

Teorema de equipartición y aplicaciones - Guía 3

Facundo Rost

Física Teórica 3 - 1er cuatrimestre 2020

Índice

1. Teorema de equipartición	1
2. Aplicaciones en diversos Hamiltonianos y en límites de temperaturas altas	4
2.1. Sistemas clásicos	4
2.2. Sistemas con límite clásico a temperaturas altas	7
A. Teorema del Virial	10

1. Teorema de equipartición

Consideremos que se tiene un sistema de N partículas clásicas cuyo estado microscópico a un cierto tiempo t está dado por la posición $(q, p) \equiv (q^{(3N)}, p^{(3N)}) = (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = (q_1, (\dots), q_{3N}, p_1, (\dots), p_{3N})$ en el espacio de fases de dimensión $6N$ (donde el vector $(\vec{q}_i, \vec{p}_i) = (q_{3i-2}, q_{3i-1}, q_{3i}, p_{3i-2}, p_{3i-1}, p_{3i})$ es la posición en el espacio de fases de dimensión 6 de la partícula clásica i). Equivalentemente podemos describir el estado microscópico a un cierto tiempo t como las N posiciones (\vec{q}_i, \vec{p}_i) de cada una de las N partículas en cada espacio de fases de dimensión 6 de la partícula clásica i . Por supuesto, los estados microscópicos en cuestión deben ser compatibles con los vínculos macroscópicos, por lo tanto en verdad sólo se consideran los puntos $(q^{(3N)}, p^{(3N)})$ de una superficie M del espacio de fases de dimensión $6N$ formada por aquellos estados que son compatibles con los vínculos.

Consideremos que estudiamos a dicho sistema en el ensamble canónico; y supongamos que el sistema es separable en la variable p_i (que podría ser una coordenada de momento o también de posición), es decir que la superficie M del espacio de fases se puede escribir como $M = M_i \times M' = \{(q^{(3N)}, p^{(3N)}) / p_i \in M_i \text{ y } (q^{(3N)}, p^{(3N-1)}) \in M'\}$ (se definió $(q^{(3N)}, p^{(3N-1)}) \equiv (q_1, (\dots), q_{3N}, p_1, (\dots), p_{i-1}, p_{i+1}, \dots, p_{3N})$).

y también que el Hamiltoniano $H(q^{(3N)}, p^{(3N)})$ del sistema posee dependencia separable en la variable p_i :

$$H(q^{(3N)}, p^{(3N)}) = H(q_1, (\dots), q_{3N}) = h_i(p_i) + \underbrace{H'(q_1, (\dots), q_{3N}, p_1, (\dots), p_{i-1}, p_{i+1}, (\dots), p_{3N})}_{\equiv (q^{(3N)}, p^{(3N-1)})}$$

donde $h_i = h_i(p_i)$ depende sólo de p_i y H' no depende de p_i ($\frac{\partial H'}{\partial p_i} = 0$). Elegimos como variable con dependencia separable una variable de momento p_i , pero tranquilamente podríamos haber elegido una variable de coordenada q_i y el teorema de equipartición va a ser el mismo ya que el razonamiento no cambia.

La función de partición en este sistema de N partículas clásicas en el ensamble canónico es (recordando que hay que adimensionalizar la medida de integración $d^{3N}q d^{3N}p$ dividiendo por h^{3N} , y que hay que añadir un factor $1/N!$ de acuerdo con el conteo correcto de Boltzmann):

$$\begin{aligned} Q(\beta) &= \int_M \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(q^{(3N)}, p^{(3N)})} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{M_i} dp_i \int_{M'} d^{3N}q d^{3N-1}p e^{-\beta h_i(p_i)} e^{-\beta H'(q^{(3N)}, p^{(3N-1)})} \\ &= \underbrace{\left(\int_{M_i} \frac{dp_i}{X_0} e^{-\beta h_i(p_i)} \right)}_{\equiv Q_{p_i}(\beta)} \left(\int_{M'} d^{3N}q d^{3N-1}p e^{-\beta H'(q^{(3N)}, p^{(3N-1)})} \right) \frac{X_0}{N! h^{3N}} \\ &= Q_{p_i}(\beta) \left(\int_{M'} d^{3N}q d^{3N-1}p e^{-\beta H'(q^{(3N)}, p^{(3N-1)})} \right) \frac{X_0}{N! h^{3N}} \end{aligned}$$

