle = \sum_{n_+=0}^n \binom{n}{n_+} \frac{1}{2^n} (n_+ - n_-) \equiv 0 \quad (14.27)$$

Matemáticamente, esto se justifica de la siguiente manera. Para obtener cualquiera de los valores medios, proponemos

$$\langle n_{\pm} \rangle = \sum_{n_+=0}^n \binom{n}{n_+} n_{\pm} P_+^{n_+} P_-^{n_-}$$

$$\begin{aligned}
&= P_{\pm} \frac{\partial}{\partial P_{\pm}} \sum_{n_{\pm}=0}^n \binom{n}{n_{\pm}} P_{+}^{n_{+}} P_{-}^{n_{-}} \\
&= P_{\pm} \frac{\partial (P_{+} + P_{-})^n}{\partial P_{\pm}} \\
&= P_{\pm} n (P_{+} + P_{-})^{n-1}
\end{aligned} \tag{14.28}$$

que en el caso de equiprobabilidad, es $\langle n_{\pm} \rangle = \frac{n}{2}$. Para calcular la dispersión, consideramos

$$\begin{aligned}
\langle n_{\pm}^2 \rangle &= \sum_{n_{\pm}=0}^n \binom{n}{n_{\pm}} n_{\pm}^2 P_{+}^{n_{+}} P_{-}^{n_{-}} \\
&= \left(P_{\pm} \frac{\partial}{\partial P_{\pm}} \right)^2 (P_{+} + P_{-})^n \\
&= P_{\pm} \frac{\partial}{\partial P_{\pm}} [n P_{\pm} (P_{+} + P_{-})^{n-1}] \\
&= n [P_{\pm} (P_{+} + P_{-})^{n-1} + (n-1) P_{\pm}^2 (P_{+} + P_{-})^{n-2}]
\end{aligned} \tag{14.29}$$

que en nuestro caso da $\langle n_{\pm}^2 \rangle = \frac{n}{2} + \frac{n(n-1)}{4} \equiv \frac{n(n+1)}{4}$. Por lo tanto, la dispersión es

$$\begin{aligned}
\langle m^2 \rangle &= \langle n_{+}^2 + n_{-}^2 - 2n_{+}n_{-} \rangle \\
&= \frac{n(n+1)}{2} - \frac{n^2}{2} \\
&= \frac{n}{2} \equiv \frac{t}{2\tau_r}
\end{aligned} \tag{14.30}$$

de modo que

$$\begin{aligned}
\sigma_x^2(t) \equiv \langle m^2 \rangle \bar{l}^2 &= \frac{\bar{l}^2}{2\tau_r^2} t \\
&= \frac{1}{2} \bar{v}^2 \tau_r t
\end{aligned} \tag{14.31}$$

Vemos entonces que a diferencia de lo que ocurre con la dispersión de la velocidad, σ_x^2 **crece siempre**. Esto se debe a que la dispersión suma cuadrados de desplazamientos, que si bien tienen lugar hacia la derecha y hacia la izquierda con idéntica probabilidad –por eso sucede la cancelación del valor medio– los ”saltos” nunca se detienen, por lo que la dispersión crece indefinidamente.

También es posible encontrar la **forma asintótica de la probabilidad** (14.26). Pues

$$\begin{aligned}
\ln P(m, n) &= \ln 2 + n \ln n - \frac{1}{2} (n+m) \ln \left(\frac{n+m}{2} \right) - \frac{1}{2} (n-m) \ln \left(\frac{n-m}{2} \right) \\
&\sim n \ln 2n - \frac{1}{2} (n+m) \ln \left(\frac{n}{2} + \frac{m}{n} \right) - \frac{1}{2} (n-m) \ln \left(\frac{n}{2} - \frac{m}{n} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= n \ln 2n - n \ln \frac{n}{2} - \frac{1}{2} (n+m) \frac{m}{n} + \frac{1}{2} (n-m) \frac{m}{n} \\
&= 2n \ln 2 - \frac{m^2}{n}
\end{aligned} \tag{14.32}$$

que es

$$P(m, n) \sim e^{-m^2/n} \equiv e^{-x^2 \tau_r / (\bar{l}^2 t)} \tag{14.33}$$

Esta forma asintótica exhibe la dispersión (14.31) de la posición y muestra además que como consecuencia de este crecimiento, la probabilidad se achata indefinidamente convirtiéndose en una distribución uniforme para tiempos muy largos.

B. Generalización: procesos estocásticos en física

El estudio del movimiento browniano ilustra sobre la existencia de **variables x y funciones aleatorias $y(x)$** . Las primeras son microscópicas, sabemos de su existencia o la postulamos en el marco de un modelo, como la fuerza o la aceleración que las partículas del medio ejercen sobre la partícula browniana. Tienen una distribución de probabilidades $P(x, t)$ que tampoco observamos. En cambio, las segundas son observables, como la velocidad y el desplazamiento de la browniana y las respectivas dispersiones. Solemos referirnos a éstas como **procesos aleatorios** con probabilidades $P(y, t)$ que podemos establecer examinando las series temporales: éstas son secuencias de valores $(y(t_1), y(t_2), \dots, y(t_n)) \equiv (1, 2, \dots, n)$, donde $i \equiv (y(t_i))$ es un **evento, suceso o realización de la función aleatoria**, y asignamos **probabilidades conjuntas $P_n(1, 2, \dots, n)$** . Cuando

$$P_n(1, \dots, n) = \prod_{i=1}^n P_1(i) \tag{14.34}$$

el proceso es **totalmente aleatorio**: los sucesos consecutivos son independientes o están descorrelacionados.

Trabajaremos con un conjunto útil de requerimientos sobre las probabilidades conjuntas, también llamados **condiciones de consistencia**. Éstos son

1. Definición positiva: $P_n \geq 0 \quad \forall n$.
2. Simetría: $P_n(1, \dots, k, \dots, l, \dots, n) = P_n(1, \dots, l, \dots, k, \dots, n)$
3. Normalización:

$$\int dy P_1(y, t) = 1 \quad \forall t \tag{14.35}$$

4. Compatibilidad o marginalidad:

$$P_k(1, \dots, k) = \int dy_{k+1} \dots dy_n P_n(1, \dots, n) \quad (14.36)$$

Cabe destacar que este requerimiento impone restricciones muy fuertes sobre la dependencia temporal de estas distribuciones, ya que (14.36) debe cumplirse **para todos los tiempos posibles** (t_{k+1}, \dots, t_n) . Como veremos en breve esto conduce a que sólo un pequeño y selecto grupo de funciones o distribuciones matemáticas calificará para distribución de procesos estocásticos en física.

Un concepto muy importante para la física que expresa la naturaleza de los fenómenos es la **probabilidad de transición** desde un suceso $1 = y(t_1)$ hasta $2 = y(t_2)$, definida como

$$w(1, 2) = \frac{P_2(1, 2)}{P_1(1)} \quad (14.37)$$

Matemáticamente, esta es la **probabilidad condicional** de que suceda 2 a continuación de 1. La probabilidad de transición debe ser definida positiva y tiene las siguientes propiedades:

1. Actúa como un **propagador** desde la condición inicial hasta la final,

$$P_1(2) = \int d1 P_2(1, 2) = \int d1 w(1, 2) P_1(1) \quad (14.38)$$

2. Está normalizada con respecto a los resultados finales,

$$P_1(1) = \int d2 P_2(1, 2) = \int d2 w(1, 2) P_1(1) \quad (14.39)$$

o sea

$$\int d2 w(1, 2) = 1 \quad (14.40)$$

En general, dada una serie temporal se define la probabilidad de transición a un punto siguiente de la serie mediante

$$w_n(1, \dots, n) = \frac{P_n(1, \dots, n)}{P_{n-1}(1, \dots, n-1)} \quad (14.41)$$

y se define un **proceso de Markov** como aquél en el cual

$$w_n(1, \dots, n) = w(n-1, n) \quad (14.42)$$

Por lo tanto, en estos casos conocer la forma de la probabilidad de transición significa conocer la probabilidad de la función aleatoria en todo tiempo.

Los casos relevantes para la física son:

1. Proceso de Poisson: se refiere a eventos en un espacio discreto con $y \equiv n$ representando una población o un estado de un espectro. La probabilidad de transición es

$$w(n', t'; n, t) = \frac{(t - t')^{n-n'}}{(n - n')!} e^{-(t-t')} \quad (14.49)$$

para un tiempo sin dimensiones, es decir, t está en unidades de un tiempo característico τ_r .

En este caso es sencillo verificar que se cumple la relación de Chapman–Kolmogorov. Para ello sumemos sobre estados intermedios n'' ,

$$\begin{aligned} \sum_{n''} w(n', t'; n'', t'') w(n'', t''; n, t) &= e^{-(t-t')} \sum_{n''} \frac{(t'' - t')^{n''-n'} (t - t'')^{n-n''}}{(n'' - n')! (n - n'')!} \\ &= e^{-(t-t')} \sum_k \frac{(t'' - t')^k (t - t'')^{n-n'-k}}{k! (n - n' - k)!} \\ &= e^{-(t-t')} \frac{(t - t')^{n-n'}}{(n - n')!} \end{aligned} \quad (14.50)$$

de modo que el proceso de Poisson es de Markov.

Luego, para la condición inicial $P(n, 0) = \delta_{n0}$, se tiene

$$P(n, t) \equiv w(n, t; 0, 0) = \frac{t^n}{n!} e^{-t} \quad (14.51)$$

que es una ley de **decaimiento**; claramente, se anula para tiempos largos (en la escala del tiempo característico) y cumple además la ley dinámica

$$\frac{dP(n, t)}{dt} = P(n - 1, t) - P(n, t) \quad (14.52)$$

que es una ecuación de balance tipo $G - P$.

