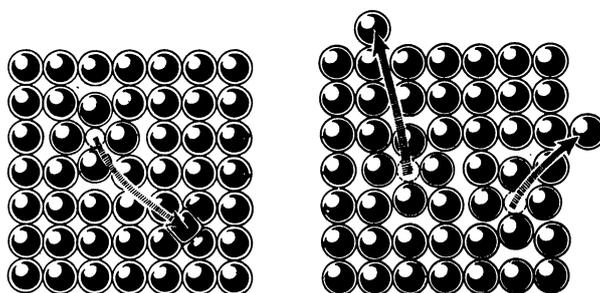


Problema 8

Se tienen N átomos iguales formando una red cristalina perfecta. Si se extraen n átomos de sus lugares en la red (con $1 \ll n \ll N$) y se los coloca en posiciones intersticiales, se obtienen n defectos de tipo Frenkel. El número N' de posiciones intersticiales en la red es del orden de magnitud de N . Sea W la energía necesaria para producir un defecto Frenkel. Halle el valor de $\langle E \rangle = W \langle n \rangle$ y de allí muestre que

$$\langle n \rangle \approx \sqrt{NN'}e^{-\beta W/2}.$$

Grafique cualitativamente $\Omega(n)e^{-\beta nW}$ en función de n .



A la izquierda, defectos tipo Frenkel; a la derecha, de tipo Schottky. Figura tomada del libro de Kubo, *Statistical Mechanics*.

Solución. Ensamble microcanónico. Podemos suponer que la red cristalina tiene N átomos, que en su estado más bajo de energía ocupan los N sitios regulares de la red. Éste será el estado más probable a bajas temperaturas. A medida que la temperatura se hace del orden de W , empezará a formarse un número apreciable de defectos. El estado macroscópico del sistema está caracterizado por el número n de defectos. Sin embargo, a este estado corresponde un gran número de estados microscópicos, que puede calcularse del siguiente modo: hay $\binom{N}{n}$ maneras de extraer los átomos de los sitios regulares de la red, y $\binom{N'}{n}$ maneras de distribuirlos entre los intersticios. Notar que aquí estamos tratando a los átomos como indistinguibles y no nos preguntamos qué átomo va a parar a cuál intersticio. Implícitamente también estamos suponiendo que la red existe con independencia de los átomos. Sacamos un átomo de un sitio, pero el sitio, aunque vacío, sigue estando. Esto puede ser cierto si al sacar un átomo el potencial del resto de la red no se modifica demasiado. Pero si uno arranca la mitad de un cristal, no tiene ningún sentido decir que en el espacio que ocupaba la mitad faltante sigue habiendo $\frac{N}{2}$ sitios vacíos.

En definitiva, el número de microestados es

$$\Omega(n) = \binom{N}{n} \binom{N'}{n},$$

y por lo tanto

$$S(n) = k \log \left[\binom{N}{n} \binom{N'}{n} \right].$$

Debiéramos en realidad escribir S como función de la energía, pero alcanza con saber que $\mathcal{E} = nW$. La temperatura a la que hay n defectos en equilibrio está dada por

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} = \frac{1}{W} \frac{\partial S(n)}{\partial n}.$$

La última derivada se calcula fácilmente,

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{k}{W} \left[\log \left(\frac{N-n}{n} \right) + \log \left(\frac{N'-n}{n} \right) \right], \\ \Rightarrow \quad \beta W &= \log \left(\frac{NN'}{n^2} - \frac{(N+N')}{n} + 1 \right). \end{aligned} \quad (1)$$

Este resultado es válido siempre que N , N' , n , $N-n$ y $N'-n$ sean números muy grandes.

En la circunstancia particular en que n sea mucho menor que N y N' , dentro del logaritmo el término dominante es el primero. Luego,

$$\beta W \approx \log \left(\frac{NN'}{n^2} \right).$$

Entonces

$$n \approx e^{-\beta W/2} \sqrt{NN'}.$$

La hipótesis de un número bajo de defectos será consistente con este resultado siempre que $\beta W \gg 1$, es decir, a temperaturas suficientemente bajas.