donde se utilizó que el sistema es separable en la variable p_i (tanto que $M = M_i \times M'$ como que $H(q^{(3N)}, p^{(3N)}) = h_i(p_i) + H'(q^{(3N)}, p^{(3N-1)})$; lo primero permite separar la región de integración y lo segundo permite separar la función que se integra). Y se definió $Q_{p_i}(\beta) \equiv \int_{M_i} \frac{dp_i}{X_0} e^{-\beta h_i(p_i)}$, siendo M_i el rango de valores que puede tomar la variable separable p_i . Se multiplicó y dividió por una constante positiva X_0 cuya dimensión es la misma que la variable separable p_i , para que $Q_{p_i}(\beta)$ sea adimensional (y en consecuencia, estaría permitido aplicarle logaritmo a dicha cantidad).

Luego, podemos calcular el valor medio del término h_i del Hamiltoniano $H = h_i + H'$:

$$\begin{aligned} \langle h_i \rangle &= \int_M \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}} h_i(p_i) \frac{\overbrace{e^{-\beta H(q^{(3N)}, p^{(3N)})}}_{\equiv f(q^{(3N)}, p^{(3N)})}}{Q(\beta)} = \frac{\int_M \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}} h_i(p_i) e^{-\beta H(q^{(3N)}, p^{(3N)})}}{\int_M \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(q^{(3N)}, p^{(3N)})}} \\ &= \frac{\int_M d^{3N}q d^{3N}p h_i(p_i) e^{-\beta H(q^{(3N)}, p^{(3N)})}}{\int_M d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H(q^{(3N)}, p^{(3N)})}} = \frac{\int_{M_i} dp_i \int_{M'} d^{3N}q d^{3N-1}p h_i(p_i) e^{-\beta h_i(p_i)} e^{-\beta H'(q^{(3N)}, p^{(3N-1)})}}{\int_{M_i} dp_i \int_{M'} d^{3N}q d^{3N-1}p e^{-\beta h_i(p_i)} e^{-\beta H'(q^{(3N)}, p^{(3N-1)})}} \\ &= \frac{\left(\int_{M_i} \frac{dp_i}{X_0} h_i(p_i) e^{-\beta h_i(p_i)} \right)}{\left(\int_{M_i} \frac{dp_i}{X_0} e^{-\beta h_i(p_i)} \right)} \cdot \frac{\left(\int_{M'} d^{3N}q d^{3N-1}p e^{-\beta H'(q^{(3N)}, p^{(3N-1)})} \right)}{\left(\int_{M'} d^{3N}q d^{3N-1}p e^{-\beta H'(q^{(3N)}, p^{(3N-1)})} \right)} = \frac{\int_{M_i} \frac{dp_i}{X_0} h_i(p_i) e^{-\beta h_i(p_i)}}{\int_{M_i} \frac{dp_i}{X_0} e^{-\beta h_i(p_i)}} \\ &= \frac{1}{Q_{p_i}(\beta)} \int_{M_i} dp_i h_i(p_i) e^{-\beta h_i(p_i)} = \frac{-1}{Q_{p_i}(\beta)} \int_{M_i} dp_i \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta h_i(p_i)}) = \frac{-1}{Q_{p_i}(\beta)} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\int_{M_i} dp_i e^{-\beta h_i(p_i)} \right) \\ &= -\frac{1}{Q_{p_i}(\beta)} \frac{\partial Q_{p_i}(\beta)}{\partial \beta} = -\frac{\partial (\ln Q_{p_i}(\beta))}{\partial \beta} \end{aligned}$$

donde en el primer renglón se utilizó la distribución de probabilidad $f(q^{(3N)}, p^{(3N)}) = e^{-\beta H(q^{(3N)}, p^{(3N)})} / Q(\beta)$ del ensamble canónico y se reemplazó $Q(\beta)$; en el segundo renglón se tacharon los factores $(N! h^{3N})^{-1}$ de las medidas de integración y luego se utilizó que el sistema es separable en la variable p_i ; en el tercer renglón se multiplicó y dividió por la constante $X_0 > 0$ y se identificó que las integrales en M' eran iguales y por lo tanto se tachan al dividir las entre sí; en el cuarto y quinto renglón se utilizó la definición de $Q_{p_i}(\beta)$ (que gracias a introducir la constante $X_0 > 0$ con unidades de la variable separable p_i , la cantidad $Q_{p_i}(\beta)$ resulta adimensional, y en consecuencia se le puede aplicar logaritmo ln) para finalmente lograr expresar:

$$\langle h_i \rangle = -\frac{\partial (\ln Q_{p_i}(\beta))}{\partial \beta} \quad (1)$$

Insistimos nuevamente que el anterior resultado es válido sin importar si la variable separable p_i era una coordenada de momento o de posición.