2. Proceso de Wiener: en este caso

$$w(y', t'; y, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(t-t')}} e^{-(y-y')^2/2(t-t')} \quad (14.53)$$

Evidentemente, resulta engorroso verificar la relación de Chapman–Kolmogorov; es un ejercicio de paciencia que queda a cargo del lector, ya que sólo requiere completar adecuadamente cuadrados en el exponente e integrar gaussianas. Es más importante para

nosotros observar la forma de la distribución de probabilidades y su comportamiento temporal

$$P(y, t) \equiv w(y, t; y_0, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi t}} e^{-(y-y_0)^2/2t} \quad (14.54)$$

que muestra que la dispersión es lineal en el tiempo, por lo tanto la distribución evoluciona desde la certeza absoluta expresada por la delta de Dirac inicial, hasta una distribución uniforme con amplitud nula. Efectuando derivadas parciales, tenemos

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{1}{2t} P + \frac{(y-y_0)^2}{2t^2} P \quad (14.55)$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = -\frac{y-y_0}{t} P \quad (14.56)$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial y^2} = -\frac{1}{t} P + \frac{(y-y_0)^2}{2t^2} \quad (14.57)$$

que se relacionan mediante una ecuación de **difusión**

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \quad (14.58)$$

En física solemos encontrar ecuaciones de difusión en la forma

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \quad (14.59)$$

que representan un reescalo del tiempo t a $2Dt$, de modo que en estos casos, la distribución de probabilidades tiene la apariencia

$$P(y, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-(y-y_0)^2/4Dt} \quad (14.60)$$

Esta forma nos muestra que el coeficiente de difusión D representa la (mitad de la) velocidad de crecimiento de la dispersión, ya que $\frac{d\sigma_y^2}{dt} = 2D$.

3. Proceso de Ornstein–Uhlenbeck: es el más complicado, pero también el más rico en contenidos. Su probabilidad de transición –que cumple la relación de Chapman–Kolmogorov– es

$$w(y', t'; y, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi [1 - e^{2(t-t')}]}} e^{-[y-y' e^{-(t-t')}]^2/2 [1 - e^{-2(t-t')}]} \quad (14.61)$$

y genera, a partir de la certeza inicial, una distribución

$$P(y, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi (1 - e^{2t})}} e^{(y-y_0 e^{-t})^2/2(1-e^{-2t})} \quad (14.62)$$

Esta distribución tiene comportamientos límite interesantes, ya que

- Para tiempos cortos, es un Proceso de Wiener que difunde con $D = 1$:

$$P(y, t) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi t}} e^{-(y-y_0)^2/4t} \quad (14.63)$$

de modo que la certeza inicial se rompe con un crecimiento lineal en el tiempo de la dispersión.

- Para tiempos largos, es un equilibrio canónico centrado en el origen –el sistema “se olvidó” de su condición inicial–

$$P(y, t) \sim \frac{1}{2\pi} e^{-y^2/2} \quad (14.64)$$

Notar que y es una variable sin dimensiones, de modo que si pensamos en la velocidad de la partícula browniana, debería ser $y^2 = \frac{Mv^2}{kT}$.

Advertimos que este proceso es el ideal para representar al movimiento browniano, ya que contiene los comportamientos límite observados en la serie temporal de la velocidad, y descriptos por la ecuación de Langevin.

Para avanzar hacia la construcción de las distribuciones de velocidad y posición brownianas, necesitamos demostrar una propiedad fundamental de los procesos de Markov, que sigue de la relación de Chapman–Kolmogorov y se denomina **expansión de Kramers–Moyal**. Para ello, elijamos una función $f(y)$ arbitraria, analítica e integrable por partes –es decir, que se anule en los confines del dominio de integración integral

$$I = \int dy f(y) \frac{\partial w(y'; y, t)}{\partial t} \quad (14.65)$$

Notar que como el proceso es estacionario no necesitamos indicar el tiempo inicial t' , que consideramos igual a cero, ya que sólo interesa la duración t del pasaje de y' a y . Entonces

$$I = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int dy f(y) [w(y'; y, t + \Delta t) - w(y'; y, t)] \quad (14.66)$$

e introduciendo Chapman–Kolmogorov con (z, t) como suceso intermedio

$$\begin{aligned} I &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int dy f(y) \left[\int dz w(y'; z, t) w(z, t; y, t + \Delta t) - w(y'; y, t) \right] \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int \int dy dz \sum_{n \geq 0} \frac{1}{n!} f^{(n)}(z) (y - z)^n w(y'; z, t) w(z, t; y, t + \Delta t) - \int dy f(y) w(y'; y, t) \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int \int dy dz \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} f^{(n)}(z) (y - z)^n w(y'; z, t) w(z, t; y, t + \Delta t) \end{aligned} \quad (14.67)$$

Para escribir la última línea, empleamos, para el sumando con $n = 0$, la propiedad de normalización de w con respecto a la variable de llegada y

$$\int \int dy dz f(z) w(y'; z, t) w(z, t; y, t + \Delta t) = \int \int dz f(z) w(y'; z, t) \quad (14.68)$$

que cancela el segundo término. Además, el carácter estacionario del proceso nos permite suprimir el valor t en la segunda probabilidad de transición, y queda

$$I = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int \int dy dz \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} f^{(n)}(z) (y - z)^n w(y'; z, t) w(z; y, \Delta t) \quad (14.69)$$

Introducimos los **momentos de transición**

$$M_n(z, \Delta t) = \int dy w(z; y, \Delta t) (y - z)^n \quad (14.70)$$

cuyas variables son el valor inicial de la función aleatoria y la duración del salto. La totalidad de los momentos caracteriza unívocamente a la probabilidad de transición. Vemos entonces que las derivadas temporales en I son las **velocidades de transición**

$$A_n(z) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{M_n(z, \Delta t)}{\Delta t} \quad (14.71)$$

por lo tanto

$$I = \int dz \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} f^{(n)}(z) A_n(z) w(y'; z, t) \quad (14.72)$$

Cambiando la variable de integración a y , integrando por partes y comparando con (14.65), obtenemos la expansión de Kramers–Moyal

$$\frac{\partial w(y'; y, t)}{\partial t} = \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial [A_n(y) w(y', ; y, t)]}{\partial y^n} \quad (14.73)$$

que es exacta para procesos de Markov, y que en el caso de certeza inicial, se convierte en una ley de evolución rigurosa para la distribución de probabilidades

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial [A_n(y) P(y, t)]}{\partial y^n} \quad (14.74)$$

Su utilidad reside en la posibilidad de truncación de la serie y en la posibilidad de asignar expresiones y significado físico a los momentos de transición y a sus velocidades.

D. Aplicación al Movimiento Browniano

1. Analicemos el caso de las velocidades brownianas. Las variables (y, t) deben reemplazarse por velocidad y tiempo sin dimensiones en la escala del problema, es decir $(\sqrt{M/kT}v, \gamma t)$. No es necesario escribir el factor de unidades de la velocidad porque interviene la misma potencia de y en A_n y en la derivada parcial, de modo que consideramos los momentos de transición

$$\begin{aligned} M_n(v, \Delta t) &= \int dv' w(v'; v, \Delta t) (v - v')^n \\ &\sim \langle [v(\Delta t) - v(0)]^n \rangle \end{aligned} \quad (14.75)$$

donde los promedios están tomados con respecto a la probabilidad de transición. Por lo tanto, M_1 representa el promedio de las variaciones de velocidad en un intervalo Δt y en consecuencia, A_1 representa la aceleración promedio en las transiciones, mientras que M_2 representa la dispersión ocurrida en ese intervalo, por lo tanto A_2 es la velocidad con que varía esa dispersión. Entonces resulta natural identificar

$$A_1(v) = -\gamma v \quad (14.76)$$

$$A_2(v) = \alpha \quad (14.77)$$

y como estos dos momentos caracterizan totalmente al movimiento browniano en la descripción de Langevin con el modelo de ruido gaussiano, decimos que en este marco, la distribución de velocidades cumple la **ecuación de Fokker–Planck**

$$\frac{\partial P(v, t)}{\partial t} = \frac{\partial [\gamma v P(v, t)]}{\partial v} + \frac{\alpha}{2} \frac{\partial^2 P(v, t)}{\partial v^2} \quad (14.78)$$

Se puede verificar que el proceso de Ornstein–Uhlenbeck resuelve esta ecuación. Con la normalización adecuada para todo tiempo, la solución es

$$P(v, t) = \sqrt{\frac{\gamma}{\alpha\pi(1 - e^{-2\gamma t})}} e^{-\frac{\gamma(v-v_0)e^{-\gamma t}}{\alpha(1 - e^{-2\gamma t})}} \quad (14.79)$$

que a $t \ll \tau_r \equiv \gamma^{-1}$ difunde con

$$D = \frac{\gamma kT}{M} = \frac{\alpha}{2} \quad (14.80)$$

y para $t \rightarrow \infty$ tiende a la distribución canónica para una partícula en una caja.

Notamos que la ecuación de Fokker–Planck es una ecuación de continuidad en una dimensión. En efecto, se puede escribir en la forma

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial j_v}{\partial v} = 0 \quad (14.81)$$

con la corriente

$$j_v = -\gamma v P - \frac{\alpha}{2} \frac{\partial P}{\partial v} \quad (14.82)$$

que exhibe dos contribuciones, respectivamente disipativa y difusiva. Interpretamos entonces que el régimen de equilibrio con $j_v = 0$ corresponde a un balance entre estas dos corrientes, lo que nos permite encontrar fácilmente la solución de la ecuación diferencial lineal para P_0

$$P_0(v) = C e^{-\gamma/\alpha v^2} \quad (14.83)$$

consistente con la segunda relación de Einstein o de fluctuación–disipación

2. Analicemos ahora el caso de las posiciones brownianas, para el cual la variable y será la coordenada x/L con L la longitud característica del problema. Nuevamente, no es necesario hacerla explícita en las derivadas parciales que contienen velocidades de transición. Como en el ítem anterior, consideramos los momentos

$$M_n(x, \Delta t) \sim \langle [x(\Delta t) - x(0)]^n \rangle \quad (14.84)$$

de modo que A_1 representa la velocidad promedio, $v_0 e^{-\gamma t} + \frac{F_{ext}}{M\gamma}$, y A_2 la velocidad α_x de la dispersión espacial. La truncación a este orden de la expansión de Kramers–Moyal conduce a la **ecuación de Kramers**

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = - \left(v_0 e^{-\gamma t} + \frac{F_{ext}}{M\gamma} \right) \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + \frac{\alpha_x}{2} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \quad (14.85)$$

