Física Teórica 3 — segundo cuatrimestre de 2023

Primer parcial resuelto

■ **Problema 1**. Un sistema está formado por partículas distinguibles que pueden aniquilarse de a pares. El número de partículas siempre es par. Si hay n partículas, la probabilidad por unidad de tiempo de que en el sistema se aniquile un par de partículas es 2λ por el número de pares.

a) Escribir la ecuación maestra para la probabilidad de que haya n partículas a tiempo t.

b) Verificar que la probabilidad se conserva.

c) Escribir la ecuación diferencial que satisface la función generatriz. La función generatriz no tiene ninguna aplicación en el resto del problema.

d) ¿Cuál es el tiempo de vida medio, $T(n)$, de un estado con n partículas?

e) Si inicialmente hay n partículas, ¿cuál es el tiempo medio, $\tau(n)$, hasta que no quedan partículas? ¿Cuál es el límite de $\tau(n)$ cuando $n \to \infty$?

■ **Solución**. Cuando en el sistema hay $n \geqslant 0$ partículas, el número de pares de partículas es

$$\tfrac{1}{2}n(n-1). \tag{1}$$

Sólo pueden ocurrir transiciones de n a $n-2$. La ecuación maestra es

$$\dot{p}_n = \lambda\big[(n+2)(n+1)p_{n+2} - n(n-1)p_n\big]. \tag{2}$$

Para eliminar la constante λ de todas las ecuaciones, podemos redefinir el tiempo $t \to \lambda t$, de modo que ahora el tiempo sea adimensional. La ecuación maestra se lee entonces como

$$\dot{p}_n = (n+2)(n+1)p_{n+2} - n(n-1)p_n. \tag{3}$$

Evidentemente, si n es impar y todas las probabilidades $p_k(0)$ con k impar son cero, entonces $p_n(t)$ es cero para todo t. La ecuación anterior también es válida para $n < 0$, asumiendo que inicialmente todas las probabilidades p_n con $n < 0$ sean cero. En verdad, para $n = -2$, queda

$$\dot{p}_{-2} = 0. \tag{4}$$

Una vez que aseguramos que $p_{-2}(t) = 0$, el resto de las probabilidades con $n < 0$ cumplen con la misma ecuación,

$$\dot{p}_n = 0, \qquad n < 0, \tag{5}$$

y por lo tanto son nulas para todo t. Sumando ambos miembros de la Ec. (3) sobre todos los enteros, es fácil comprobar que la probabilidad se conserva.

La función generatriz es

$$F(z,t) = \sum_n p_n z^n, \tag{6}$$

donde la suma es sobre todos los enteros. Multiplicando la ecuación maestra por z^n y sumando sobre n, resulta

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \sum_n (n+2)(n+1)p_{n+2}z^n - \sum_n n(n-1)p_n z^n. \tag{7}$$

Como la suma es sobre todos los enteros, podemos desplazar el índice de la primera sumatoria sin preocuparnos por sus límites,

$$\sum_n (n+2)(n+1)p_{n+2}z^n = \sum_n n(n-1)p_n z^{n-2} = \frac{\partial^2 F}{\partial z^2}. \tag{8}$$

Finalmente,

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \left(1 - z^2\right)\frac{\partial^2 F}{\partial z^2}. \tag{9}$$

La solución de esta ecuación no es para nada trivial.

