El gas interactuante clásico

Lectura: M. Kardar Cap. 5, R. K. Pathria & P. D. Beale, Cap 10.

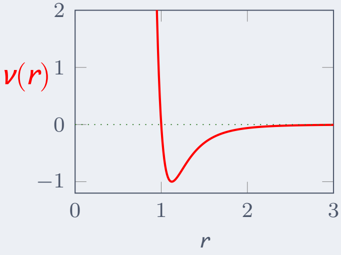
» Hamiltoniano

Un Hamiltoniano clásico general para N partículas

$$H_N = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + U(q_1, \cdots, q_N)$$

La función de partición canónica es

$$\begin{aligned} Z(T,V,N) &= \frac{1}{N!} \int e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} e^{-\beta U} \frac{d\Gamma_N}{h^{3N}} \\ &= Z_0(T,V,N) \left\langle e^{-\beta U} \right\rangle_0 \end{aligned}$$



donde $Z_0 = \left(\frac{V}{\lambda(T)^3}\right)^N \frac{1}{N!}$ y vamos a suponer $U = \sum_{i<j} v(r_{ij})$ con $r_{ij} = |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|$.

$$Z(N,T,V) = \frac{1}{N!}\frac{1}{\lambda^{3N}} \int \left(\prod_{i=1}^{N} d^3 q_i\right) e^{-\beta \sum_{j<k} v(r_{jk})}$$

Vamos a expandir en $f = e^{-\beta v(r)} - 1$ (función de Mayer f), con $f_{ij} = f(r_{ij})$.

$$\prod_{j<k}(1+f_{jk}) = \left(1 + \sum_{j<k} f_{jk} + \sum_{j<k,l<m} f_{jk} f_{lm} + \cdots\right)$$

expansión en racimos (clusters)

Contribuciones

- $\int \prod_{i=1}^{N} d^3 q_i \, 1 = V^N$ Gas Ideal.
- $$\int \prod_{i\neq j,k} d^3 q_i \int d^3 q_j \, d^3 q_k \, f_{jk} = V^{N-2} \int d^3 q_j d^3 q_k f_{jk}$$
$$= V^{N-2} \int d^3 R \, d^3 r f(r) = V^{N-1} \int f(r) d^3 r$$

Teniendo en cuenta que hay $\binom{N}{2} \simeq N^2/2$ términos

$$
\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{N!\,\lambda^{3N}} \left(V^N + V^{N-1}\frac{N^2}{2} \int d^3r\, f(r) + \cdots \right) \\
&= \frac{1}{N!\lambda^{3N}} V^N \left(1 + \frac{N}{V}\frac{N}{2} \int d^3r\, f(r) + \cdots \right) \\
&= Z_0 \left(1 + \frac{N}{V}\frac{N}{2} \int d^3r\, f(r) + \cdots \right)
\end{aligned}
$$

» Gas diluido

Supongamos que $\frac{N}{V}\int d^3r\, f \ll 1$

$$Z \simeq Z_0\left(1+\frac{N}{2}\frac{N}{V}\int f\,d^3r\right) \simeq Z_0\left(1+\frac{N}{2V}\int f\,d^3r\right)^N$$

Así

$$F = -k_BT\ln(Z) \simeq F_0 - Nk_BT\ln\left[1+\frac{N}{2V}\int f\,d^3r\right] \simeq F_0 - Nk_BT\frac{N}{2V}\int f\,d^3r$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}\bigg|_{T,N} = \frac{Nk_BT}{V}\left(1-\frac{N}{2V}\int f\,d^3r\right)$$

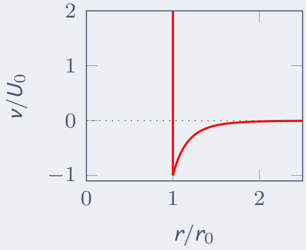
Es una expansión del virial

$$\frac{p}{nK_BT} = 1+B_2(T)\frac{N}{V}+B_3(T)\left(\frac{N}{V}\right)^2+\cdots\text{, con}\quad B_2(T) = -\frac{1}{2}\int d^3r\, f = -\frac{1}{2}\int d^3r\left[e^{-\beta v(r)}-1\right]$$

» Ejemplo

$$v(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r > r_0 \\ -U_0(\frac{r_0}{r})^6 & \text{si } r > r_0 \end{cases}$$

$$B_2(T) = -\frac{1}{2}\int_0^{\infty} 4\pi r^2 \left(e^{-\beta v} - 1\right) dr$$