Esta evolución espacio–temporal presenta algunas situaciones interesantes. Por una parte, encontramos que si no hay fuerzas exteriores, para tiempos largos el proceso es de Wiener (difusión pura). Esto es consistente con lo hallado en base al modelo de Einstein–Smoluchowsky, que no hace referencia a fuerzas exteriores. Por otra parte, en el límite de alta fricción o tiempos largos, la ecuación es, nuevamente, de continuidad en una dimensión

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial j_x}{\partial x} = 0 \quad (14.86)$$

con la corriente

$$j_x = \frac{F_{ext}}{M\gamma} P - \frac{\alpha}{2} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (14.87)$$

En este caso, el equilibrio corresponde a un balance entre el efecto del campo externo, la disipación y la difusión. La cancelación de las dos corrientes da la distribución de equilibrio

$$P_0(x) = C e^{-2V_{ext}/(M\gamma\alpha x)} \quad (14.88)$$

que, como debe coincidir con la fórmula barométrica, proporciona la **primera relación de Einstein**

$$\alpha = \frac{2kT}{M\gamma} \quad (14.89)$$

E. Ecuaciones maestras

Las ecuaciones maestras son originalmente, de evolución de una distribución de variable discreta n . A partir de la ecuación de propagación

$$P(n, t) = \sum_{n'} P(n', 0) w(n', 0; n, t) \quad (14.90)$$

calculamos su derivada temporal

$$\frac{\partial P(n, t)}{\partial t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[\sum_{n'} P(n', t) w(n', t; n, t + \Delta t) - P(n, t) \right] \quad (14.91)$$

y utilizando la normalización sobre estados finales en la forma

$$\sum_{n'} w(n, t; n', t + \Delta t) = 1 \quad (14.92)$$

expresamos

$$\frac{\partial P(n, t)}{\partial t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[\sum_{n'} P(n', 0) w(n', t; n, t + \Delta t) - P(n, t) w(n, t; n', t + \Delta t) \right] \quad (14.93)$$

Definiendo la **probabilidad de transición por unidad de tiempo**

$$W_{n'n}(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{w(n', t; n, t + \Delta t)}{\Delta t} \quad (14.94)$$

se obtiene la **ecuación maestra** –también llamada ecuación maestra de Pauli–

$$\frac{\partial P(n, t)}{\partial t} = \sum_{n'} [W_{n'n} P(n', t) - W_{nn'} P(n, t)] \quad (14.95)$$

que es una ecuación de balance $G - P$; balancea las transiciones que pueblan y despueblan el estado caracterizado por n .

Esta construcción generaliza el razonamiento sencillo para una cadena unidimensional con transiciones entre primeros vecinos, en la que el sitio n se puede "poblar desde arriba" o "despoblar hacia abajo" con probabilidad w_+ , y "poblar desde abajo/despoblar hacia arriba" con probabilidad w_- . En este caso nos preguntamos por la probabilidad de observar el estado n en el tiempo $t + \Delta t = (j + 1) \tau_r$, y la componemos fácilmente como

$$P(n, j + 1) = w_+ P(n + 1, j) + w_- P(n - 1, j) \quad (14.96)$$

de modo que a partir de la diferencia $P(n, j + 1) - P(n, j)$ obtenemos la evolución temporal

$$\frac{\partial P(n, t)}{\partial t} = W_+ [P(n + 1, t) - P(n, t)] - W_- [P(n - 1, t) - P(n, t)] \quad (14.97)$$

Si $n = x/a$ indica la posición en una red unidimensional, podemos expandir

$$P(n \pm 1, t) \equiv P(x \pm a, t) \sim P(x, t) \pm a \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + \frac{a^2}{2} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} + \dots \quad (14.98)$$

de modo que la ecuación maestra es equivalente a la ecuación de Kramers en el límite de alta fricción,

$$\frac{\partial P}{\partial t} \sim a (W_+ - W_-) \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + \frac{a^2}{2} (W_+ + W_-) \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \quad (14.99)$$

Esta construcción nos permite darle otra lectura a la disipación y a la difusión, ya que la diferencia de probabilidades (por unidad de tiempo) hacia arriba (excitación) y hacia abajo (desexcitación) describe la fuerza externa relativa al coeficiente de fricción, mientras que la suma de esas probabilidades mide la difusión, asociada al "desparramo" de la probabilidad de ocupación hacia sus vecinos.

La ecuación maestra tiene una solución de equilibrio $P_0(n)$: la derivada temporal se anula si –condición suficiente pero no necesaria–

$$W_{n'n} P_0(n') = W_{nn'} P_0(n) \quad (14.100)$$

llamada condición de **balance detallado**. Si el equilibrio es canónico, esto es

$$\frac{W_{nn'}}{W_{n'n}} = e^{-\beta(E'_n - E_n)} \quad (14.101)$$

Si $E_n > E'_n$, la transición desde n hasta n' es de decaimiento o emisión, y la inversa es de excitación o absorción. Para alcanzar el equilibrio con balance detallado, debe cumplirse entonces

$$W_{\text{absorción}} < W_{\text{emisión}} \quad (14.102)$$

Se puede demostrar que la condición de balance detallado es también necesaria. Esto se debe a que hay un teorema H para la ecuación maestra. Si $f(x)$ es una función **convexa**, esto es, con derivada segunda positiva en todo el dominio, una expansión de Taylor en cualquier punto x_0 , $f(x) \sim f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2} f''(x_0)(x - x_0)^2$, entonces

$$f(x) - f(x_0) \geq f'(x_0)(x - x_0) \quad (14.103)$$

Sea

$$H = \sum_n P_0(n) f\left(\frac{P(n)}{P_0(n)}\right) \quad (14.104)$$

con $f(x)$ cualquier función convexa. La variación temporal cumple

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \sum_{nn'} f'(x_n) [W_{n'n} P(n') - W_{nn'} P(n)] \\ &= \sum_{nn'} f'(x_n) W_{n'n} P_0(n') (x_n - x_{n'}) \\ &\leq \sum_{nn'} W_{n'n} P_0(n') [f(x_n) - f(x_{n'})] \\ &= \sum_{nn'} f(x_n) [W_{n'n} P_0(n') - W_{nn'} P_0(n)] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (14.105)$$

por lo tanto, como la primera línea de esta secuencia contiene una función convexa pero arbitraria, la derivada de H sólo se anulará en el equilibrio si se anula el corchete en la primera línea, o sea, si $P(n)$ en el equilibrio mes la distribución de balance detallado.

XV. INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE LOS FENOMENOS CRÍTICOS

El punto de partida es una revisión de las **transiciones de fase**, notando que

1. Un sistema macroscópico puede existir en varias fases con comportamientos muy diferentes, entendiendo por **fase** a lo que se asocia con una rama de la ecuación de estado, por ej. $PV = NkT$ para gases diluidos y $P = f(V, N, T)$ en el líquido.
2. Los cambios de fase suceden cuando baja la temperatura y/o aumenta la densidad, lo que permite que otras propiedades de la materia, como las interacciones entre moléculas o la indistinguibilidad cuántica, entren en competencia con el movimiento térmico de las partículas. Generalmente hay una **temperatura crítica** a la cual se hace evidente el cambio de comportamiento a nivel macroscópico.

A continuación analizaremos dos ejemplos que servirán para ilustrar los rasgos definatorios de una transición de fase y los distintos tipos, con sus analogías y diferencias.

A. La transición gas-líquido

El espacio termodinámico presión-densidad exhibe un típico **diagrama de fases** que pone de manifiesto:

1. La existencia de dos regiones con características topológicas diferentes, una contiene isothermas continuamente diferenciables, la otra contiene isothermas con puntos angulosos.
2. La existencia de una **separatriz** o **isoterma crítica** para T_c : una curva con un **punto de inflexión** o crítico –en este caso, (n_c, P_c) – que separa el plano termodinámico en dos regiones topológicamente no equivalentes, ya que no pueden transformarse isothermas de un tipo en el otro mediante una transformación continuamente diferenciable.
3. La aparición de un **parámetro de orden** p –en este caso, las diferencias de densidades en los puntos angulosos– que es nulo para temperaturas mayores que la crítica y no nulo para temperaturas menores.
4. Una **divergencia**, pues $\frac{\partial P}{\partial n} = 0$ en la densidad crítica o sobre los segmentos horizontales para $T < T_C$ significa que la compresibilidad térmica $\kappa_T \rightarrow \infty$.

A estas observaciones podemos agregar varios comentarios. Anticipamos que el punto crítico es fundamental en la teoría de transiciones de fases por sus características singulares: es el único punto del plano termodinámico con la propiedad de que cualquier entorno contiene isotermas de los dos tipos. El estudio de la vecindad del punto crítico es una rama de la física en sí misma, cuya vertiente teórica es la teoría de fenómenos críticos. No todas las transiciones de fase tienen punto crítico, como sucede en la transición líquido-sólido.

Otro comentario importante destinado a fijar escalas es que si se enfría o condensa un gas, es posible llegar a compensar la energía térmica con la potencial. La temperatura a la cual esto ocurre determina la crítica, esto es

$$\frac{3}{2} kT \sim V_0 \implies kT_C \sim V_0 \quad (15.1)$$

con V_0 la intensidad característica de las interacciones.

Por otra parte, las transiciones de fase se clasifican según cómo son las derivadas del potencial de Gibbs –que es el de equilibrio a P, T constantes. Pues siendo $G = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2$ para un sistema en el cual las $N = N_1 + N_2$ partículas pueden migrar entre la fase 1 y la 2, la condición de equilibrio $dG = 0$ con $dN_1 = -dN_2$ conduce a la igualdad de potenciales químicos, que son funciones de presión y temperatura; luego, $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$ es la ecuación para la **curva de coexistencia** $P(T)$.

La clasificación de las transiciones de fase surge de considerar que la igualdad de potenciales químicos en coexistencia debe valer **a todo orden de diferenciación** de los mismos. La diferencial primera, $d\mu_1 = d\mu_2$ da

$$-\frac{S_1}{N_1} dT + \frac{V_1}{N_1} dP = -\frac{S_2}{N_2} dT + \frac{V_2}{N_2} dP \quad (15.2)$$

de modo que si las entropías específicas s_i y los volúmenes específicos v_i –o las densidades n_i – son diferentes, la transición de fase es de **primer orden** y vale la ecuación de Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \equiv \frac{L}{T \Delta v} \quad (15.3)$$

donde $L = T \Delta s$ es el **calor latente de cambio de fase**.

