

# Guía 3, Problema 2

Juan Schmidt

## Enunciado

Hay  $N$  osciladores armónicos distinguibles de frecuencia  $\omega$ , con niveles de energía  $(n + 1/2)\hbar\omega$ .

(a) Hallar la función de partición en el ensamble canónico, calcular  $U(\beta)$  y el calor específico. Graficar.

(b) Escribir  $S$ , primero como función de  $\beta$  y luego como función de la energía.

En el ensamble microcanónico, la energía del sistema siempre puede escribirse del siguiente modo

$$E = \frac{1}{2}N\hbar\omega + M_0\hbar\omega \quad (1)$$

(c) Demostrar que el número de configuraciones está dado por  $\Omega(M_0) = \frac{(M_0+N-1)!}{M_0!(N-1)!}$ .

(d) Calcular  $S$ , primero como función de la energía y luego como función de  $\beta$ . Comparar estas expresiones con las obtenidas en el ensamble canónico.

## Aclaración previa

El problema no lo explicita, pero es necesario asumir que estos  $N$  osciladores no solo son distinguibles, sino que también son **no interactuantes** o **independientes**. Esto está escondido en la expresión (1) que se obtiene de suponer que la energía total del sistema es igual a la suma de las energías de cada oscilador

$$E = \sum_{i=1}^N (n_i + 1/2)\hbar\omega = \frac{N\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \sum_{i=1}^N n_i = \frac{1}{2}N\hbar\omega + M_0\hbar\omega \quad (2)$$

donde  $M_0 = \sum_{i=1}^N n_i$ . Si no fuera así, debería haber considerado también términos de interacción que no pueden asignarse a uno u otro oscilador.

## Motivación

Este problema lo resolvió por primera vez Einstein, para poder explicar por qué el calor específico de sólidos (que sean aislantes eléctricos) no es independiente de temperatura en todo el rango como predecía el teorema de equipartición en la mecánica estadística clásica. En particular, los experimentos mostraban que por debajo de cierta temperatura el calor específico disminuía al enfriar al sólido. Einstein tomó prestada la idea de Planck de que uno no siempre tiene un continuo de energías permitidas, y supuso que la energía del sólido también podía ser discreta. Éste es el punto clave por el cual pudo obtener un calor específico cuya dependencia con  $T$  al menos se asemejaba cualitativamente a las mediciones experimentales.

En un sólido, los núcleos de los átomos se ubican en posiciones de equilibrio. Si desplazamos solo uno de estos núcleos de su posición de equilibrio, este sentirá un potencial aproximadamente cuadrático cerca de esta posición que intentará llevarlo de vuelta a su posición de equilibrio, de la misma forma que ocurriría si tuviera un resorte unido. Esto por supuesto no ocurre si intentamos desplazar por igual a todos los núcleos, sino que sólo ocurre si desplazamos a unos respecto de otros. Podemos imaginarnos entonces que hay resortes uniendo a los núcleos entre sí, como muestra la Figura 1a.