El camino difícil para llegar al resultado anterior hubiera sido resolver primero n , a partir de la Ec. (1), y luego aproximar, en lugar de aproximar y luego resolver; véase si no:

$$\begin{aligned} (1 - e^{-\beta W})n^2 + (N + N')e^{-\beta W}n - NN'e^{-\beta W} &= 0, \\ \Rightarrow \quad n &= \frac{1}{2(1 - e^{-\beta W})} \left[-(N + N')e^{-\beta W} + e^{-\beta W/2} \sqrt{(N - N')^2 e^{-\beta W} + 4NN'} \right]. \end{aligned}$$

Uno espera que n sea mucho menor que N y N' cuando kT sea mucho menor que W , lo que implica que $e^{-\beta W}$ es un número pequeño. Definiendo $x = e^{-\beta W/2}$ y expandiendo la solución para n en potencias de x queda, igual que antes,

$$n \approx \sqrt{NN'}x - \frac{1}{2}(N + N')x^2 \approx \sqrt{NN'}x. \quad (2)$$

Sin necesidad de asumir que $e^{-\beta W}$ es pequeño, si $N = N'$, también queda una expresión bastante sencilla,

$$n = \frac{Ne^{-\beta W/2}}{1 + e^{-\beta W/2}}.$$

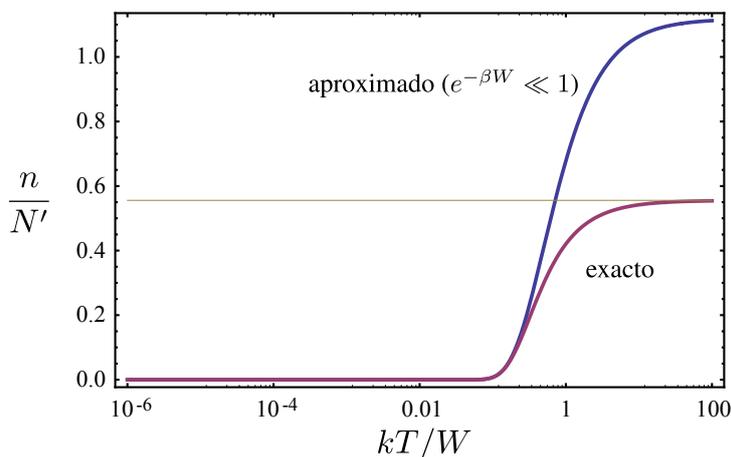
Conviene definir $\alpha = N/N'$, la proporción entre sitios e intersticios. Así, la fracción de intersticios ocupados se escribe de manera universal,

$$\frac{n}{N'} = \frac{1}{2(1 - e^{-\beta W})} \left[-(\alpha + 1)e^{-\beta W} + e^{-\beta W/2} \sqrt{(\alpha - 1)^2 e^{-\beta W} + 4\alpha} \right].$$

Para altas temperatura, β tiende a cero y $e^{-\beta W}$ tiende a uno y

$$n \rightarrow \frac{\alpha}{\alpha + 1}.$$

Si el número de sitios es igual al de intersticios, $n \rightarrow \frac{1}{2}$, como en un sistema de espines a alta temperatura. De todas maneras suponer que hay una fracción grande de intersticios ocupados puede invalidar todo el tratamiento, puesto que ya no se trataría de un cristal. Abajo se muestra el comportamiento de n y de la expresión aproximada (2), válida para bajas temperaturas y bajo número de ocupación; se ha tomado $\alpha = 1.25$.