Si las entropías y densidades específicas son iguales, la relación (15.2) se cumple trivialmente y no aporta nueva información. Si se toma diferenciales de orden superior hasta que aparece la primera no trivial, ése es el orden de la transición. Por ejemplo, a segundo orden

$$d^2 \mu = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \Big|_T d^2 P + \frac{\partial \mu}{\partial P} \Big|_T \frac{\partial \mu}{\partial T} \Big|_P dP dT + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \Big|_P d^2 T$$

$$= \frac{1}{2} \frac{\partial v}{\partial P} - v s dP dT - \frac{1}{2} \frac{\partial s}{\partial T} \quad (15.4)$$

de modo que esta transición ocurre cuando hay un salto en el calor específico y en la compresibilidad. Las transiciones de fase de orden superior al primero están asociadas a un **cambio de simetría** que refleja el reacomodamiento interno del sistema.

La **teoría clásica** de la transición gas-líquido es la de van der Waals: fue su tesis doctoral aprobada en 1973 a los 28 años. Podemos simplificar sus muy elaborados argumentos recurriendo a la expansión del virial a segundo orden

$$P = nkT [1 + B_2(T) n] \quad (15.5)$$

y leyéndola de dos maneras:

- Si $B_2 < 0$, como

$$(P + an^2) V = nkT \quad (15.6)$$

- Si $B_2 > 0$, como

$$P \frac{V}{1 + B_2 n} \sim PV (1 - B_2 n) = NkT \quad (15.7)$$

Reuniendo todas las posibilidades, se propone

$$(P + an^2) (1 - bn) = nkT \quad (15.8)$$

donde a, b son parámetros característicos del gas que dependen de la interacción, respectivamente asociados a las componentes atractiva y repulsiva. La ecuación (15.8) es una cúbica

$$abn^3 - an^2 + n(kT + bP) - P = 0 \quad (15.9)$$

tal que, si se fija la presión y la temperatura, tiene una o tres raíces reales. Si las tres raíces reales coinciden, (15.9) es $(n - n_c)^3 = 0$, de modo que expandiendo el binomio y comparando término a término obtenemos los parámetros del punto crítico

$$n_c = \frac{1}{3b}; \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad kT_c = \frac{8a}{27b} \quad (15.10)$$

Los parámetros críticos proporcionan un **escaleo universal**: la ecuación (15.8) se hace independiente del sistema particular. Pues, introduciendo variables sin dimensiones $\tilde{n} = \frac{n}{n_c}$, $\tilde{P} = \frac{P}{P_c}$ y $\tilde{T} = \frac{T}{T_c}$, la ecuación de van der Waals toma la forma

$$(\tilde{P} + 3\tilde{n}^2) (3 - \tilde{n}) = 8\tilde{n}\tilde{T} \quad (15.11)$$

que es la **Ley de estados correspondientes**. Esta ley se cumple sorprendentemente bien para una gran cantidad de gases diferentes, validando de esta manera las hipótesis simplificadoras de van der Waals. Una de las ventajas de contar con ecuaciones universales es que éstas facilitan el estudio del punto crítico, pues en él las variables sin dimensiones valen 1, de modo que el entorno del punto crítico se caracteriza por corrimientos ($\nu = \tilde{n} - 1$, $\pi = \tilde{n} - 1$ y $\theta = \tilde{T} - 1$). Introduciendo estas definiciones en (15.11), a orden más bajo en las potencias de los desplazamientos se obtiene

$$\pi(2 - \nu) \sim 3\nu^3 + 8\theta(1 + \nu) \quad (15.12)$$

que, sobre la isoterma crítica $\theta = 0$ y para $\nu \ll 1$, es

$$\pi \sim \nu^3 \quad (15.13)$$

Ésta es la forma local de la isoterma crítica.

Si se calcula además la compresibilidad, el calor específico y el parámetro de orden a partir de (15.8), se obtiene las dependencias

$$\kappa_T \sim \frac{1}{\theta}; \quad C_v \sim \theta; \quad p = 0 \quad \text{si } \theta > 0 \quad (15.14)$$

$$\kappa_T \sim \frac{1}{|\theta|}; \quad C_v \sim |\theta|; \quad p \sim |\theta|^{1/2} \quad \text{si } \theta < 0 \quad (15.15)$$

Aquí tenemos el primer muestreo de **exponentes críticos** $\alpha, \alpha', \beta, \gamma, \gamma', \delta$ que se definen como

- Exponentes del calor específico: $C_v \sim \theta^\alpha$ si $\theta > 0$ y $C_v \sim |\theta|^{\alpha'}$ si $\theta < 0$.
- Del parámetro de orden o de la curva de coexistencia: $p \sim |\theta|^\beta$ si $\theta < 0$.
- De la compresibilidad, $\kappa_T \sim \theta^{-\gamma}$ si $\theta > 0$ y $\kappa_T \sim |\theta|^{-\gamma'}$ si $\theta < 0$.
- De la isoterma crítica, $\pi \sim \nu^\delta$.

Para la transición gas-líquido en la teoría clásica de van der Waals, estos exponentes valen $\alpha = \alpha' = \gamma = \gamma' = 1$, $\beta = 1/2$ y $\delta = 3$.

B. La transición del paramagnetismo al ferromagnetismo

Experimentalmente se observa que si se expone un material paramagnético isotrópico –para nuestros fines, simplemente un gas de spines no interactuantes– a un campo \mathbf{B} externo, aparece un momento magnético \mathbf{M} paralelo al campo. En función de la magnetización $m = \frac{M}{V}$ en la dirección del campo, as isothermas (B, m) son curvas impares y suaves mientras la temperatura se mantiene por encima de cierta T_c , a partir de la cual, las isothermas presentan magnetización finita a campo externo nulo, con puntos angulosos cuando la isoterma comienza a remontar. En este caso hay un parámetro de orden $p = m(B = 0)$ para $T < T_c$. Podemos verificar que el diagrama de fases (B, m) tiene las mismas características que el diagrama (P, T) de los gases, **salvo** en lo relativo a una región de coexistencia descrita por una ecuación de Clapeyron, que para este caso debería dar una variación $\frac{dB_{\text{coexistencia}}}{dT} \neq 0$. No aparece una región de coexistencia ya que esa derivada es idénticamente nula. Además, como en la región del cambio de fase es $\frac{\partial B}{\partial m} = 0$, diverge la susceptibilidad magnética $\chi = \frac{\partial m}{\partial B}$.

La teorá clásica que describe esta transición es la de **campo medio de Weiss**. Su filosofía es similar a la de van der Waals; si en el caso del gas, se introduce fenomenológicamente los efectos de interacción corrigiendo la ecuación de estado de los gases ideales, en el caso del material paramagnético la referencia ideal es la ecuación de estado de Brillouin, que describe la magnetización de un gas de spines en presencia de un campo B como

$$m = n g \mu_B S B_S(x) \equiv m_0 B_s(x) \quad (15.16)$$

donde g es el factor giromagnético característico del material, μ_B el magnetón de Bohr, S el valor del spin y $B_S(x)$ es la **función de Brillouin**

$$B_S(x) = \left(1 + \frac{1}{2S}\right) \coth\left(s + \frac{1}{2}\right) x - \frac{1}{2s} \coth \frac{x}{2} \quad (15.17)$$

con $x = \frac{g\mu_B B}{kT}$ la energía magnética en unidades de la térmica.

La función de Brillouin tiene los siguientes límites

- Para campos fuertes o bajas temperaturas, $x \gg 1$, $B_s \rightarrow 1$. La magnetización tiende al valor máximo $m_0 = n g \mu_B S$.
- Para campos débiles o altas temperaturas, el desarrollo de las cotangentes hiperbólicas da $\coth u \sim \frac{1}{u} + \frac{u}{3}$; el reemplazo de las expresiones correspondientes en (15.17) da, en

este límite, una dependencia lineal

$$B_S(x) \sim \frac{S+1}{3} x \quad (15.18)$$

y la magnetización se comporta como $m \sim m_0 \frac{S+1}{3} x$ que con las sustituciones correspondientes vale

$$m \sim n \frac{(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3kT} B \quad (15.19)$$

Por lo tanto en este límite la susceptibilidad sigue la **ley de Curie** $\chi \sim \frac{C}{T}$, con la constante de Curie

$$C = n \frac{(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k} \quad (15.20)$$

La idea de Weiss se puede resumir como sigue, explotando la analogía con el caso del gas. Así como para introducir de manera fenomenológica las interacciones del gas que cambian la presión ideal, reemplazamos P_0 por $P + a n^2$, ahora diremos que el campo que experimentan los spines es el externo corregido por interacciones, y reemplazaremos B por $B + \lambda m$, donde λm da cuenta del campo interno debido a las fuerzas entre spines. Entonces proponemos la EdE

$$m = m_0 B_s \left[\frac{g\mu_B}{kT} (B + \lambda m) \right] \quad (15.21)$$

y si apagamos el campo externo nos queda

$$m \equiv f(m) = m_0 B_s \left(\frac{\lambda g\mu_B}{kT} m \right) \quad (15.22)$$

Una mirada gráfica inmediatamente nos indica que si la temperatura es suficientemente alta, estamos en el régimen de la ley de Curie y la pendiente al origen de B_s será pequeña, de modo que la solución de (15.22) es la trivial, $m = 0$. Pero si la temperatura baja como para que esa pendiente supere el valor unidad, hay una solución no trivial $m \neq 0$. Por lo tanto la temperatura crítica corresponde a $f'(m) = 1$, esto es

$$1 = m_0 \frac{S+1}{3} \frac{g\mu_B}{kT_c} \quad (15.23)$$

que es simplemente $kT_c = \lambda C$.