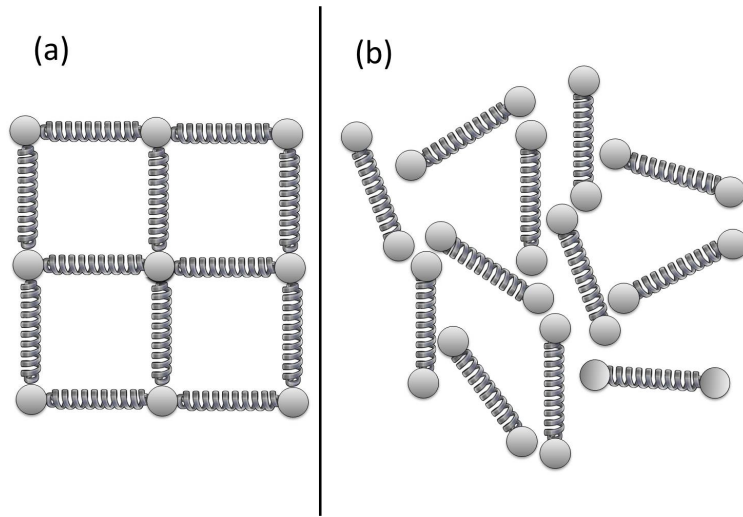


Figura 1

A pesar de que todos los resortes y núcleos puedan ser idénticos, es decir todas las constantes elásticas y las masas sean iguales, la Figura 1a no representa fielmente lo que estamos intentando resolver en este problema. La situación que presenta el enunciado se parece más bien a la Figura 1b, en donde los osciladores no interactúan entre sí. De todas formas, en Física 2 aprendieron que aun teniendo un sistema de resortes acoplados, el problema se puede desacoplar en sus modos normales, que si pueden ser tratados independientemente. El único detalle, es que las frecuencias de estos modos normales ya no serán todas iguales, a pesar de que los resortes sean idénticos. Teniendo en cuenta esto, Debye puede corregir el modelo de Einstein para lograr una precisión más cuantitativa respecto a las mediciones experimentales, aunque en ciertas condiciones particulares sigue siendo razonable usar el modelo de Einstein. Nosotros por ahora resolveremos el problema para un escenario como el de la Figura 1b, compatible con el modelo de Einstein.

## Resolución

### En el ensamble canónico

(a) La función de partición canónica  $Z_C$  de un sistema podemos escribirla de manera general como

$$Z_C = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (3)$$

donde  $j$  indexa a todos los posibles estados que puede tomar **el sistema**, y  $E_j$  la energía total del sistema en ese estado. Cuidado no confundirse los posibles estados que toma el sistema, con los posibles estados que toma cada partícula dentro del mismo. En el problema 1 no hay lugar a dicha confusión ya que hay un solo oscilador, por lo cual las posibles energías del sistema son las posibles energías de un oscilador. En ese caso nos quedó que

$$Z_C = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} \quad (4)$$

donde indexamos a cada estado con el índice  $n$  (acá llamémoslo *número de excitación*).

Sin embargo, en el problema 2 tenemos un sistema formado por  $N$  osciladores de igual frecuencia  $\omega$ , pero distinguibles. Las posibles energías del sistema ahora se obtienen como la suma de todas las energías de cada oscilador

$$E_j = \sum_{i=1}^N (n_i + 1/2)\hbar\omega \quad (5)$$

donde  $i$  indexa cada oscilador, y  $n_i$  es el número de excitación de cada uno de ellos. Cuidado al sumar sobre estados. Ahora hay que sumar sobre todos los posibles valores de  $n_i$  que puede tener cada uno de los osciladores. La función de partición sería entonces

$$Z_C = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-\beta \sum_{i=1}^N (n_i+1/2)\hbar\omega} \quad (6)$$

No nos estamos preocupando por las permutaciones entre osciladores, ya que el enunciado aclara que son osciladores **distinguibiles**. Nos quedó algo así como la versión discreta de una integral en  $N$  dimensiones. Hay veces que podemos separar, por ejemplo, una integral triple en un producto de tres integrales. Veamos si podemos hacer algo similar en este caso.

En primer lugar, usando la propiedad de producto de potencias de igual base, podemos reescribir

$$e^{-\beta \sum_{i=1}^N (n_i+1/2)\hbar\omega} = \prod_{i=1}^N e^{-\beta (n_i+1/2)\hbar\omega} \quad (7)$$

Acá notamos que nos queda un producto de funciones donde cada  $n_i$  está en un factor separado. Reescribamos la función de partición, siendo exageradamente explícitos solo por esta vez

$$Z_C = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-\beta (n_1+1/2)\hbar\omega} e^{-\beta (n_2+1/2)\hbar\omega} \dots e^{-\beta (n_N+1/2)\hbar\omega} \quad (8)$$

Como las  $n_i$  están desacopladas cada una en un factor separado, podemos escribir directamente el producto de varias sumatorias

$$Z_C = \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta (n_1+1/2)\hbar\omega} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta (n_2+1/2)\hbar\omega} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-\beta (n_N+1/2)\hbar\omega} \quad (9)$$

Probablemente estemos muchísimo más acostumbrado a hacer esto con integrales que con sumatorias. Es esencia, si van en la dirección contraria, es decir, partimos de un producto entre expresiones con varios términos sumados, y obtenemos una suma de más términos, no es más que la propiedad distributiva. Como en este caso fuimos en la otra dirección, diremos que hicimos una *factorización*.

A partir de ahora, nos damos el lujo de ser un poco más compactos con la notación, y escribimos

$$Z_C = \prod_{i=1}^N \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta (n_i+1/2)\hbar\omega} \quad (10)$$

y notamos que la función de partición para  $N$  osciladores iguales pero distinguibles no es más que el producto de las funciones de partición de cada oscilador solito (como el que escribimos en la ecuación (3)).

Poder **factorizar la función de partición** no es algo ocasional de este ejercicio. Es una herramienta que está bueno tener presente para usar siempre que podamos.