Ensamble canónico. Hay que calcular la función de partición

$$Z = \sum_{n=0}^{\min(N, N')} \Omega(n) e^{-n\beta W} = \sum_{n=0}^{\min(N, N')} \binom{N}{n} \binom{N'}{n} e^{-n\beta W}. \quad (3)$$

El límite superior de la suma tiene en cuenta que no podemos sacar más átomos de los que hay originalmente en los sitios regulares, ni formar más defectos que el número de intersticios. Si queremos saber el número medio de defectos, bastará con calcular la siguiente derivada

$$\langle n \rangle = - \frac{\partial \log Z}{\partial \beta W}. \quad (4)$$

Las sumas en donde interviene el producto de dos números combinatorios no son tan reconocibles como las que involucran un solo número combinatorio. Sin embargo, son sumas bastante estudiadas y existen muchos resultados generales.* Pero lo bueno de trabajar con grandes números es que uno se ve liberado de la necesidad de evaluar exactamente este tipo de sumas. El resultado será aproximado, pero el error en las cantidades termodinámicas de interés resultará increíblemente pequeño cuando los números involucrados sobrepasen unas pocas potencias de 10.

Mencionaremos el método y luego intentaremos justificarlo. El método consiste en aproximar las sumas por el máximo de sus términos:

$$Z = \sum_{n=0}^{\min(N, N')} \binom{N}{n} \binom{N'}{n} e^{-n\beta W} \approx \left[\binom{N}{n} \binom{N'}{n} e^{-n\beta W} \right]_{\max}. \quad (5)$$

*En la siguiente sección se da una expresión cerrada para Z cuando $N = N'$.

Será una buena aproximación siempre que sean unos pocos términos los que determinen con precisión suficiente el valor de la suma. Más abajo veremos en qué sentido esto es cierto.

Ahora lo que hay que hacer es encontrar el número n que maximiza el término general en la suma (5). Es más práctico plantear el problema en términos del logaritmo y no de los términos en sí,

$$g(n) = \log \left[\binom{N}{n} \binom{N'}{n} e^{-n\beta W} \right].$$

Maximizar el argumento del logaritmo es equivalente a maximizar el propio logaritmo. Aunque n toma sólo valores enteros, si N y N' son números muy grandes puede considerarse que $g(n)$ es una función continua y derivable de la variable real n . Si quieren una justificación de este procedimiento, definan la variable $x = n/N$ y fíjense qué pasa con los valores que puede tomar x a medida que N se hace más y más grande.

Entonces, tratando a $g(n)$ como una función continua, lo siguiente es asumir que en la región que alcanza su máximo n también es un número grande, lo mismo que $N - n$ y $N' - n$. Puede en este caso usarse la fórmula de Stirling para aproximar los números combinatorios,

$$g(n) \approx \left[N \log N - (N - n) \log(N - n) - n \log n \right] + \left[N' \log N' - (N' - n) \log(N' - n) - n \log n \right] - n\beta W.$$

Entonces, al plantear $g'(n) = 0$ se obtiene

$$\log \left(\frac{N - n}{n} \right) + \log \left(\frac{N' - n}{n} \right) - \beta W = 0.$$

Ésta es la misma ecuación (1) que obtuvimos en el ensamble microcanónico, de manera que se llega a la misma solución. Finalmente,

$$Z \approx \left[\frac{N^N}{n^n (N - n)^{N-n}} \right]_{n=n_{\max}} e^{-\beta W n_{\max}},$$

donde

$$n_{\max} = \frac{1}{2(1 - e^{-\beta W})} \left[-(N + N')e^{-\beta W} + e^{-\beta W/2} \sqrt{(N - N')^2 e^{-\beta W} + 4NN'} \right]. \quad (6)$$

Para calcular el número medio de defectos no es necesario, por suerte, evaluar explícitamente Z , porque al calcular (4) los factores que no dependen de βW son irrelevantes:

$$\langle n \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta W} \approx -\frac{\partial}{\partial \beta W} \left\{ \log \left[\frac{N^N}{n^n (N - n)^{N-n}} \right]_{n=n_{\max}} - \beta W n_{\max} \right\} = n_{\max}.$$

Este resultado era más que esperable, ya que la función de partición aproximada incluye un único valor de n .