El caso particular de spin 1/2 nos puede poner sobre la pista de los exponentes críticos. La función de Brillouin se escribe fácilmente como

$$\begin{aligned} B_{1/2}(x) &= 2 \frac{\cosh x}{\sinh x} - \frac{\cosh \frac{x}{2}}{\sinh \frac{x}{2}} \\ &= 2 \frac{\cosh^2 \frac{x}{2} + \sinh^2 \frac{x}{2}}{2 \cosh \frac{x}{2} \sinh \frac{x}{2}} - \frac{\cosh \frac{x}{2}}{\sinh \frac{x}{2}} \end{aligned} \quad (15.24)$$

que es

$$m = m_0 \tanh \frac{g\mu_B B}{kT} \quad (15.25)$$

Con el reemplazo $B \rightarrow B + \lambda m$ y con variables sin dimensiones $\tilde{m} = \frac{m}{m_0}$ y $\tilde{B} = \frac{B}{\lambda m_0}$ y $\tilde{T} = \frac{T}{T_c}$, siendo ahora $m_0 = n \frac{g\mu_B}{2}$, la EdE es universal y tiene la forma

$$\tilde{m} = \tanh \frac{\tilde{B} + \tilde{m}}{\tilde{T}} \quad (15.26)$$

Expandiendo la tangente hiperbólica cerca del punto crítico $(m_c, B_c) = (0, 0)$, se tiene

$$\tilde{m} \sim \frac{\tilde{B} + \tilde{m}}{\tilde{T}} - \frac{1}{3} \left(\frac{\tilde{B} + \tilde{m}}{\tilde{T}} \right)^3 \quad (15.27)$$

que, sobre la isoterma crítica $\tilde{T} = 1$ es $\tilde{B} \sim \tilde{m}^3$

Para la transición del paramagnetismo al ferromagnetismo se obtiene los mismos exponentes críticos que para la transición gas-líquido. En este sentido, las teorías clásicas son isomorfas porque describen el entorno del punto crítico de la misma manera. A pesar de que ninguna de ellas es muy realista –en particular, la teoría de Weiss ignora por completo la estructura cristalina de los sólidos y supone al sistema homogéneo– expresan correctamente los aspectos cualitativos del fenómeno crítico, y también sorprendentemente, los valores experimentales de los mismos están dentro de los órdenes de magnitud de los clásicos.

Otros ejemplos de transiciones de fase con sus parametros de orden aparecen en la Tabla V.

C. Sistemas modelo

Hay una amplia y rica gama de modelos inicialmente orientados al ferromagnetismo. que en décadas sucesivas resultaron sumamente útiles en varias subáreas de la física de muchos cuerpos. El sistema modelo es una red D -dimensional de spines d -dimensionales que pueden interactuar, como lo describe el Hamiltoniano

$$H = -\mu \mathbf{B} \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i - \sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (15.28)$$

extensamente estudiado en los últimos 70 años. La riqueza de estos modelos reside en la posibilidad de elegir y combinar las dimensiones, las simetrías de la red, y la forma y magnitud de la interacción. El caso más realista es el **modelo de Heisenberg** que tiene

TRANSICIÓN	PARÁMETRO DE ORDEN
λ del ^4He	Fase de la función de onda de los átomos o densidad superfluida
Condensación de Bose	Ocupación del estado fundamental o fracción condensada
Normal–superconductor en metales, aleaciones y cerámicos o normal–superfluida en ^3He y núcleos	Función de onda de pares correlacionados o brecha en el espectro de excitaciones
Mezclas binarias de fluidos o soluciones	Concentración de la componente segregada
Aleaciones binarias	Densidad de un componente
Ferroelectricidad	Polarización eléctrica
Antiferromagnetismo	Valor absoluto de la magnetización o bien m^2

TABLE V:

$d = D = 3$, pero sólo se puede resolver numéricamente, aun para simetrías e interacciones sencillas. Por contraste, las redes con $d = D = 1$ tienen solución analítica en la mayoría de los casos, pero son triviales, ya que no alojan una fase paramagnética.

Los **modelos de Ising** constituyen una familia especial, caracterizada por spines unidimensionales con dos proyecciones ($S_i = \pm$) y que sólo interactúan entre primeros vecinos. La variedad surge de combinar la dimensionalidad D , la simetría de la red que establece el número γ de primeros vecinos, y los valores de J_{ij} . Ising mostró en 1925 que la red unidimensional presenta solución exacta, pero no presenta transición al ferromagnetismo. Onsager encontró una solución exacta para $D = 2$ en 1944; éste fue el primer modelo resuelto exactamente que predice todas las propiedades de la transición. Además, permite aproximaciones de sofisticación creciente que ayudan a comprender diversos rasgos de la transición. Finalmente, en dimensión $D = 3$, el modelo pertenece a la categoría de los de Heisenberg, que sólo admiten soluciones numéricas. En general, estos modelos predicen exponentes críticos muy diferentes de los de la teoría clásica de Weiss, por eso son muy solicitados a la hora de describir adecuadamente observaciones experimentales.

La aplicación no magnética más popular es el **modelo de gas reticular**. En este caso los nodos de la red pueden estar o no ocupados por moléculas; los spines asociados a los nodos toman valores $S_i = 0, 1$ y representan la ocupación del sitio.

El tratamiento del modelo de Ising genérico es una aplicación directa del formalismo de la Mecánica Estadística: se procura establecer las configuraciones de spines y sus correspondientes energías $E(\{S_i\})$ para calcular la función de partición canónica y cubrir el recorrido hasta la detección de una nueva fase y la obtención de la susceptibilidad. Para simplificar se supone que la interacción entre primeros vecinos es constante (J); los pares de vecinos pueden ser de tipo $(++)$, $(+-)$ y $(--)$, con cantidades respectivas N_{++} , N_{+-} y N_{--} , de modo que la energía de una configuración, en base al Hamiltoniano (15.28) se puede escribir como

$$E(\{S_i\}) \equiv E(N_+, N_-, N_{++}, N_{+-}, N_{--}) = -\mu B (N_+ - N_-) - J(N_{++} + N_{--} - N_{+-}) \quad (15.29)$$

Estos cinco números no son independientes; por una parte, tenemos la relación de número $N = N_+ + N_-$, y por la otra, podemos efectuar el siguiente conteo de pares.

Si seleccionamos los spines $+$ y desde cada uno de ellos trazamos sus uniones a los vecinos $+$, establecemos la relación

$$\gamma N_+ = 2N_{++} + N_{+-} \quad (15.30)$$

y análogamente si seleccionamos los spines $-$ con sus uniones a los vecinos $-$,

$$\gamma N_- = 2N_{--} + N_{+-} \quad (15.31)$$

De modo que sólo hay dos números independientes. Si los elegimos como N_+ y N_{++} , encontramos que la energía de una configuración se puede expresar como

$$E(N_+, N_{++}) = N \left(\mu B - \frac{\gamma J}{2} \right) - 2 N_+ (\mu B - \gamma J) - 4 J N_{++} \quad (15.32)$$

y la función de partición exacta del modelo será

$$Z_C(N, T) = \sum_{N_+=0}^N \sum_{N_{++}=0}^{\gamma N/2} g(N_+, N_{++}) e^{-\beta E(N_+, N_{++})} \quad (15.33)$$

lo que nos remite al cálculo de la degeneración $g(N_+, N_{++})$ del arreglo de spines.

En este capítulo no apuntaremos a la resolución exacta en $D = 1, 2$; nos concentraremos en dos aproximaciones de complejidad creciente y en sus alcances. Antes de continuar en esta dirección, resulta útil introducir dos cantidades conocidas como **parámetros de orden de largo y de corto alcance**, definidos de la siguiente manera:

1. Se reconoce que el paramagnetismo es un efecto de **largo alcance**, ya que los spines interactúan con el campo sea cual sea su ubicación en la red. El parámetro indicativo es la **polarización** L ,

$$L = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \equiv \frac{m}{m_0} \quad (15.34)$$

o fracción de spines alineados con el campo. Está en el intervalo $[0, 1]$ y las fracciones de población paralela y antiparalela al campo son

$$\frac{N_{\pm}}{N} = \frac{1 \pm L}{2} \quad (15.35)$$

2. Se reconoce que el ferromagnetismo es un efecto de **corto alcance** debido a las interacciones entre primeros vecinos. Se mide por un parámetro σ definido a partir de

$$\frac{N_{++}}{\frac{1}{2} \gamma N} = \frac{1 + \sigma}{2} \quad (15.36)$$

En términos de estos parámetros, la energía (15.32) de una configuración se puede expresar como

$$E(L, \sigma) = N \left[-\mu B L + \gamma J \left(L - \sigma - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (15.37)$$

Con estos ingredientes pasamos a examinar las aproximaciones.

1. Aproximación de Braggs-Williams o de campo medio

La clave de esta aproximación es "esclavizar" el corto rango al largo rango. Para ello se interpreta que la probabilidad $P_2(+, +)$ de encontrar un par de vecinos interactuantes es la de un sistema descorrelacionado, $[P(+)]^2$, esto es

$$\frac{N_{++}}{\frac{1}{2} \gamma N} = \left(\frac{N_+}{N} \right)^2 \quad (15.38)$$

que vincula a los parámetros de orden en la forma

$$\sigma = \frac{L^2}{2} + L - \frac{1}{2} \quad (15.39)$$

Por lo tanto la energía $E(L, \sigma)$ se convierte en $E^{BW}(L)$ cuya forma es

$$E^{BW}(L) = N \left[-\mu B L - \frac{\gamma J}{2} L^2 \right] \quad (15.40)$$

y, muy importante para progresar en el cálculo de las propiedades termodinámicas, es el hecho de que la degeneración es simplemente la que corresponde a producir la polarización, que equivale a seleccionar N_+ spines de entre los N ,

$$g(N_+, N_{++}) = \binom{N}{N_+} \quad (15.41)$$

De todas maneras, la función de partición no resulta sumable exactamente. El recurso para aproximarla es el habitual en Mecánica Estadística, ya que si el sistema es macroscópico, el sumando presenta un pico angosto centrado en un valor \bar{L} que se obtiene a partir de proponer

$$Z_C(N, T) \sim \binom{N}{N_+} e^{-\beta E^{BW}(\bar{L})} \quad (15.42)$$

$$\begin{aligned} \psi &\sim N \ln N - \bar{N}_+ \ln \bar{N}_+ - (N - \bar{N}_+) \ln(N - \bar{N}_+) - \beta E^{BW}(\bar{L}) \quad (15.43) \\ &= N \left[\ln N - \frac{1 + \bar{L}}{2} \ln N \frac{1 + \bar{L}}{2} - \frac{1 - \bar{L}}{2} \ln N \frac{1 - \bar{L}}{2} \right] + \beta \mu B \bar{L} + \frac{\beta \gamma J}{2} \bar{L}^2 \end{aligned}$$