A alta $T(\beta\mu U_0 \ll 1)$ finalmente,

$$B_2 = V_e(1 - \beta U_0), \quad \text{con} \quad V_e = \frac{2\pi}{3} r_0^3$$

Y la ecuación de estado (V_e "chico")

$$Nk_B T = \left[p + U_0 V_e \left(\frac{N}{V}\right)^2\right][V - NV_e]$$

» El caso general, en el gran canónico (M. Kardar 5.2)

$$Z_{GC} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(N,T,V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!}\left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right)^N \mathcal{S}_N \quad \text{con} \quad \mathcal{S}_N = \int \prod_{i=1}^{N} d^3q_i \prod_{i<j}(1+f_{ij})$$

Hay que ordenar y contar los términos en $\mathcal{S}_N$. Cada término lo represento por un gráfico, por ejemplo para el término

$$\left(\int d^3q_1\right)\left(\int d^3q_2 d^3q_3\, f_{23}\right)\left(\int d^3q_4 d^3q_5 d^3q_6\, f_{45} f_{56}\right)\left(\int d^3q_7\right)\cdots\left(\int d^3q_N\right)$$

Ahora defino, por conveniencia, b_ℓ a la suma sobre todos los clusters posibles de tamaño ℓ

$b_1 =$

$$b_1 = \int d^3q = V$$

$b_2 =$

$$b_2 = \int d^3q_1\, d^3q_2\, f_{12}$$

$b_3 =$

$$b_3 = \int d^3q_1\, d^3q_2\, d^3q_3\, [f_{12}f_{13} + f_{13}f_{32} + f_{21}f_{23} + f_{12}f_{23}f_{31}]$$

Finalmente, cada término (gráfico), se puede descomponer en n_1 clusters de 1, n_2 clusters de 2, etc. Por lo tanto

$$\mathcal{S}_N = \sum_{\{n_\ell\}'} \prod_\ell b_\ell^{n_\ell}\, W(\{n_\ell\}) \quad \text{donde} \quad \{n_\ell\}' \rightarrow \sum_\ell \ell n_\ell = N$$

¿Cuánto vale W para un conjunto dado de $\{n_\ell\}$?. Notemos, que hay distintas maneras de asignar las N partículas a los n_ℓ clusters de tamaño ℓ, y que dada una de ellas, hay varias maneras de armar los clusters en sí.
Así, tenemos

$$W = \frac{N!}{(1!)^{n_1}\,(2!)^{n_2}\,(3!)^{n_3}\cdots n_1!n_2!\cdots} = \frac{N!}{\prod_\ell n_\ell!(\ell!)^{n_\ell}}$$

Ejemplos

$$N = 3\left\{\; n_1 = 1, n_2 = 1 \right. \qquad \Big|\; W = 3$$

$$N = 4\left\{\begin{array}{c} n_1 = 0, n_2 = 2 \\ n_1 = 0, n_2 = 0, n_3 = 0, n_4 = 1 \\ n_1 = 2, n_2 = 1 \end{array}\right. \qquad \left|\begin{array}{l} W = \\ W = \\ W = \end{array}\right.$$

$$Z_{GC} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right)^N \sum_{\{n'_\ell\}} \frac{N! \prod_\ell b_\ell^{n_\ell}}{\prod_\ell n_\ell! (\ell!)_\ell^n}$$

Al ser el GC,

$$Z_{GC} = \sum_{\{n_\ell\}} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right)^{\sum_\ell \ell n_\ell} \prod_\ell \frac{b_\ell^{n_\ell}}{n_\ell! (\ell!)_\ell^n} = \sum_{\{n_\ell\}} \prod_\ell \frac{1}{n_\ell!} \left(\frac{e^{\beta\mu\ell} b_\ell}{\lambda^{3\ell} \ell!}\right)^{n_\ell}$$

$$= \prod_\ell \sum_{n_\ell}^{\infty} \frac{1}{n_\ell!} \left[\left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right)^\ell \frac{b_\ell}{\ell!}\right]^{n_\ell} = \prod_\ell \exp\left[\left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right)^\ell \frac{b_\ell}{\ell!}\right]$$

$$= \boxed{\exp\left[\sum_{\ell=1}^{\infty} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right)^\ell \frac{b_\ell}{\ell!}\right]}$$

Así, en términos de la fugacidad z, nos queda la ecuación de estado

$$\beta p V = \sum_{\ell=1}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda^3}\right)^{\ell} \frac{b_\ell}{\ell!} \quad , \langle N \rangle = z \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial z}\bigg|_{\beta, V} = \sum_{\ell=1}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda^3}\right)^{\ell} \frac{b_\ell}{(\ell-1)!}$$

con

$$\begin{aligned} b_1 &= \int d^3 q = V \\ b_2 &= \int d^3 q_1 d^3 q_2 f_{12} \\ b_3 &= \cdots \\ b_4 &= \cdots \end{aligned}$$