Notemos que, en el ensamble canónico era válido que $U = \langle E \rangle = \langle H \rangle = -\frac{\partial (\ln Q(\beta))}{\partial \beta}$, y por lo tanto se podía obtener el valor medio de la energía total del sistema derivando respecto de β a $\ln Q$, pero en principio no había una versión análoga de ésta ecuación para cada término de la energía total. Al suponer que el sistema es separable en la variable p_i , se obtuvo la ecuación 1, que es una versión análoga de la ecuación $U = \langle E \rangle = \langle H \rangle = -\frac{\partial (\ln Q(\beta))}{\partial \beta}$ para el término h_i de la energía total del sistema. Es decir, nos permite estudiar lo que aporta cada término separable del Hamiltoniano total al valor medio de E .

En particular, si la forma funcional de h_i es una cuadrática de la forma $h_i(p_i) = bp_i^2$ (donde $b > 0$ es un parámetro que no depende de $\beta = (k_B T)^{-1}$, es decir de la temperatura), y si el rango de valores que puede tomar la variable separable p_i son todos los reales: $M_i = (-\infty, \infty) = \mathbb{R}$, entonces aplicando lo anterior:

$$\begin{aligned} \langle h_i \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} [\ln (Q_{p_i}(\beta))] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\int_{M_i} \frac{dp_i}{X_0} e^{-\beta h_i(p_i)} \right) \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_i}{X_0} e^{-\beta b p_i^2} \right) \right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta b X_0^2}} \right) \right] = +\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\beta \frac{b X_0^2}{\pi} \right) \right] = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T \end{aligned}$$

donde se utilizó el valor de la integral de la gaussiana en los reales: $\int_{\mathbb{R}} dy e^{-\xi y^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\xi}}$ para $\xi > 0$, y se utilizó que b no depende de T (luego $\frac{\partial b}{\partial T} = 0$). No es difícil ver que como un corrimiento de la variable p_i no modifica la anterior integral, entonces si la forma funcional fuera $h_i(p_i) = b(p_i - p_0)^2$ con $p_0 = \text{cte}$ independiente de T , el resultado anterior también sería válido.

Teorema de equipartición

En definitiva se obtuvo que, para un sistema separable en la variable p_i (sea una coordenada de momento o posición) que toma valores en todo \mathbb{R} (es decir $M = M_i \times M'$ con $M_i = \mathbb{R}$ y $H(q^{(3N)}, p^{(3N)}) = h_i(p_i) + H'(q^{(3N)}, p^{(3N-1)})$) con dependencia cuadrática en la variable p_i (es decir $h_i(p_i) = bp_i^2$ o también $h_i(p_i) = b(p_i - p_0)^2$, con b, p_0 independientes de T):

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

Por cada coordenada del espacio de fases (sea de momento o posición) tal que el Hamiltoniano posee dependencia separable y cuadrática en dicha coordenada, se suma un término $\langle h_i \rangle = k_B T/2$ a la energía media $U = \langle E \rangle = \langle h_i \rangle + \langle H' \rangle = k_B T/2 + \langle H' \rangle$ del sistema.

Más aún, sea $j = 1, 2, 3$ fijo, si todas las N coordenadas $(\vec{p}_i)_j = p_{3i-3+j}$ de las N partículas del sistema (con $1 \leq i \leq N$) son separables y toman valores en todo \mathbb{R} (por ejemplo todas las coordenadas $(\vec{p}_i)_1$, que serían las coordenadas $p_1, p_4, p_7, (\dots), p_{3N-2}$), y el Hamiltoniano posee dependencia cuadrática en todas estas N variables (es decir), entonces la contribución total de todos los N términos al valor medio de la energía es:

$$\sum_{i=1}^N \langle h_i(p_{3i-3+j}) \rangle = \frac{1}{2}Nk_B T$$

Insistimos nuevamente que los anteriores resultados son válidos sin importar si la variable separable p_i era una coordenada de momento o de posición.