El valor de la polarización en el máximo corresponde al máximo de la función de Massieu, luego

$$\left. \frac{\partial \psi}{\partial \bar{L}} \right|_{\bar{L}} = -\frac{1}{2} \ln \frac{1 + \bar{L}}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1 - \bar{L}}{2} + \beta \mu B + \beta \gamma J \bar{L} \quad (15.44)$$

de donde

$$\ln \frac{1 + \bar{L}}{1 - \bar{L}} = 2\beta(\mu B + \gamma J \bar{L}) \quad (15.45)$$

cuya solución es

$$\bar{L} \equiv \frac{m}{m_0} = \tanh \beta(\mu B + \gamma J \bar{L}) \quad (15.46)$$

Esto no es otra cosa que el modelo de Weiss para spin 1/2; sencillamente, cuando $B = 0$ la relación $\bar{L} = \tanh \beta \gamma J \bar{L}$ tiene solución no trivial si y sólo si $\beta \gamma J \geq 1$, como surge de comparar la pendiente al origen de la tangente hiperbólica con la bisectriz del primer cuadrante. Entonces la temperatura crítica es $T_c = \frac{\gamma J}{k}$, consistente con lo obtenido en el modelo de Weiss para spin 1/2 con $\lambda = \gamma J$. La obvia pregunta es por qué sucede esto; la clave aparece en la hipótesis de esclavización del corto alcance al largo. Pues la probabilidad $P_2(+, +) = \frac{N_{++}}{\gamma N/2}$ es la de encontrar un par ++ de **primeros vecinos**, en tanto que $[P(+)]^2$ es la de encontrar un par ++ en un sistema de spines descorrelacionados y **a cualquier distancia**. Al igualar estas dos probabilidades se ha introducido una hipótesis de campo medio: lo cercano es igual a lo lejano. De esa manera se ha perdido el rasgo distintivo de los sistemas modelo, que es la distinción entre el largo y el corto alcance,

asociados respectivamente con el campo externo y con la interacción. La aproximación de Braggs–Williams, es, por lo tanto, el modelo de Weiss presentado de otra manera.

También es un ejercicio relativamente sencillo calcular el calor específico en el marco de esta aproximación. Para $B = 0$, la energía interna por spin es

$$\frac{U}{N} = -\frac{\gamma J}{2} \bar{L}^2 \quad (15.47)$$

luego

$$C = -\gamma J \bar{L} \frac{\partial \bar{L}}{\partial T} \equiv \gamma J \bar{L} k \beta^2 \frac{\partial \bar{L}}{\partial \beta} \quad (15.48)$$

donde

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{L}}{\partial \beta} &= \frac{1}{\cosh^2 \beta \gamma J \bar{L}} \left(\gamma J \bar{L} + \beta \gamma J \frac{\partial \bar{L}}{\partial \beta} \right) \\ &= \frac{\gamma J \bar{L}}{\cosh^2 \beta \gamma J \bar{L} - \beta \gamma J} \end{aligned} \quad (15.49)$$

Finalmente. el calor específico es

$$C^{(BW)} = k \frac{(\gamma J \bar{L})^2}{\cosh^2 \beta \gamma J \bar{L} - \beta \gamma J} \quad (15.50)$$

que cumple

- Cuando $T \rightarrow 0$, C tiende a 0 como

$$C \sim k (\gamma J \bar{L})^2 e^{-2\beta \gamma J \bar{L}} \quad (15.51)$$

- Cuando $T \rightarrow T_c$ desde $T < T_c$, el calor específico se aproxima al valor

$$C(T_c^-) = k \frac{\bar{L}^2}{\cosh \bar{L}^2 - 1} \sim 2k \quad (15.52)$$

- Si $T > T_c$, $C = 0$

Vemos que el modelo de Ising en la aproximación BW predice un salto en el calor específico a través de la transición –por lo tanto, la misma es de segundo orden.

Esta visión procura incorporar el corto rango en forma explícita, acudiendo a la estadística y profundizando en una descripción probabilística de las configuraciones de spines. Para ello, se piensa que cada subred, integrada por un spin s y sus primeros vecinos, se comporta como un sistema macroscópico inmerso en el baño térmico proporcionado por el resto de la red; los vínculos corresponden al conjunto gran canónico, ya que si bien no hay intercambio de partículas a través de la frontera de la celda, porque los spines están anclados en los nodos de la red, puede haber intercambio de spines en sentido figurado, ya que la interacción puede darlos vuelta, modificando las cantidades de spines $+$ y $-$. La subred está caracterizada por la simetría y por el número γ de primeros vecinos.

Hemos observado que la debilidad de la aproximación BW reside en haber ignorado la estructura de vecindad y el concepto de corto alcance al esclavizar la probabilidad de pares a la de los spines individuales, Esto viola los vínculos de contaje (15.30) y (15.31), ya que al dividir por N , éstos se transforman en las relaciones probabilísticas

$$P(+)=P(+,+)+P(+,-) \tag{15.53}$$

$$P(-)=P(+,-)+P(-,-) \tag{15.54}$$

que no son otra cosa que las relaciones de marginalidad para las probabilidades de un spin a partir de las probabilidades de los pares. La aproximación BP restablece estas relaciones a partir de un concepto fundamental, que es la probabilidad $P(s,n)$ de que n de los vecinos del spin s sean $+$; las alternativas son

- $P(+,n)$ es la probabilidad de tener n pares $++$, igual a la de tener $\gamma - n$ pares $+-$;
- $P(-,n)$ es la probabilidad de tener n pares $-+$, igual a la de tener $\gamma - n$ pares $--$.

La energía de esa subred en ausencia de campo será $E(s,n)$. Por lo tanto, la ecuación (15.29) da

$$\begin{aligned} E(+,n) &= -J(N_{++} - N_{+-}) \\ &= -J(2n - \gamma) \end{aligned} \tag{15.55}$$

$$\begin{aligned} E(-,n) &= -J(-N_{-+} + N_{--}) \\ &= -J(\gamma - 2n) \end{aligned} \tag{15.56}$$

Estas relaciones se resumen en

$$E(s, n) = -J s (2n - \gamma) \quad (15.57)$$

y la aproximación avanza proponiendo una forma analítica para $P(s, n)$ en equilibrio gran canónico, de la forma

$$P(s, n) = \frac{1}{Z} \binom{\gamma}{n} e^{-\beta E(s, n)} z^n \quad (15.58)$$

La certeza se expresa mediante la suma

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_{n=0}^{\gamma} [P(+, n) + P(-, n)] \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\gamma} \binom{\gamma}{n} z^n [e^{\beta J n} e^{-\beta J (\gamma-n)} + e^{-\beta J n} e^{\beta J (\gamma-n)}] \\ &= \frac{1}{Z} [(z e^{\beta J} + e^{-\beta J})^{\gamma} + (z e^{-\beta J} + e^{\beta J})^{\gamma}] \end{aligned} \quad (15.59)$$

de modo que la función gran partición es

$$Z = Z_+ + Z_- \quad (15.60)$$

con

$$\begin{aligned} Z_s &= (z e^{s\beta J} + e^{-s\beta J})^{\gamma} \\ &= Z \sum_{n=0}^{\gamma} P(s, n) \end{aligned} \quad (15.61)$$

La última línea nos dice que la fracción Z_s/Z es la probabilidad marginal $P(s)$ de que el spin de la subred sea s ; la aproximación BP consiste en suponer que las probabilidades y valores medios de la subred coinciden con los de toda la red. Claramente, esta aproximación no es válida a menos que la red sea suficientemente macroscópica -lo que no ocurre para un número pequeño de primeros vecinos. Por lo tanto, si consideramos que el promedio en la subred es el promedio en toda la red, obtenemos una cadena importante de relaciones que nos permite expresar el parámetro de largo alcance L en función de (z, T) , ya que

$$\begin{aligned} P(s) &= \frac{N_s}{N} = \frac{1 + s L}{2} \\ &= \frac{Z_s(z, T)}{Z(z, T)} \end{aligned} \quad (15.62)$$

Análogamente: consideramos que en una subred con $s = +$, siendo n/γ la fracción de primeros vecinos $+$, el promedio de esta fracción sobre todos los posibles valores de n debe

coincidir, en el espíritu de la aproximación BP, con el promedio en la red. Así establecemos

$$\begin{aligned}\frac{N_{++}}{\gamma N/2}|_{subred} &= \sum_{n=0}^{\gamma} \frac{n}{\gamma} P(+, n) \\ &\equiv \frac{1 + \sigma}{2}\end{aligned}\tag{15.63}$$

que es una relación para el parámetro de corto alcance en función de (z, T) . Calculando promedios como de costumbre tenemos,

$$\begin{aligned}\frac{1 + \sigma}{2} &= \frac{1}{\gamma} \frac{1}{Z} \left(z \frac{\partial Z_+}{\partial z} \right) \\ &= \frac{1}{Z} Z_+^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} z e^{\beta J}\end{aligned}\tag{15.64}$$

El mismo promedio efectuado en una subred con $s = -$ da

$$\begin{aligned}\frac{N_{+-}}{\gamma N} &= \sum_{n=0}^{\gamma} \frac{n}{\gamma} P(-, n) \\ &= \frac{1}{Z} Z_-^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} z e^{-\beta J}\end{aligned}\tag{15.65}$$

Ahora bien, el vínculo (15.30) es riguroso, independiente de las aproximaciones, y establece un enlace entre las probabilidades trabajando que traducimos en una relación entre fugacidad y temperatura, a saber

$$Z_+ = z e^{\beta J} Z_+^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} + z e^{-\beta J} Z_-^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\tag{15.66}$$

Esto es

$$\left(z e^{\beta J} + e^{-\beta J} \right)^\gamma = z e^{\beta J} \left(z e^{\beta J} + e^{-\beta J} \right)^{\gamma-1} + z e^{-\beta J} \left(z e^{-\beta J} + e^{\beta J} \right)^{\gamma-1}\tag{15.67}$$

y un sencillo cociente nos lleva a

$$z = \left(\frac{z e^{\beta J} + e^{-\beta J}}{z e^{-\beta J} + e^{\beta J}} \right)^{\gamma-1}\tag{15.68}$$

hemos llegado a una ecuación implícita $z = f(z, T)$ cuya solución $z_0(T)$ nos permitirá calcular ambos parámetros de orden, L y σ , vinculados únicamente por clausuras probabilísticas.