Las tres condiciones que deben cumplirse en un caso general para que la función de partición pueda factorizarse están explicados detalladamente en el Repaso Teórico. Si queremos una regla un poco menos general, pero aun así muy útil: cuando tengamos un sistema de  $N$  partículas **no interactuantes y distinguibles**, se cumplen las tres condiciones para el ensamble **canónico**, pudiendo factorizar la función de partición general en  $N$  individuales para cada partícula:

$$Z_C = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \epsilon(n_i)} = \prod_{i=1}^N \sum_{n_i} e^{-\beta \epsilon(n_i)} = \prod_{i=1}^N Z_i \quad (11)$$

donde indexamos a cada partícula con  $i$ , al estado en el que se encuentra la  $i$ -ésima partícula lo indexamos con  $n_i$ , y  $\epsilon(n_i)$  es la energía individual de esa  $i$ -ésima partícula en ese estado.

Aclaración: cuando las partículas son **indistinguibles** la función de partición canónica **no se factoriza**. Sin embargo, cuando el sistema de partículas es muy diluido, uno puede tratar la indistinguibilidad de manera aproximada. En ese caso, se puede vincular el caso de partículas distinguibles con el caso de partículas indistinguibles, simplemente dividiendo por  $N!$ . Por lo tanto, únicamente en este límite, podemos factorizar a la función de partición canónica de la siguiente forma:

$$Z_C = \frac{1}{N!} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \epsilon(n_i)} = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \sum_{n_i} e^{-\beta \epsilon(n_i)} = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N Z_i \quad (12)$$

Esto se encuentra desarrollado y explicado en detalle en el resuelto de los Problemas 8-10.

*¡Ya cómete la maldita naranja!* Terminemos de calcular la función de partición de este problema particular. En este caso podemos reescribir la función de partición de un oscilador individual con una serie geométrica

$$Z_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta(n_i+1/2)\hbar\omega} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n_i=0}^{\infty} \left( e^{-\beta\hbar\omega} \right)^{n_i} \quad (13)$$

que es convergente ya que  $e^{-\beta\hbar\omega} < 1$ , con lo cual

$$Z_i = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (14)$$

Pasemos entonces a la función de partición de todo el sistema. Como las partículas (osciladores) son iguales entre sí, era de esperar que las funciones de partición de cada oscilador individual fuera el mismo para cada uno. Consecuentemente, la función de partición del sistema completo no es más que una productoria de  $N$  factores iguales:

$$Z_C = \prod_{i=1}^N Z_i = \left( Z_i \right)^N = \frac{e^{-\frac{N\beta\hbar\omega}{2}}}{\left( 1 - e^{-\beta\hbar\omega} \right)^N} \quad (15)$$

Teniendo  $Z_C$  se nos abre el abanico de cosas que podemos calcular. En este enunciado, nos piden  $U$ ,  $c_V$  y  $S$ .

Con  $U$  nos referimos al *valor medio* de la energía total del sistema  $\langle E \rangle$ . Para esto podemos usar que  $\beta$  es el multiplicador de Lagrange responsable de fijar  $\langle E \rangle$ , con lo cual

$$U = \langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z_C}{\partial \beta} \quad (16)$$

Esto va a valer en general cuando  $\lambda$  sea el multiplicador de Lagrange asociado a fijar el valor medio de un observable  $A$

$$\langle A \rangle = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda} \quad (17)$$

En nuestro caso particular, verifiquen que se obtiene

$$U = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (18)$$

A modo de acotación: si por alguna razón los  $N$  osciladores de nuestro sistema estuvieran en el mismo estado (dado por el *número de excitación*  $n_0$ ), entonces la energía total del sistema sería simplemente

$$E = \sum_{i=1}^N (n_0 + 1/2)\hbar\omega = \frac{N\hbar\omega}{2} + N\hbar\omega n_0 \quad (19)$$

Obviamente, este no es nuestro caso, ya que cada oscilador puede tener cualquier *número de excitación*, distinto a los demás. Sin embargo, podemos interpretar nuestro resultado como

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N (n + 1/2)\hbar\omega = \frac{N\hbar\omega}{2} + N\hbar\omega \langle n \rangle \quad (20)$$

que al compararlo con la ec. (18) nos dice que el valor medio del número de excitación de los osciladores es

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (21)$$

[Guárdense este resultado para más adelante en la materia. No digo más para no espoilear...]