Ensamble gran canónico. Consideremos un cristal con un número de partículas muy grande. El cristal hace las veces de reservorio en el ensamble del gran canónico para cualquier fracción de sí mismo lo suficientemente pequeña. Ésta es una manera explícita de formular el ensamble. Ahora bien, ¿cuál es la fracción más pequeña del cristal que uno puede analizar sin perder la esencia del problema? Si todos los sitios

del cristal fueran equivalentes, bastaría con considerar un único sitio. Pero en un cristal con sitios regulares e intersticios hay que elegir una fracción del cristal que represente a ambos sistemas. Sería suficiente entonces con estudiar un sitio y un intersticio. Para ambos, el resto del cristal funciona de reservorio en el gran canónico.[†]

Tanto el sitio como el intersticio pueden tener uno o ningún átomo. Supongamos que la energía de un sitio ocupado es $-\epsilon_s$, y la de un intersticio ocupado $-\epsilon_i$. Formar un defecto requiere energía, de modo que

$$-\epsilon_i + \epsilon_s = W > 0.$$

La función de partición de cada sistema es

$$Z_s = 1 + ze^{-\beta\epsilon_s}, \quad Z_i = 1 + ze^{-\beta\epsilon_i}.$$

La fugacidad $z = e^{\beta\mu}$ es la misma para ambos, puesto que están en contacto con un reservorio en común. Los números medios de ocupación valen, respectivamente,

$$n_s = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\epsilon_s + \mu)}}, \quad n_i = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\epsilon_i + \mu)}}.$$

Lo que queremos es calcular n_i a una dada temperatura. La cuestión entonces es cómo averiguar el potencial químico que aparece en estas ecuaciones. La solución surge de considerar al sistema nuevamente como un todo. Un cristal con N sitios regulares y N' intersticios tiene exactamente N átomos. Si en un instante dado, de los N sitios una fracción f está ocupada, y de los N' intersticios una fracción f' , debe cumplirse

$$N = fN + f'N'.$$

Si promediamos respecto del tiempo (que por definición debe ser equivalente al promedio en el ensamble)

$$N = \langle f \rangle N + \langle f' \rangle N'.$$

Ahora bien, $\langle f \rangle$ representa el promedio de la fracción de sitios ocupados. Pero, siendo todos los sitios equivalentes, esta fracción debe ser igual al valor medio del número de ocupación de un solo sitio. De modo que puede afirmarse que $\langle f \rangle = n_s$ y, análogamente, que $\langle f' \rangle = n_i$. Entonces queda

$$N = n_s N + n_i N',$$

$$\Rightarrow N = \frac{N}{1 + e^{-\beta(\epsilon_s + \mu)}} + \frac{N'}{1 + e^{-\beta(\epsilon_i + \mu)}}. \quad (7)$$

Ésta es la ecuación que determina el potencial químico. El argumento anterior no dice nada extraordinario. En esencia, lo único que afirma es que la proporción entre sitios ocupados e intersticios ocupados, no depende

[†]Podría resultar más natural definir como unidad mínima del cristal una región tal que el cociente entre sitios e intersticios sea una fracción irreducible e igual a N/N' . Se trata de elecciones equivalentes. El problema es que nada asegura que N/N' no sea ya irreducible; pero lo más razonable es que esta proporción pueda escribirse como una fracción p/q con p y q del orden de unas pocas unidades. De todas formas, es irrelevante, basta con tomar por lo menos un sitio y por lo menos un intersticio, la proporción no importa.

del tamaño de la fracción de cristal que se considere. Otra manera de decirlo es que si hay α sitios por cada intersticio, en una región con α sitios y un intersticio debe haber en promedio α átomos, porque esa es la cantidad de átomos que había antes de formar los defectos.