La función $f(z, T)$ tiene varias propiedades interesantes:

- $f(0) = e^{-2\beta J} < 1$;
- $f(\infty) = e^{2\beta J} > 1$;

- $f(1/z) = \frac{1}{f(z)}$;
- $f(1) = 1$;
- $f'(z) = (\gamma - 1) [f(z)]^{(\gamma-2)/(\gamma-1)} \frac{e^{2\beta J} - e^{-2\beta J}}{(z e^{\beta J} + e^{-\beta J})^2}$.

Un análisis gráfico muestra que la ecuación (15.68) siempre tiene una solución $z = 1$. Esta solución es trivial, ya que la polarización puede expresarse como

$$L = \frac{Z_+ - Z_-}{Z} \quad (15.69)$$

y es $Z_+(1) = Z_-(1)$. Sin embargo, es importante notar que aún en esta situación trivial de paramagnetismo en ausencia de campo externo, hay correlaciones de corto alcance no nulas, ya que

$$\sigma = 2P(+, +) - 1 \equiv \frac{2z}{\gamma Z} \frac{\partial Z_+}{\partial z} - 1 \quad (15.70)$$

no desaparece para $z = 1$. Para encontrar una solución z_0 no trivial, que produzca una polarización finita, se necesita $f'(1) > 1$; cuando esto sucede, (15.68) presenta dos raíces, z_0 y $1/z_0$. Pero siendo $Z_+(1/z) = Z_-(z)/z^\gamma$, resulta

$$L(z_0) = -L(1/z_0) \quad (15.71)$$

que indica que el sistema de spines puede adquirir magnetización permanente en ausencia de campo externo con ambos signos.

La temperatura de transición corresponde a $f'(1) = 1$, siendo $f'(1) = (\gamma - 1) \tanh \beta J$. Esta relación conduce a

$$\begin{aligned} \beta J &= \frac{1}{2} \ln \frac{\gamma}{\gamma - 2} \\ &= -\frac{1}{2} \ln \left(1 - \frac{2}{\gamma} \right) \\ &\sim \frac{1}{\gamma} + \dots \end{aligned} \quad (15.72)$$

donde el primer término corresponde al punto crítico de la aproximación BW, luego resulta $T_c^{BP} < T_c^{BW}$.

El calor específico se calcula teniendo en cuenta que en ausencia de campo externo la energía de una configuración es

$$E(L, \sigma) = \gamma N J \left(L - \sigma - \frac{1}{2} \right) \quad (15.73)$$

de modo que la energía media por partícula después de la transición es

$$\frac{U}{N} = \gamma J \left[L(z_0) - \sigma(z_0) - \frac{1}{2} \right] \quad (15.74)$$

luego

$$C = \gamma J \left(\frac{\partial L}{\partial T} - \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \quad (15.75)$$

que no se anula para $T > T_c$, dando un salto $C(T_c^-) - C(T_c^+) \neq 0$. La solución rigurosa de Onsager da $\Delta C = 0$ pero $\Delta C' \neq 0$, compatible con datos experimentales para algunos compuestos.

XVI. TEORÍA DE LANDAU DE TRANSICIONES DE FASE

Landau piensa en fenómenos del tipo del ferromagnetismo o la transición de un orden cristalino a otro –más tarde se extendió la idea a transiciones normal–superconductor/superfluido– caracterizados por un parámetro de orden $p \equiv \pm m$ (seudomagnetización). El estado del cuerpo cambia de manera continua, y así lo hacen el potencial termodinámico y sus primeras derivadas, pero la simetría experimenta un salto; por ejemplo, en un cristal, pequeños desplazamientos de los átomos pueden provocar un cambio sustancial en el orden cristalino. En estas transiciones, no hay coexistencia de fases ni calor latente de transición.

El parámetro de orden mide el cambio de simetría; se anula en la fase desordenada de más alta simetría, que por lo general es la de mayor temperatura, y aparece con valor finito en la fase ordenada de menor simetría. Así, p es la propiedad nueva que adquiere el cuerpo. Como la seudomagnetización puede aparecer con ambos signos indistintamente, el potencial termodinámico debe ser una función par de ese parámetro, y se postula

$$\Phi(p, T) = \Phi_0(T) + \frac{1}{2} \Phi_2(T) p^2 + \frac{1}{4} \Phi_4(T) p^4 + O(p^6) \quad (16.1)$$

El equilibrio corresponde a

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = p [\Phi_2(T) + \Phi_4(T) p^2] = 0 \quad (16.2)$$

y siempre tiene una solución tipo paramagnética $p_0 = 0$, pero puede tener soluciones no triviales

$$p_{\pm} = \sqrt{-\frac{\Phi_2(T)}{\Phi_4(T)}} \quad (16.3)$$

si y sólo si $\frac{\Phi_2(T)}{\Phi_4(T)} > 0$. En el punto crítico no trivial, el potencial termodinámico vale

$$\Phi_{\text{nt}}(T) = \Phi_0(T) - \frac{1}{4} \frac{\Phi_2(T)^2}{\Phi_4(T)} \quad (16.4)$$

de modo que si $\Phi_4(T) < 0$, será siempre $\Phi_{\text{nt}}(T) > \Phi_0(T)$ y el punto crítico del equilibrio es el trivial $p_0 = 0$. Por lo tanto para que aparezca un parámetro de orden no trivial debe ser $\Phi_2(T) < 0$ a partir de cierta temperatura crítica. Si hay una transición, estará caracterizada por

$$\Phi_2(T) < 0 \quad T > T_c$$

$$\begin{aligned}
&= 0 \quad T = T_c \\
&< 0 \quad T < T_c
\end{aligned}
\tag{16.5}$$

Entonces, en el entorno del punto crítico será

$$\Phi_2(T) \sim a(T - T_c) \tag{16.6}$$

con $a > 0$ para $T < T_c$; despreciando la variación de Φ_4 con la temperatura, es decir, fijando $\Phi_4(T) \equiv \Phi_4(T_c)$ el parámetro de orden no trivial es

$$p(T_c^-) \sim \sqrt{|T - T_c|} \sim |\theta|^{1/2} \tag{16.7}$$

Luego la teoría de Landau predice un valor del exponente crítico $\beta = 1/2$.

Además, si tuvo lugar la transición, el potencial termodinámico queda como

$$\Phi(T) = \Phi_0(T) - \frac{1}{4} \frac{a^2 (T - T_c)^2}{\Phi_4(T_c)} \tag{16.8}$$

y podemos obtener la entropía y el calor específico mediante

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_0(T) + \frac{1}{2} \frac{a^2 (T - T_c)}{\Phi_4(T_c)} \tag{16.9}$$

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = C_0(T) + T \frac{1}{2} \frac{a^2}{\Phi_4(T_c)} \tag{16.10}$$

que contiene un salto

$$C(T_c^-) - C(T_c^+) = \frac{a^2 T_c}{2 \Phi_4(T_c)} > 0 \tag{16.11}$$

La teoría de Landau –o de Ginzburg–Landau– es de campo medio; no describe correctamente todos los rasgos de las transiciones continuas, pero da un punto de partida. En particular, el potencial termodinámico no tiene por qué ser una función analítica cerca del punto crítico, pero si ese potencial es una función $\Phi(p, T)$ con p como variable de estado, la fuerza termodinámica conjugada es

$$h = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial p} \right|_T \tag{16.12}$$

que generaliza al campo magnético en una transición ferromagnética. La propuesta de Landau da, en el entorno del punto crítico

$$h \sim p (b\theta + cp^2) \tag{16.13}$$

con b, c obtenidos a partir de Φ'_2 y Φ_4 en T_c . Siempre dentro del esquema de Landau, se puede expresar esto en la forma

$$h \sim p \left(\theta + c p^{1/\beta} \right) \quad (16.14)$$

Pero notamos que los puntos críticos trivial y no triviales son los mismos si se escribe

$$h \sim p \left(\theta + c p^{1/\beta} \right)^\gamma \quad (16.15)$$

y que en este caso, la función entre paréntesis es **homogénea de grado** γ en θ y $p^{1/\beta}$.

Widom (1967) formuló la celebrada **hipótesis de escala** según la cual, en el entorno del punto crítico la EdE del sistema debe ser de la forma

$$h = p \psi(\theta, p^{1/\beta}) \quad (16.16)$$

con $\psi(x, y)$ homogénea de grado γ , es decir, para todo λ real

$$\psi(\lambda\theta, \lambda p^{1/\beta}) = \lambda^\gamma \psi(\theta, p^{1/\beta}) \quad (16.17)$$

Esto implica que las propiedades termodinámicas de un sistema cerca de su punto crítico están determinadas por la forma de la función ψ y por los valores de β y γ . Sin embargo, el poder de la hipótesis de escala radica en que se puede obtener importantes predicciones del comportamiento observable del sistema **sin especificar la forma de** ψ . Veamos a continuación:

1. Para $h = 0$, el punto crítico no trivial es la solución de $\psi(\theta, p^{1/\beta}) = 0$ si $|\theta| < 0$. Por la homogeneidad de la función, se puede escribir

$$\psi(\theta, p^{1/\beta}) = 0 \equiv \lambda^{-\gamma} \psi(\lambda\theta, \lambda p^{1/\beta}) \quad (16.18)$$

independientemente de la elección del multiplicador no nulo. El miembro derecho de esta relación es una función implícita de dos variables de la que podemos despejar una en función de la otra, por ejemplo

$$\lambda p^{1/\beta} = \phi(\lambda\theta) \quad (16.19)$$

que se resuelve con $p^{1/\beta} = \phi(\theta)$ con la misma función, que debe ser homogénea de primer grado –esto es, lineal– en θ , luego

$$p = a \theta^\beta \quad (16.20)$$

que reproduce el experimento si se adopta para β el valor medido del exponente crítico.