Para calcular el tiempo de vida medio de un estado con n partículas, asumamos que en $t = 0$ hay n partículas. Si inicialmente hay cero partículas, el tiempo de vida medio del estado es infinito. Estudiemos lo que pasa cuando $n > 0$. La probabilidad de que haya n partículas a tiempo t y de que el sistema decaiga entre t y $t + dt$ es

$$dp = n(n-1)p(n,t\,|\,n,0)\,dt. \tag{10}$$

Esto es lo mismo que decir que la densidad de probabilidad de que las n partículas sobrevivan un tiempo t antes de aniquilarse es

$$f(t) = n(n-1)p(n,t\,|\,n,0). \tag{11}$$

La cuestión es calcular $p(n,t\,|\,n,0)$. Si inicialmente hay n partículas, todas las probabilidades p_j con $j > n$ son cero para todo tiempo. Entonces, la ecuación que satisface p_n es

$$\dot{p}_n = -n(n-1)p_n. \tag{12}$$

Puesto que la condición inicial es que haya n partículas a tiempo $t = 0$, debe ser $p_n(0) = 1$. La solución de la ecuación anterior con esta condición inicial es

$$p_n(t) = e^{-n(n-1)t}. \tag{13}$$

Por definición, esto es $p(n,t\,|\,n,0)$. Luego,

$$f(t) = n(n-1)e^{-n(n-1)t}. \tag{14}$$

Es fácil verificar que

$$\int_0^\infty dt\; f(t) = 1. \tag{15}$$

El valor medio del tiempo de vida del estado de n partículas es

$$T(n) = \int_0^\infty dt\ t\ f(t) = n(n-1) \int_0^\infty dt\ t\ e^{-n(n-1)t} = \frac{1}{n(n-1)} \int_0^\infty dx\ xe^{-x} = \frac{1}{n(n-1)}. \tag{16}$$

Recordemos que habíamos asumido que $n > 2$. Cuando $n = 0$, $T(0) = \infty$.

Si inicialmente $n = 0$, el tiempo necesario para decaer al estado con cero partículas es

$$\tau(0) = 0. \tag{17}$$

Si inicialmente hay $n \geqslant 2$, para decaer al estado con cero partículas, el sistema tiene que pasar sucesivamente por los estados con n, $n-2$, $\ldots$ y 2 partículas. El tiempo medio hasta llegar a cero partículas es la suma de tiempos de vida medios de cada estado:

$$\begin{aligned} \tau(n) &= T(n) + T(n-2) + \ldots + T(2) = \sum_{j=1}^{n/2} \frac{1}{2j(2j-1)} = \sum_{j=1}^{n/2} \left(\frac{1}{2j-1} - \frac{1}{2j} \right) \\ &= -\sum_{j=1}^{n} \frac{(-1)^j}{j}. \end{aligned} \tag{18}$$

Es obvio que si $n' > n$, es $\tau(n') > \tau(n)$. Lo que no es tan obvio es que cuando $n \to \infty$, el tiempo medio hasta la aniquilación completa es finito. En principio,

$$\lim_{n\to\infty} \tau(n) = \tau_\infty = -\sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j}. \tag{19}$$

Ahora bien, tenemos que

$$\frac{1}{1+x} = \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j x^j. \tag{20}$$

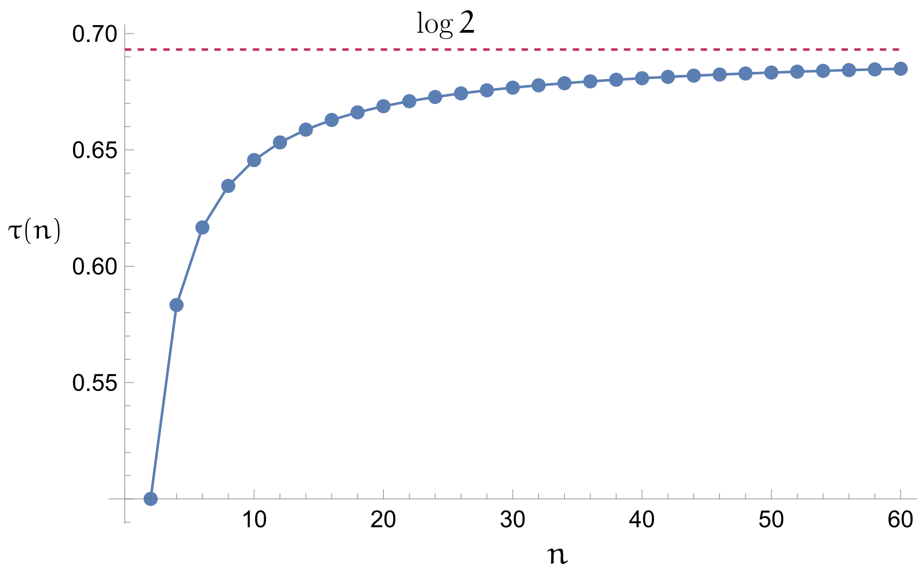
Integrando a ambos lados de la ecuación,