Un último comentario: Si la dimensión del espacio es $d \neq 3$, entonces en lo anterior es necesario reemplazar $3N \rightarrow dN$ y $6N \rightarrow 2dN$.

2. Aplicaciones en diversos Hamiltonianos y en límites de temperaturas altas

2.1. Sistemas clásicos

- Gas ideal en $d = 3$ dimensiones: $H(q^{(3N)}, p^{(3N)}) = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2m} \|\vec{p}_k\|^2 = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m} p_i^2$.

La energía depende sólo de $3N$ variables p_i (con $1 \leq i \leq 3N$), que son las $3N$ coordenadas de momento del sistema que pueden tomar valores en todo \mathbb{R} . Y la dependencia de la energía en

cada una de estas $3N$ variables es separable y es cuadrática. Entonces podemos calcular:

$$U = \langle E \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m} p_i^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{3N} \left\langle \frac{1}{2m} p_i^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} k_B T = \frac{3}{2} N k_B T \quad (3)$$

gracias a que la energía de cada átomo es $E_1 = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)$ y posee 3 términos cuadráticos separables, y hay N átomos, entonces hay $3N$ términos cuadráticos separables en la energía total y entonces: $U = \langle E \rangle = 3N k_B T/2$.

Esto coincide precisamente con el valor medio de la energía de un gas ideal en $d = 3$ dimensiones. Ver la ecuación (15) en la resolución de los ejercicios 8-9-10 sobre gas ideal de la guía 3 en la cual se obtiene precisamente que $U = \frac{3}{2} N k_B T$.

También se puede calcular la capacidad calorífica del gas ideal a volumen constante derivando lo anterior respecto de la temperatura: $C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,N} = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B$, que también coincide con la resolución de los ejercicios 8-9-10 (ver ecuación (16) de dicho apunte). Como en el ensamble canónico siempre ocurre que $V, N = \text{ctes}$, entonces a veces se omite la aclaración de que ciertas derivadas son a $V, N = \text{ctes}$, como por ejemplo: $\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,N} = \frac{\partial U}{\partial T}$. Por supuesto podemos calcular el calor específico por partícula a volumen constante dividiendo por N : $c_V = C_V/N = \frac{3}{2} k_B$. Notemos que resulta constante respecto a T .

- Modelo clásico de un sólido en $d = 3$ dimensiones como $dN = 3N$ osciladores clásicos independientes: $H(q^{(3N)}, p^{(3N)}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m \omega_i^2 q_i^2$.

Es decir, se modela a un sólido como N átomos, y la energía de cada átomo viene dada por $E_1 = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + \frac{1}{2}(m\omega_1^2 q_1^2 + m\omega_2^2 q_2^2 + m\omega_3^2 q_3^2)$ (es decir, $d = 3$ osciladores armónicos). Las coordenadas (p_i, q_i) se toman de forma que la energía quede con las dependencias separables en las variables (p_i, q_i) , es decir de forma que los modos normales estén desacoplados.

Como la energía de cada átomo posee $2d = 6$ términos cuadráticos separables, y hay N átomos, entonces hay $2dN = 6N$ términos cuadráticos separables en la energía total y entonces:

$$U = \langle E \rangle = 6N \frac{1}{2} k_B T = 3N k_B T \implies C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N k_B$$

Por supuesto podemos calcular el calor específico por partícula a volumen constante dividiendo por N : $c_V = C_V/N = 3k_B$. Notemos que resulta constante respecto a T .

Y en caso de que hayan sido d dimensiones, tendríamos dN osciladores clásicos independientes, y luego: $U = dN k_B T$ y $C_V = N c_V = dN k_B$.

- Otro ejemplo un poquito más sutil: Consideremos el problema 12 de la guía 3 de N osciladores armónicos unidimensionales ($d = 1$) sujetos a gravedad, con hamiltoniano:

$$H(q^{(N)}, p^{(N)}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 + m g q_i$$