2. El equivalente de la susceptibilidad magnética se obtiene a partir de

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\partial h}{\partial p} \Big|_T \quad (16.21)$$

luego utilizando (16.16),

$$\frac{1}{\chi} = \psi(\theta, p^{1/\beta}) + p \frac{\partial \psi}{\partial p} \Big|_T \quad (16.22)$$

y tenemos los casos

- Para $\theta < 0$, el punto crítico es $p_0 = 0$, entonces

$$\frac{1}{\chi} = \psi(\theta, 0) \equiv \lambda^{-\gamma} \psi(\lambda\theta, 0) \quad (16.23)$$

y si se elige $\lambda = \frac{1}{\theta}$, resulta

$$\frac{1}{\chi} = \theta^\gamma \psi(1, 0) \quad (16.24)$$

Como el factor es un número, resulta $\chi \sim \theta^{-\gamma}$, que reproduce el experimento si se elige el valor de γ como el del exponente crítico medido.

- Para $\theta < 0$, el parámetro de orden es no trivial y tenemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{\chi} &= \psi(\theta, p^{1/\beta}) + p \frac{\partial \psi(\theta, p^{1/\beta})}{\partial p} \Big|_T \\ &= \psi(\theta, p^{1/\beta}) + p \left(\frac{1}{\beta} p^{1/\beta-1} \right) \frac{\partial \psi(\theta, p^{1/\beta})}{\partial p^{1/\beta}} \Big|_T \\ &= \lambda^{-\gamma} \left[\psi(\lambda\theta, \lambda p^{1/\beta}) + \left(\frac{p^{1/\beta}}{\beta} \right) \frac{\partial \psi(\lambda\theta, \lambda p^{1/\beta})}{\partial p^{1/\beta}} \Big|_T \right] \end{aligned} \quad (16.25)$$

Para hacer aparecer números se utiliza la expresión (16.20) y se cambia la variable de derivación, con lo cual la anterior es

$$\frac{1}{\chi} = \lambda^{-\gamma} \left[\psi(\lambda\theta, \lambda\theta) + \left(\frac{\theta}{\beta} \right) \frac{\partial \psi(\lambda\theta, u)}{\partial u} \Big|_T \right] \quad (16.26)$$

A continuación se elige $\lambda = -\frac{1}{\theta}$, y vemos que todo el corchete se convierte en un número, por lo tanto

$$\frac{1}{\chi} \sim (-\theta)^\gamma \quad (16.27)$$

que es el exponente crítico $\gamma' = \gamma$ en este caso. Este paso ilustra una de las limitaciones de la versión simple de la teoría.

- Para $\theta = 0$ estamos sobre la isoterma crítica. Allí tendremos

$$\begin{aligned} h &= p \psi(0, p^{1/\beta}) \\ &= p \lambda^{-\gamma} \psi(0, \lambda p^{1/\beta}) \end{aligned} \quad (16.28)$$

Vemos que para fabricar un número a partir de ψ necesitamos $\lambda = p^{-1/\beta}$, que produce

$$h \sim p^{\gamma/\beta+1} \quad (16.29)$$

De esta manera hemos obtenido el exponente de la ecuación de estado

$$\delta = \frac{\gamma}{\beta} + 1 \quad (16.30)$$

Esta relación se verifica en las teorías clásicas, ya que $\gamma = 1$ y $\beta = 1/2$ dan $\delta = 3$.

3. Finalmente, destacamos una consecuencia muy importante de la hipótesis de Widom. Escribiendo (16.16) en la forma

$$h = \lambda^{-\gamma} p \psi(\lambda\theta, \lambda p^{1/\beta}) \quad (16.31)$$

y eligiendo $\lambda = 1/|\theta|$, es

$$h = \frac{p}{|\theta|^\gamma} \psi\left(\pm, \frac{p^{1/\beta}}{|\theta|}\right) \quad (16.32)$$

Definiendo $\tilde{p} = p/|\theta|^\beta$, $\tilde{h} = h/|\theta|^{\beta-\gamma}$, la EdE toma la forma

$$\tilde{h} = \tilde{p} \psi(\pm, \tilde{p}^{1/\beta}) \equiv \Psi_\pm(\tilde{p}) \quad (16.33)$$

que es **universal**, similar a la Ley de Estados Correspondientes de la teoría de van der Waals. Pone de manifiesto que la temperatura interviene sólo a través de un factor de escala; si se reduce adecuadamente el parámetro de orden y la fuerza termodinámica conjugada, la EdE tiene dos ramas, una a cada lado de la transición. Este resultado es más fuerte que la Ley de Estados Correspondientes, ya que dice que para una misma sustancia, las isothermas de su EdE caen sobre una de las ramas universales. Este resultado fue verificado experimentalmente.

La hipótesis de escala de Widom, también conocida como Ley de Escala, no se apoya en argumentos rigurosos y puede deducirse en base a la **hipótesis de universalidad** de Kadanoff (1967). A partir de un conjunto de resultados experimentales para los exponentes

críticos, y de otro conjunto de resultados numéricos obtenidos empleando el modelo de Heisenberg, Kadanof supuso que la EdE en el entorno del punto crítico no es sensible a los detalles de las interacciones, ni siquiera a las intensidades; depende únicamente de la dimensión y de la simetría de la red. Este enunciado tampoco se basa en argumentos rigurosos; las teorías centrales de fenómenos críticos se apoyan en profundas intuiciones, que notablemente producen excelentes descripciones de los experimentos. El fondo de la universalidad es la divergencia de las cantidades del tipo de la susceptibilidad y la compresibilidad, que suprime las escalas, como se verá en la próxima sección.

A. Exponentes críticos microscópicos

Una magnitud fundamental en física de muchos cuerpos es la **función de correlación de pares** $g(\mathbf{r})$ que caracteriza a la densidad espacial de pares, construida a partir de la función de distribución reducida de dos partículas $f_2(1, 2)$ como una de sus marginales

$$n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int d^3p_1 d^3p_2 f_2(1, 2) \quad (16.34)$$

y definiendo

$$n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (16.35)$$

Si el sistema está totalmente descorrelacionado, $f_2(1, 2) = f(1) f(2)$ con $f(1)$ la distribución de un cuerpo. Como la distribución de una sola partícula es de la forma $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = n(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{p})$, resulta $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv 1$ en todo el espacio. Si hay correlación, se puede escribir

$$f_2(1, 2) = f(1) f(2) + f_2^{(c)}(1, 2) \quad (16.36)$$

habiendo introducido la **función de correlación en el espacio de fases de dos partículas** $f_2^{(c)}(1, 2)$ como la parte irreducible –es decir, no factorizable– de f_2 . Si por simplicidad suponemos que el sistema es homogéneo, la densidad de partículas es constante y definimos el excedente ν de la función de correlación mediante la igualdad

$$g(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = 1 + \nu(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (16.37)$$

donde también hemos utilizado la homogeneidad del sistema para hacer valer la invariancia translacional, que nos permite considerar sólo distancias relativas.

Se puede demostrar una relación importante entre esta cantidad local y magnitudes termodinámicas. Para ello calcularemos la fluctuación del número de partículas ΔN en un volumen ΔV macroscópico ($\Delta N \gg 1$). Con ayuda de la **función ocupación** definida como

$$\begin{aligned}\mu(\mathbf{r}) &= 1 \quad \text{si } \mathbf{r} \in \Delta V \\ &= 0 \quad \text{en caso contrario}\end{aligned}\tag{16.38}$$

se tiene el promedio en fase

$$\begin{aligned}\langle \Delta N \rangle &= \int d^{3N} q d^{3N} p \sum_{i=1}^N \mu(\mathbf{q}_i) F(q, p) \\ &= \int d^3 q d^3 p \mu(\mathbf{q}) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \\ &= \int_{\Delta V} d^3 r n(\mathbf{r})\end{aligned}\tag{16.39}$$

Si bien este resultado es trivial, ($\Delta N = n \Delta V$ para un sistema homogéneo) la función ocupación es útil para calcular la dispersión, ya que

$$\begin{aligned}\langle \Delta N^2 \rangle &= \left\langle \sum_{i,j=1}^N \mu(\mathbf{q}_i) \mu(\mathbf{q}_j) \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{i \neq j=1}^N \mu(\mathbf{q}_i) \mu(\mathbf{q}_j) + \sum_{i=1}^N \mu(\mathbf{q}_i) \right\rangle\end{aligned}\tag{16.40}$$

Integrando la función de distribución en fase y suponiendo sistema homogéneo se llega rápidamente a

$$\begin{aligned}\langle \Delta N^2 \rangle &= \int d^3 q_1 d^3 q_2 d^3 p_1 d^3 p_2 \mu(\mathbf{q}_1) \mu(\mathbf{q}_2) f_2(1, 2) + \langle \Delta N \rangle \\ &= \int d^3 r_1 d^3 r_2 \mu(\mathbf{r}_1) \mu(\mathbf{r}_2) n^2 [1 + \nu(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] + \langle \Delta N \rangle \\ &= \langle \Delta N \rangle^2 + n \langle \Delta N \rangle \int d^3 r \nu(\mathbf{r}) + \langle \Delta N \rangle\end{aligned}\tag{16.41}$$

luego la dispersión es

$$\sigma_N^2 = n \langle \Delta N \rangle \int d^3 r \nu(\mathbf{r}) + \langle \Delta N \rangle\tag{16.42}$$

y el valor relativo es

$$\frac{\sigma_N^2}{\langle \Delta N \rangle} = 1 + n \int d^3 r \nu(\mathbf{r})\tag{16.43}$$

Pero el análisis de esta fluctuación en el marco de la teoría de conjuntos estadísticos daba

$$\frac{\sigma_N^2}{\langle \Delta N \rangle} = n kT \kappa_T\tag{16.44}$$

Comprendemos entonces que si la compresibilidad diverge en el punto crítico, el exceso de correlación –y por lo tanto la propia correlación– tiene que mantener valores finitos a grandes distancias. Esto se resume en el enunciado siguiente: cerca del punto crítico, las correlaciones son de rango infinito, aun cuando las interacciones sean de rango finito.

Se define un exponente crítico η a partir de la potencia de la correlación a grandes distancias, y una **longitud de correlación** ξ como la máxima distancia a la cual dos partículas están correlacionadas, proponiendo

$$\nu(r) \sim r^{-(D-2+\eta)} e^{-r/\xi} \quad (16.45)$$

(D es la dimensión del espacio). Los otros exponentes críticos son los que dan la ley de divergencia de la longitud de correlación,

$$\begin{aligned} \xi &\sim \theta^{-\nu} && \text{si } \theta > 0 \\ &\sim |\theta|^{-\nu'} && \text{si } \theta < 0 \end{aligned} \quad (16.46)$$