$$\log(1+x) = \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \frac{x^{j+1}}{j+1} = -\sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \frac{x^j}{j}. \tag{21}$$

Evaluando en $x = 1$, obtenemos que el miembro de la derecha es igual a $\log 2$. Uno podría tener dudas respecto a este resultado, puesto que el radio de convergencia de la serie es 1. Sin embargo, el resultado está garantizado por el teorema de Abel. En definitiva,

$$\tau_\infty = \log 2. \tag{22}$$

Cuantas más partículas hay, más rápido se aniquilan. El tiempo medio de decaimiento del sistema varía entre $\tau(0) = 0$ y $\tau_\infty = \log 2$. La figura muestra $\tau(n)$ con $n \geqslant 2$. Notar que $\tau(2) = \frac{1}{2}$.



■ **Problema 2**. Una cadena lineal está formada por N elementos, donde N es par. Cada elemento puede estar en dos estados, con energías cero y $\epsilon > 0$, respectivamente. No hay forma de distinguir entre los dos extremos de la cadena. Por ejemplo, si $N = 4$, las cadenas 1000 y 0001 son indistinguibles. La temperatura es $T = 1/(k\beta)$ y se define $x = e^{-\beta\epsilon}$.

a) Encuentre la función de partición en el ensamble canónico.

b) ¿Es extensivo el sistema respecto a N? ¿Qué sucede en el límite $N \to \infty$?

c) ¿Cuál es la probabilidad de que el sistema esté en una configuración simétrica? ¿Qué sucede en el límite $N \to \infty$? Por ejemplo, si $N = 4$, la cadena 1001 es simétrica.

■ **Solución**. Lo más sencillo es ver qué pasa para algún N relativamente pequeño, por ejemplo, $N = 4$. Si los extremos fueran distinguibles, los estados posibles serían:

$$\begin{array}{llll} 0000, & & 1001, & \\ 1000, & 0001, & 0110, & \\ 0100, & 0010, & 1110, & 0111, \\ 1100, & 0011, & 1101, & 1011, \\ 1010, & 0101, & 1111. & \end{array} \tag{23}$$

Vemos que hay dos clases de estados, los simétricos y los asimétricos. Los asimétricos forman pares, donde uno es el reflejo del otro. Los simétricos no tienen ningún estado reflejado diferente. Si todos los estados fueran asimétricos, para contar correctamente el número de estados con una dada energía, bastaría dividir por dos la función de partición de la cadena con extremos distinguibles,

$$Z \overset{!}{=} \frac{1}{2} \sum_{\text{estados}}{}' e^{-\beta E}. \tag{24}$$

La prima sobre la sumatoria indica que se suma sobre los estados de la cadena con extremos distinguibles. Esto sería correcto si todos los estados de la cadena con extremos distinguibles fueran asimétricos. En tal caso, cada estado en la cadena con extremos distinguibles tendría asociado un estado reflejado, del cual es indistinguible en la cadena con extremos indistinguibles. En realidad, no todos los estados de la cadena con extremos distinguibles son asimétricos y la función de partición (24) es incorrecta, porque un estado simétrico es idéntico al estado reflejado. Los estados simétricos de la cadena con extremos distinguibles no se dan de a pares. Al dividir por dos estamos contando sólo media contribución de los estados simétricos. Para corregir ese error, debemos restituir a la suma los estados erróneamente descontados. La función de partición correcta sería

$$Z = \frac{1}{2} \sum_{\text{estados}}{}' e^{-\beta E} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\text{estados}\\ \text{simétricos}}}{}' e^{-\beta E}. \tag{25}$$