Nótese que la dependencia en las N variables de momento p_i es separable y cuadrática, por lo cual cada una de ellas aporta un término $k_B T/2$ a la energía media U . Pero la dependencia en las N variables de posición q_i es separable, pero no es cuadrática: $h_i(q_i) = \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 + m g q_i = \frac{1}{2} m \omega^2 (q_i^2 + 2 \frac{g}{\omega^2} q_i) = \frac{1}{2} m \omega^2 (q_i + \frac{g}{\omega^2})^2 - \frac{1}{2} m \frac{g^2}{\omega^2}$ (donde se completó cuadrados). Tenemos dos caminos entonces: 1) Aprovechar el hecho de que al sumarle la constante $\frac{1}{2} m \frac{g^2}{\omega^2}$ (es decir, redefinir el cero de energía) a la expresión de $h_i(q_i)$ se obtiene $\tilde{h}_i(q_i) \equiv h_i(q_i) + \frac{1}{2} m \frac{g^2}{\omega^2} = \frac{1}{2} m \omega^2 (q_i + \frac{g}{\omega^2})^2$ una expresión que es cuadrática ya que es de la forma $h_i(q_i) = b(q_i - q_0)^2$, y aplicar la fórmula 2; 2) Aprovechar que la dependencia en q_i es separable y aplicar la fórmula 1 con la anterior expresión de $h_i(q_i)$ y $M_i = \mathbb{R}$ (que se puede hacer tranquilamente).

Vamos a tomar primero el camino 1 y después el 2:

Camino 1) Podemos entonces aplicar el teorema de equipartición (ecuación 2) si redefinimos el cero de energía (lo cual no cambia el problema), sumándole a la anterior expresión de la energía el término $N \frac{m g^2}{2 \omega^2}$, de forma que la dependencia en todas las variables (tanto las p_i como las q_i) sea cuadrática:

$$\begin{aligned} H(q^{(N)}, p^{(N)}) &\rightarrow \tilde{H}(q^{(N)}, p^{(N)}) \equiv H(q^{(N)}, p^{(N)}) + N \frac{m g^2}{2 \omega^2} = \\ &= \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 + m g q_i \right) + N \frac{m g^2}{2 \omega^2} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 + m g q_i + \frac{m g^2}{2 \omega^2} \right) \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 \left(q_i^2 + 2 \frac{g}{\omega^2} q_i + \frac{g^2}{\omega^4} \right) \right) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 \left(q_i + \frac{g}{\omega^2} \right)^2 \right) \end{aligned}$$

de ésta forma, la dependencia en la variable q_i también es cuadrática: $\tilde{h}_i(q_i) = \frac{1}{2} m \omega^2 (q_i + \frac{g}{\omega^2})^2$.

Entonces, vemos que la expresión de \tilde{H} consiste en $2N$ términos separables y cuadráticos, por lo tanto:

$$\langle \tilde{E} \rangle = 2N \frac{1}{2} k_B T = N k_B T$$

y si volvemos al cero de energía original:

$$U = \langle E \rangle = \langle \tilde{E} - N \frac{m g^2}{2 \omega^2} \rangle = N k_B T - N \frac{m g^2}{2 \omega^2}$$

ya que el valor medio de una constante es precisamente igual a la constante.

Notar que modificar el cero de energía no cambia la capacidad calorífica a volumen constante (que es una cantidad medible), ya que la derivada de la constante que se añade es nula: $C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk_B$. Por supuesto podemos calcular el calor específico por partícula a volumen constante dividiendo por N : $c_V = C_V/N = k_B$. Notemos que resulta constante respecto a T .

Camino 2) Por último, si no hubieramos redefinido el cero, entonces teníamos que tomar el camino 2: Aprovechar que la dependencia en q_i es separable y aplicar la fórmula 1 con la anterior expresión de $h_i(q_i)$ y $M_i = \mathbb{R}$. Hagámoslo entonces:

$$\begin{aligned}
\langle h_i(q_i) \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} [\ln(Q_{q_i(\beta)})] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\int_{M_i} \frac{dq_i}{X_0} e^{-\beta h_i(q_i)} \right) \right] \\
&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_i}{X_0} e^{-\beta \left(\frac{1}{2} m \omega^2 (q_i + \frac{g}{\omega^2})^2 - \frac{1}{2} m \frac{g^2}{\omega^2} \right)} \right) \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_i}{X_0} e^{-\beta \left(\frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 - \frac{1}{2} m \frac{g^2}{\omega^2} \right)} \right) \right] \\
&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(e^{\beta \frac{mg^2}{2\omega^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_i}{X_0} e^{-\beta \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2} \right) \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(e^{\beta \frac{mg^2}{2\omega^2}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega^2 X_0^2}} \right) \right] \\
&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\beta \frac{mg^2}{2\omega^2} - \frac{1}{2} \ln \left(\beta \frac{m \omega^2 X_0^2}{2\pi} \right) \right] = -\frac{mg^2}{2\omega^2} + \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2\beta} - \frac{mg^2}{2\omega^2} \\
&= \frac{1}{2} k_B T - \frac{mg^2}{2\omega^2}
\end{aligned}$$