El calor específico  $c_V$  lo podemos calcular simplemente derivando a  $U$ , ya que a  $V, N$  constantes

$$dU = TdS - pdV + \mu dN = TdS = \delta Q_{rev} \quad (22)$$

con lo cual

$$c_V = \left( \frac{1}{N} \frac{\partial Q_{rev}}{\partial T} \right)_{V,N} = \left( \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (23)$$

Aplicando esta ecuación obtenemos

$$c_V = k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)^2} \quad (24)$$

El gráfico de dicha expresión está representado en la Figura 2, con el  $c_V$  en unidades de  $k_B$  y  $T$  en unidades de  $\hbar\omega/k_B$  (conocida como temperatura de Einstein  $\theta_E$ ). Podemos ver que para altas temperaturas  $c_V$  satura a  $k_B$  como predice el teorema de equipartición.

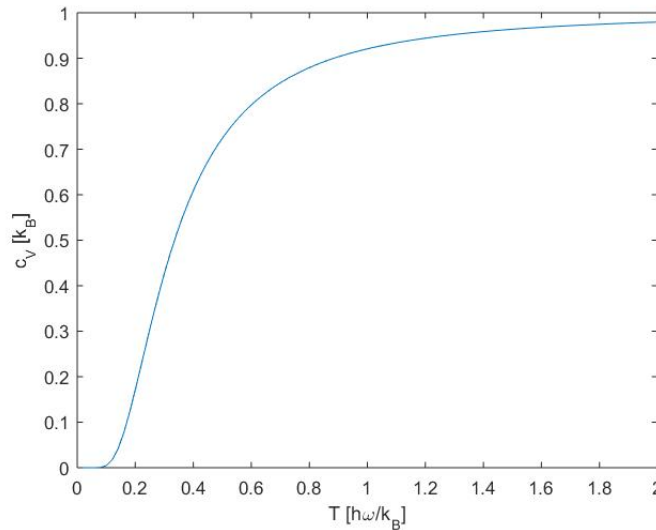


Figura 2

(b) Otra manera de hacer el puente entre la mecánica estadística y la termodinámica es relacionar la función de partición al potencial termodinámico correspondiente al ensamble en el que se trabajó:

La energía libre de Helmholtz  $F$  siempre se relaciona con la función de partición canónica  $Z_C$  de la siguiente manera

$$F = -k_B T \ln Z_C \quad (25)$$

Por otro lado el potencial grancanónico  $\Xi$  siempre se relaciona con la función de partición grancanónica  $Z_{GC}$  de la siguiente manera

$$\Xi = -k_B T \ln Z_{GC} \quad (26)$$

Y la energía libre de Gibbs  $G$  siempre se relaciona con la función de partición isobárica isotérmica  $Z_{II}$  de la siguiente manera

$$G = -k_B T \ln Z_{II} \quad (27)$$

En este caso usamos la ec. (25), y obtenemos

$$F(T, N) = \frac{N\hbar\omega}{2} + Nk_B T \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) \quad (28)$$

Como ya tenemos escrito un potencial termodinámico en términos de sus variables naturales, podemos extraer de ahí toda la información termodinámica que querramos. En particular, podemos obtener  $S$  a partir de una derivada primera del potencial

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = -Nk_B \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) - \frac{N\hbar\omega}{T} \frac{1}{\left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right)} \quad (29)$$

Y si quisiéramos a  $S$  en función de  $U$ , como pide el enunciado, podemos despejar  $\beta$  de la ec. (18),

$$\beta = \frac{1}{\hbar\omega} \ln \left( 1 + \frac{N\hbar\omega}{U - 1/2N\hbar\omega} \right) \quad (30)$$

y reemplazar esto en ec. (29). Comprueben que la expresión puede escribirse como

$$S = k_B \ln \left[ \left( 1 + \frac{N\hbar\omega}{U - N\hbar\omega/2} \right)^{\frac{U - N\hbar\omega/2}{\hbar\omega}} \left( 1 + \frac{U - N\hbar\omega/2}{N\hbar\omega} \right)^N \right] \quad (31)$$

## En el ensamble microcanónico

Para resolver cualquier problema en el ensamble microcanónico, debemos comenzar contando cuantos microestados hay para un macroestado **con energía fija**, es decir  $\Omega(E)$ . Luego, sabiendo el número de microestados para cada energía, podremos calcular la entropía para cada energía.

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E) \quad (32)$$

(c) Como dijimos antes, la energía total de nuestro sistema estará dada por la suma de la energía de cada oscilador (ya que estos en principio no interactúan entre si)

$$E = \sum_{i=1}^N (n_i + 1/2)\hbar\omega = \frac{N\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \sum_{i=1}^N n_i \quad (33)$$

De aquí vemos que algunos microestados, a pesar de tener distintos  $n_i$  en cada oscilador, pueden tener la misma energía. Lo único que importa para la energía total del sistema es la suma de todos los  $n_i$ , sin importar de qué oscilador proviene cada término de esa suma. Podemos decir que a  $E$  solo le importa el *número de excitaciones totales*  $M_0 = \sum_{i=1}^N n_i$ , y no cómo es que estas excitaciones se reparten entre cada oscilador.