La primera suma sobre todos los estados es la que hemos visto en clase para el sistema de los dos niveles. La suma se organiza de acuerdo al número de elementos en el estado con energía ϵ,

$$\sum_{\text{estados}}{}' e^{-\beta E} = \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} e^{-\beta\epsilon n} = (1+x)^N. \tag{26}$$

En un estado simétrico, si uno fija los estados de los primeros $N/2$ elementos, automáticamente quedan fijados los estados del resto de los elementos. De modo que uno sólo tiene la libertad de definir los estados de media cadena,

$$\sum_{\substack{\text{estados}\\ \text{simétricos}}}{}' e^{-\beta E} = \sum_{n=0}^{N/2} \binom{\frac{N}{2}}{n} e^{-2n\beta\epsilon} = \left(1+x^2\right)^{N/2}. \tag{27}$$

El factor 2 en la exponencial tiene en cuenta que si hay n elementos en el estado con energía ϵ en una mitad de la cadena, en total habrá $2n$ elementos en ese estado en la cadena completa.

Finalmente,

$$Z = \tfrac{1}{2}(1+x)^N + \tfrac{1}{2}(1+x^2)^{N/2} = \tfrac{1}{2}(1+x)^N \left\{ 1 + \left[\frac{1+x^2}{(1+x)^2} \right]^{N/2} \right\}. \tag{28}$$

La energía libre de Helmholtz es

$$F = -kT \log Z = kT \log 2 - NkT \log(1+x) - kT \log\left\{ 1 + \left[\frac{1+x^2}{(1+x)^2} \right]^{N/2} \right\}. \tag{29}$$

Esta función no es extensiva. Pueden verificar que la entropía tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero, de manera que el sistema satisface el tercer principio.

Mientras $T \neq 0$, cuando $N \gg 1$, el término proporcional a $\log 2$ en la energía libre de Helmholtz se vuelve despreciable. Con respecto al último término en la Ec. (29), escribámoslo como

$$f(T,N) = -kT \log\left(1+y^N\right), \tag{30}$$

donde

$$y = \frac{\sqrt{1+x^2}}{1+x} = \sqrt{\frac{1+x^2}{(1+x)^2}}. \tag{31}$$

Si $T \neq 0$, es $x > 0$. Por lo tanto,

$$y < 1. \tag{32}$$

Si $N \gg 1$, entonces será $y^N \ll 1$. La propia $f(T, N)$ será un número pequeño. De manera que para $T \neq 0$, cuando $N \gg 1$, el sistema será extensivo con el grado de aproximación que se quiera.

Para contestar a la última pregunta del ejercicio. La probabilidad de que uno de estos sistemas esté en un dado microestado sólo depende de la energía,

$$P(\text{estado}) = \frac{e^{-\beta E}}{Z}. \tag{33}$$

La probabilidad de que esté en un estado simétrico será la suma de las probabilidades sobre los estados simétricos,

$$P(\text{estado simétrico}) = P_S = \frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{N/2}\binom{\frac{N}{2}}{n}x^{2n} = \frac{1}{Z}(1+x^2)^{N/2}. \tag{34}$$

Usando el resultado (28),

$$P_S = \frac{2y^N}{1+y^N}. \tag{35}$$

Si $T \neq 0$, como $0 < y < 1$, esta probabilidad tiende a cero cuando $N \to \infty$. Esto no tiene nada de extraño. El número total de estados es

$$N_{\text{estados}} = \tfrac{1}{2}\left(2^N + 2^{N/2}\right), \tag{36}$$

y el número de estados simétricos,

$$N_S = 2^{N/2}. \tag{37}$$

La fracción de estados simétricos es

$$\frac{N_S}{N_{\text{estados}}} = \frac{2}{1+2^{N/2}}. \tag{38}$$

Independientemente de las consideraciones termodinámicas, esto tiende a cero cuando $N \to \infty$. Ahora bien, si $T = 0$, es $y = 1$, y entonces