Entonces, como hay N términos con dicha dependencia (uno por cada variable de posición q_i), y como la dependencia en las N variables de momento p_i es separable y cuadrática, entonces:

$$U = \langle E \rangle = \sum_{i=1}^N \left(\langle \frac{p_i^2}{2m} \rangle + \langle h_i(q_i) \rangle \right) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T - \frac{mg^2}{2\omega^2} \right) = N k_B T - N \frac{mg^2}{2\omega^2}$$

obtenemos precisamente lo mismo.

2.2. Sistemas con límite clásico a temperaturas altas

Hay muchos sistemas que poseen un límite clásico en temperaturas altas, y en consecuencia verifican el teorema de equipartición a temperaturas altas. Por ejemplo, veamos el oscilador armónico cuántico (estudiado en el problema 2 de la guía 3) y su límite a temperaturas altas, que esperamos que se corresponda con el oscilador armónico clásico estudiado en la subsección anterior:

De acuerdo a la ecuación (18) de la resolución del problema 2 de la guía 3, la energía media que corresponde al problema de N osciladores armónicos cuánticos (unidimensionales) es:

$$U = \langle E \rangle = N \frac{\hbar \omega}{2} + N \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = N \frac{\hbar \omega}{2} + N \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1}$$

y luego, podemos calcular la capacidad calorífica a volumen constante C_V y el calor específico por partícula a volumen constante, de acuerdo a las ecuaciones (23) y (24) de la resolución del problema

2 de la guía 3:

$$C_V = N c_V = \frac{\partial U}{\partial T} = N k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)^2} = N k_B (\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

Nótese que las cantidades U y C_V fueron expresadas por un lado en función de T , y por otro lado en función de β .

Y si se quiere tomar el límite a temperaturas altas $T \rightarrow +\infty$ de las anteriores expresiones, es equivalente a tomar el límite $\beta \rightarrow 0^+$. Más aún, como β es una cantidad dimensional, entonces el límite β chico implícitamente se está tomando respecto de otra cantidad; en nuestro caso se toma que β es chico respecto de la cantidad $(\hbar\omega)^{-1}$ (o equivalentemente que T es grande respecto de la cantidad $\hbar\omega/k_B$). Por lo tanto, el anterior límite es en definitiva equivalente a tomar $x \equiv \beta\hbar\omega \rightarrow 0^+$ (que es una cantidad adimensional). En general las anteriores expresiones parecen más agradables en función de $x \equiv \beta\hbar\omega$, así que lo que haremos es tomar el límite $x \rightarrow 0^+$ en las funciones $U(x)$ y $C_V(x)$:

$$U(x) = N \frac{\hbar\omega}{2} + N \frac{\hbar\omega}{e^x - 1} \quad y \quad C_V(x) = N c_V(x) = N k_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

Para tomar un cierto límite, suelen haber dos opciones: Calcular el límite con L'hospital como se hacía en el CBC; o aproximar las expresiones con polinomios de Taylor. La ventaja de ésta última opción es que nos puede dar correcciones al comportamiento de una función al tomar un cierto límite. Vamos a ser explícitos en éstas cuentas porque es relevante poder tomar correctamente los límites de temperaturas altas (y bajas también).

Por ejemplo, aproximemos por Taylor la función $U(x)$ en el límite $x \rightarrow 0^+$: Para ello, utilizaremos que $e^x - 1 = x + \frac{1}{2!}x^2 + \mathcal{O}(x^3)$ y luego:

$$\begin{aligned} U(x) &= N \frac{\hbar\omega}{2} + N \frac{\hbar\omega}{e^x - 1} = N \frac{\hbar\omega}{2} + N \frac{\hbar\omega}{x + \frac{1}{2!}x^2 + \mathcal{O}(x^3)} = N \frac{\hbar\omega}{2} + N \frac{\hbar\omega}{x} \frac{1}{(1 + \frac{1}{2}x + \mathcal{O}(x^2))} \\ &= N \frac{\hbar\omega}{2} + N \frac{\hbar\omega}{x} \left(1 + \frac{1}{2}x + \mathcal{O}(x^2) \right)^{-1} = N \frac{\hbar\omega}{2} + N \frac{\hbar\omega}{x} \left(1 - \frac{1}{2}x + \mathcal{O}(x^2) \right) \\ &= N \frac{\hbar\omega}{2} + N \frac{\hbar\omega}{x} - N \frac{\hbar\omega}{2} + \mathcal{O}(x) = N \frac{\hbar\omega}{x} + 0 \cdot x^0 + \mathcal{O}(x) = N \frac{\hbar\omega}{x} + \mathcal{O}(x) \end{aligned}$$

Notar que se utilizó: $(1 + \epsilon)^a = 1 + \epsilon a + \mathcal{O}(\epsilon^2)$ en el límite $\epsilon \rightarrow 0$. Luego, como $x = \beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$:

$$U(T) = N k_B T + 0 \cdot \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^0 + \mathcal{O} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) = N k_B T + \mathcal{O} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \quad (4)$$

Ésto en efecto coincide con lo que predice el teorema de equipartición para $dN = N$ osciladores clásicos independientes: que $U_{\text{clásico}}(T) = N k_B T$ (como vimos en la subsección anterior). Notar que, gracias a que aproximamos $e^x - 1 = x + x^2/2 + \mathcal{O}(x^3)$ incluyendo el primer y el segundo término

no trivial, obtuvimos en el resultado anterior el comportamiento de $U(T) = Nk_B T$, y vimos que la corrección de orden $\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^0 = 1$ es nula gracias a que se tachan los términos $N\hbar\omega/2$ en la anterior cuenta. Si hubiéramos aproximado $e^x - 1 = x + \mathcal{O}(x^2)$, entonces no hubiéramos deducido la corrección de orden $\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^0 = 1$ (que resultó nula), y sólo hubiéramos podido obtener que $U(T) = Nk_B T + \mathcal{O}\left(\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^0\right) = Nk_B T + \mathcal{O}(1)$.

Por otro lado, si hubiéramos querido calcular el límite $x \rightarrow 0^+$ explícitamente, tenemos: $\lim_{x \rightarrow 0^+} U(x) = \lim_{x \rightarrow 0^+} \left(N\frac{\hbar\omega}{2} + N\frac{\hbar\omega}{e^x - 1}\right) = +\infty$ ya que $e^x - 1 \rightarrow 0^+$ en dicho límite. Éste límite nos dice que $U(x)$ diverge en dicho límite, pero queremos saber como diverge. Si tenemos la intuición de que el teorema de equipartición debería ser válido si $x \rightarrow 0^+ \iff T \rightarrow +\infty$ (ya que el sistema sería tal vez clásico en éste límite), entonces si ésta intuición es válida: $U \propto k_B T \propto 1/x$ en dicho límite, y luego $\lim_{x \rightarrow 0^+} xU(x) = \text{cte}$ finita si dicha intuición es válida. Luego, podemos calcular el límite

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} xU(x) = \lim_{x \rightarrow 0^+} \left(xN\frac{\hbar\omega}{2} + N\hbar\omega\frac{x}{e^x - 1}\right) = N\hbar\omega \lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{x}{e^x - 1} = N\hbar\omega \lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{1}{e^x} = N\hbar\omega = \text{cte}$$

En la tercera igualdad se utilizó L'hopital. Luego, vemos que en el límite $x \rightarrow 0^+ \iff T \rightarrow +\infty$, tenemos: $U(x) \sim N\hbar\omega/x = Nk_B T$ como ya vimos. Notar que de la anterior forma, no podemos calcular correcciones al comportamiento de $U(x) \propto 1/x$.

Por último, veamos el comportamiento de $C_V = Nc_V = \frac{\partial U}{\partial T}$ en el límite $x \rightarrow 0^+ \iff T \rightarrow +\infty$. Notar que podemos utilizar el resultado anterior:

$$C_V = Nc_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(Nk_B T + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T}\right)\right) = Nk_B + \frac{\partial}{\partial T} \left(\mathcal{O}\left(\frac{1}{T}\right)\right) = Nk_B + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T^2}\right)$$

También podríamos haber hecho el siguiente límite utilizando L'hopital (dos veces):

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} C_V(x) = Nk_B \lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = Nk_B \lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{(x^2 + 2x) e^x}{2(e^x - 1)e^x} = Nk_B \lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{2x + 2}{2e^x} = Nk_B$$

Y también podríamos haber aproximado por Taylor los términos dentro de la expresión de $C_V(x)$.