Entonces, queremos contar la cantidad de microestados para  $U$  fija. Fijar  $U$  nos fija el número de excitaciones totales  $M_0$ . La cantidad de microestados posibles dependerá de cuántas formas haya de repartir esas  $M_0$  excitaciones en  $N$  osciladores. Los osciladores son **distinguibles** porque así lo

dice el enunciado. Las excitaciones, por otra parte, son **indistinguibles**. Para convencerles de esto pensemos en un oscilador individual. Por cada valor de  $n$  hay un único estado. Si fueran distinguibles, para  $n = 2$  deberían haber dos estados, según como ordenemos las dos excitaciones que hay.

La cantidad de formas de repartir  $M_0$  excitaciones indistinguibles en  $N$  osciladores distinguibles no es más que un ejemplo del ejercicio 5 de la guía 2 (en donde teníamos libros en lugar de excitaciones y cajas en lugar de osciladores). En cualquier caso, lo podemos representar gráficamente con bolitas y palitos/tabiques, y contar de cuantas maneras puedo permutar  $M_0$  bolitas indistinguibles y  $N - 1$  tabiques indistinguibles (que delimitan cada caja), obteniendo

$$\Omega(M_0) = \frac{(M_0 + N - 1)!}{M_0!(N - 1)!} \quad (34)$$

(d) Ahora simplemente hay que vincular a  $\Omega$  con  $S$ , y a  $M_0$  con  $E$ . Para eso, usamos que

$$S = k_B \ln(\Omega) = \ln(M_0 + N - 1)! - \ln M_0! - \ln(N - 1)! \quad (35)$$

y la aproximación de Stirling ( $\ln N! \approx N \ln N - N$ )

$$S = k_B \left[ (M_0 + N - 1) \ln(M_0 + N - 1) - (M_0 + N - 1) - M_0 \ln M_0 + M_0 - (N - 1) \ln(N - 1) + (N - 1) \right] \quad (36)$$

A esta altura que ya hemos asumido que  $M_0 \gg 1$  y  $N \gg 1$  para usar la aproximación de Stirling, también podemos tomar  $N - 1 \approx N$ . Comprueben que la expresión puede simplificarse a

$$S = k_B \ln \left[ \left(1 + \frac{N}{M_0}\right)^{M_0} \left(1 + \frac{M_0}{N}\right)^N \right] \quad (37)$$

Queda entonces vincular  $M_0$  con  $E$ , lo cual podemos hacer despejando  $E$  de la ec. (1) del enunciado

$$M_0 = \frac{E - N\hbar\omega/2}{\hbar\omega} \quad (38)$$

y reemplazar en ec. (37) obteniendo lo que nos piden

$$S(E) = k_B \ln \left[ \left(1 + \frac{N\hbar\omega}{E - N\hbar\omega/2}\right)^{\frac{E - N\hbar\omega/2}{\hbar\omega}} \left(1 + \frac{E - N\hbar\omega/2}{N\hbar\omega}\right)^N \right] \quad (39)$$

Podemos comprobar que coincide con la ec. (31), si hacemos el paralelismo ente  $U = \langle E \rangle$  y  $E$ . Esto podemos hacerlo en el límite termodinámico (mientras no estemos en una transición de fase). Para el ensamble canónico, si tomamos la distribución de las energías  $E$  del sistema alrededor de su valor medio  $U$ , la varianza de dicha distribución tiende a 0 a medida que  $N$  crece. Con lo cual, las energías de todos los microestados que tomamos para el ensamble canónico son muy cercanas al valor medio  $U$ . Noten que los resultados del microcanónico y del canónico no coinciden para  $N$  chico. En tal caso, no hubiesemos podido aplicar la aproximación de Stirling, y la expresión sería distinta.

Dejo para ustedes que expresen a  $S$  en función de  $T$  (o  $\beta$ ). Para esto pueden usar que  $1/T$  es la derivada de  $S$  respecto de  $E$  a  $V$  y  $N$  constantes. De esa expresión pueden despejar a  $E$  como función de  $T$  y  $N$ . Finalmente, hay que reemplazar a  $E(T, N)$  en  $S(E, N)$ , para obtener  $S(T, N)$ . Comprueben que también recuperan la expresión (29) que habían obtenido para el ensamble canónico.