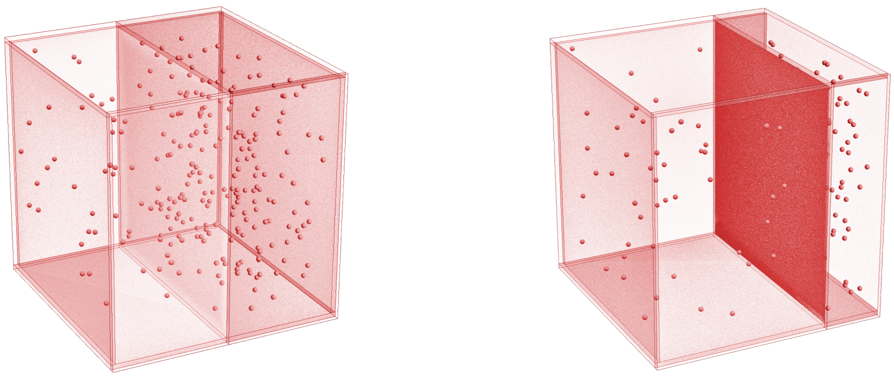
$$P_S = 1. \tag{39}$$

Esto tampoco tiene nada de extraño. A temperatura cero, la probabilidad del estado $00\ldots0$ es uno.

Problema 3. Un recipiente cilíndrico de volumen $2V$ contiene N partículas indistinguibles de un gas ideal, como muestra la figura. Mediante un procedimiento que no nos está dado revelar, cuando una partícula está en la mitad izquierda del recipiente, su energía es cp, mientras que si está en la mitad derecha, su energía es $p^2/2m$. Las partículas pueden pasar libremente de una mitad del recipiente a la otra. La temperatura del sistema es $T = 1/(k\beta)$.

a) Encontrar la fracción de partículas en cada mitad del recipiente en el equilibrio.

b) La fracción de partículas en cada mitad del recipiente es la encontrada en el ítem anterior, pero ahora los dos compartimientos en los que está dividido el recipiente están separados por una pared móvil. A la izquierda de la pared, la energía de cada partícula es cp; a la derecha, $p^2/2m$. Encontrar la fracción del volumen total que ocupa cada compartimiento en el equilibrio.



■ **Solución**. Puede considerarse que el sistema total está formado por dos subsistemas que intercambian partículas y energía. En el equilibrio, los potenciales químicos deben ser iguales. Para relacionar los potenciales químicos con los números medios de partículas, lo más sencillo es usar el ensamble gran canónico.

Para la mitad ultrarrelativista del sistema, la función de partición en el ensamble canónico es

$$Z_a = \frac{1}{N_a!}\left(\frac{V}{h^3}\int d^3p\; e^{-\beta c p}\right)^N = \frac{1}{N_a!}\left[\frac{4\pi V}{(hc\beta)^3}\int_0^\infty du\; u^2 e^{-u}\right]^{N_a}. \tag{40}$$

Ya sea que uno calcule la integral usando partes (por ejemplo), o que recuerde que

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty dt\; t^{x-1}e^{-t} = (x-1)!, \tag{41}$$

el resultado es

$$Z_a = \frac{1}{N_a!}\left(\frac{V}{\lambda_a^3}\right)^{N_a}. \tag{42}$$

donde

$$\lambda_a^3 = \frac{(hc\beta)^3}{8\pi}. \tag{43}$$

La función de partición en el gran canónico es

$$\mathcal{Z}_a = \sum_{N_a=0}^{\infty} Z_a z^{N_a} = \exp\left(\frac{zV}{\lambda_a^3}\right). \tag{44}$$