En efecto se obtiene que en el límite $x \rightarrow 0^+ \iff T \rightarrow +\infty$ vale que $C_V = Nc_V \sim Nk_B$, lo que coincide con lo que prediciría el teorema de equipartición para $dN = N$ osciladores clásicos independientes: que $C_V^{\text{clásico}}(T) = Nk_B$ (como vimos en la subsección anterior).

En conclusión, la energía media y el C_V de N osciladores cuánticos unidimensionales en el límite $T \rightarrow \infty$, coincide con la energía media y el C_V de N osciladores clásicos unidimensionales (que la obtuvimos con el teorema de equipartición).

Notar que si tomábamos el límite de temperaturas bajas $T \rightarrow 0^+$ en el problema de los N osciladores cuánticos unidimensionales, tenemos: $U(T) = \langle E \rangle \sim N\frac{\hbar\omega}{2}$. Es decir, vemos que en dicho límite, los N osciladores cuánticos se encuentran en su estado fundamental (de mínima energía), cada uno con energía $\frac{\hbar\omega}{2}$.

A. Teorema del Virial

Una generalización del teorema de equipartición en su versión dada por la ecuación 2, es el teorema del virial. Pero éste teorema pide una condición que antes no se pedía: que las partículas estén confinadas en un volumen finito, o sea que $V(q) \rightarrow \infty$ si $\|q\| \rightarrow \infty$, y luego $H = T + V(q) \rightarrow \infty$ (siendo $T = \sum_{i=1}^M \frac{p_i^2}{2m}$ el término cinético). Sean $x_1, x_2, (\dots), x_{2M} = q_1, q_2, (\dots), q_M, p_1, p_2, (\dots), p_M$ las coordenadas del espacio de fases (notar además que $d^{2M}x = d^M q d^M p$), calculemos:

$$\begin{aligned} \langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle &= \frac{1}{Q} \int \frac{d^{2M}x}{N!h^M} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H} = \frac{1}{Q} \int \frac{d^{2M}x}{N!h^M} x_i \frac{(-1)}{\beta} \frac{\partial}{\partial x_j} (e^{-\beta H}) \\ &= \frac{(-1)}{\beta} \frac{1}{Q} \left(\underbrace{\int \frac{d^{2M}x}{N!h^M} \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i e^{-\beta H})}_{=0} - \int \frac{d^{2M}x}{N!h^M} e^{-\beta H} \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} (x_i)}_{=\delta_{ij}} \right) \\ &= \frac{\delta_{ij}}{\beta} \frac{1}{Q} \int \frac{d^{2M}x}{N!h^M} e^{-\beta H} = \frac{\delta_{ij}}{\beta} \frac{1}{Q} Q = \frac{\delta_{ij}}{\beta} \\ &= k_B T \delta_{ij} \end{aligned}$$

Se utilizó que el término de borde se anula porque si $\|q_i\| \rightarrow \infty$ o si $\|p_j\| \rightarrow \infty$ entonces $H \rightarrow \infty$.

Como corolario, podemos deducir que si $H = bx_i^2 + H'(x_1, (\dots), x_{i-1}, x_{i+1}, (\dots), x_{2M})$ es separable en la variable x_i (con $h_i(x_i) = bx_i^2$), entonces:

$$k_B T = \langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \rangle = \langle x_i \frac{\partial (bx_i^2)}{\partial x_i} \rangle = 2 \langle bx_i^2 \rangle \iff \langle h_i \rangle = \langle bx_i^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Recuperamos el teorema de equipartición en su versión dada por 2.

También podemos deducir como corolario que:

$$\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \rangle = - \langle q_i \dot{p}_i \rangle = k_B T = \langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle = \langle p_i \dot{q}_i \rangle \implies \langle \frac{d}{dt} (q_i p_i) \rangle = \langle p_i \dot{q}_i \rangle + \langle q_i \dot{p}_i \rangle = k_B T - k_B T = 0 \quad (5)$$

donde se utilizó el teorema del Virial para $x_i = q_i$ y luego para $x_i = p_i$. También se utilizaron las ecuaciones de Hamilton $\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i$ y $\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i$.