El número medio de partículas es

$$N_a = z\,\frac{\partial \log \mathcal{Z}_a}{\partial z} = \frac{zV}{\lambda_a^3}. \tag{45}$$

Para la mitad no relativista del sistema,

$$Z_b = \frac{1}{N_b!}\left(\frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty dp\; p^2 e^{-\beta p^2/2m}\right)^{N_b} = \frac{1}{N_b!}\left[\frac{4\pi V}{h^3}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2}\int_0^\infty du\; u^2 e^{-u^2}\right]^{N_b} \tag{46}$$

La integral puede hacerse por partes o, alternativamente, reescribirse como

$$\int du\; u^2 e^{-u^2} = \tfrac{1}{2}\int dy\; y^{1/2} e^{-y} = \tfrac{1}{2}\Gamma\left(\tfrac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{4}. \tag{47}$$

En el último paso usamos que

$$\Gamma\left(\tfrac{3}{2}\right) = \tfrac{1}{2}\Gamma\left(\tfrac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \tag{48}$$

Luego,

$$Z_b = \frac{1}{N_b!}\left(\frac{V}{\lambda_b^3}\right)^{N_b}, \tag{49}$$

donde

$$\lambda_b^3 = \left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)^{3/2}. \tag{50}$$

La función de partición gran canónica será

$$\mathcal{Z}_b = \exp\left(\frac{zV}{\lambda_b^3}\right). \tag{51}$$

La deducción de este resultado no era necesaria. Si uno recordaba esta expresión, podría haber partido desde aquí. El número medio de partículas resulta así

$$N_b = z\,\frac{\partial \log \mathcal{Z}_b}{\partial z} = \frac{zV}{\lambda_b^3}. \tag{52}$$

Para determinar z, imponemos la condición de que el número total de partículas sea N,

$$N = N_a + N_b = \frac{zV}{\lambda_a^3} + \frac{zV}{\lambda_b^3}. \tag{53}$$

Por lo tanto,

$$z = \frac{N}{V}\left(\frac{1}{\lambda_a^3} + \frac{1}{\lambda_b^3}\right)^{-1}. \tag{54}$$

La fracción de partículas en cada mitad del recipiente será

$$\frac{N_a}{N} = \frac{\lambda_b^3}{\lambda_a^3 + \lambda_b^3}, \qquad \frac{N_b}{N} = \frac{\lambda_a^3}{\lambda_a^3 + \lambda_b^3}. \tag{55}$$

Si se cierra la división en el recipiente con una pared móvil, en el equilibrio las presiones a ambos lados de la pared deben ser iguales. La presión de un gas ideal en el límite clásico, sea relativista o no relativista, es

$$P = \frac{NkT}{V}. \tag{56}$$

Entonces,

$$\begin{aligned} P_a &= \frac{N_a kT}{V_a} = \frac{NkT}{V_a} \frac{\lambda_b^3}{\lambda_a^3 + \lambda_b^3}, \\ P_b &= \frac{N_a kT}{V_a} = \frac{NkT}{V_b} \frac{\lambda_a^3}{\lambda_a^3 + \lambda_b^3}. \end{aligned} \tag{57}$$

Para que las presiones sean iguales, debe cumplirse la siguiente condición:

$$V_b \lambda_b^3 = V_a \lambda_a^3. \tag{58}$$

Además, como

$$V_a + V_b = 2V, \tag{59}$$

las fracciones del volumen total que ocupa cada compartimiento serán

$$\frac{V_a}{2V} = \frac{\lambda_b^3}{\lambda_a^3 + \lambda_b^3}, \qquad \frac{V_b}{2V} = \frac{\lambda_a^3}{\lambda_a^3 + \lambda_b^3}. \tag{60}$$