Volviendo a la Ec. (7), conviene describirla un poco. Definamos

$$\lambda = N'/N, \quad y = e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}, \quad x = e^{-\beta(\epsilon_i - \epsilon_s)} [= e^{\beta W}].$$

Con esto resulta

$$1 = \frac{1}{1+y} + \frac{\lambda}{1+xy},$$

$$\Rightarrow xy^2 + y(1-\lambda) - \lambda = 0.$$

La solución físicamente aceptable es la que da $y > 0$,

$$y_{\text{sol}} = \frac{1}{2x} \left[-(1-\lambda) + \sqrt{(1-\lambda)^2 + 4x\lambda} \right].$$

El número medio de intersticios ocupados resulta así

$$n_i N' = \frac{N'}{1 + xy_{\text{sol}}}.$$

Queda como ejercicio, comprobar que se recupera la expresión (6).

Sobre la aproximación de Z por el máximo de los términos en la suma $\sum \Omega(\mathcal{E})e^{-\beta\mathcal{E}}$

En el problema anterior, al plantear el ensamble canónico nos topamos con la suma

$$Z = \sum_{n=0}^{\min(N, N')} \binom{N}{n} \binom{N'}{n} e^{-n\beta W},$$

a la que aproximamos por el mayor de sus términos,

$$Z \approx \left[\binom{N}{n} \binom{N'}{n} e^{-n\beta W} \right]_{\text{max}}.$$

La clave de este método está en los coeficientes binomiales, en los grandes números involucrados y en el hecho de que la magnitud fundamental no es Z sino su logaritmo.

El uso de una función de partición para calcular propiedades del equilibrio está justificado siempre que las fluctuaciones de las variables termodinámicas alrededor de sus valores medios sean pequeñas. Para que esto sea cierto, la distribución de probabilidades debe tener la forma de una campana muy aguda, centrada en los valores medios de las variables termodinámicas. En el ensamble canónico, la única variable es la energía. Cuando la suma que define la función de partición se escribe como

$$Z = \sum_{\mathcal{E}} \Omega(\mathcal{E})e^{-\beta\mathcal{E}}, \quad (8)$$

cada término $\sigma_{\mathcal{E}} = \Omega(\mathcal{E})e^{-\beta\mathcal{E}}$, a menos de un factor de proporcionalidad Z^{-1} , representa la probabilidad de encontrar al sistema en un estado de energía \mathcal{E} . La condición de que la distribución de probabilidades sea una campana muy pronunciada en torno del valor medio de la energía, implica que sólo los términos con $\mathcal{E} \approx U$ pueden ser apreciablemente distintos de cero. En especial, el valor medio de la energía no puede diferir en mucho de su valor más probable, que está dado por el máximo término en la suma (8). En situaciones ordinarias, aproximar una suma por el máximo de sus términos podría dar, cuanto mucho, una estimación de su valor, pero dudaríamos bastante antes de usar este valor como si fuera el verdadero. Aplicado a la función de partición, el método consistiría en aproximarla por este único término,

$$Z = \sum_{\mathcal{E}} \sigma_{\mathcal{E}} \approx \sigma_{\max},$$

donde $\sigma_{\max} = \max\{\sigma_{\mathcal{E}}\}$. La pregunta natural es qué derecho tiene uno a usar esta estimación como si fuera en realidad una buena aproximación de Z y seguir adelante con los cálculos como si nada hubiera pasado. A lo sumo podría asegurarse lo siguiente

$$\sigma_{\max} < Z < N\sigma_{\max}. \quad (9)$$

Por experiencia con otros sistemas resolubles de manera exacta, uno espera que la función de partición sea del orden e^N . Si esto es cierto, la desigualdad anterior requiere que σ_{\max} sea del mismo orden e^N . Y es aquí donde cobra importancia el hecho de que la cantidad fundamental sea el logaritmo de Z y no Z , porque la desigualdad anterior entonces se escribe como

$$\log \sigma_{\max} < \log Z < \log N + \log \sigma_{\max}.$$

Si se aproxima $\log Z$ por $\log \sigma_{\max}$, el error que se estará cometiendo será, como mucho, igual a $\log N$, frente a cantidades que son del orden de $\log e^N$. El error relativo será así de orden $(\log N)/N$. Cuando N es mucho mayor que 1, este error es por completo despreciable.

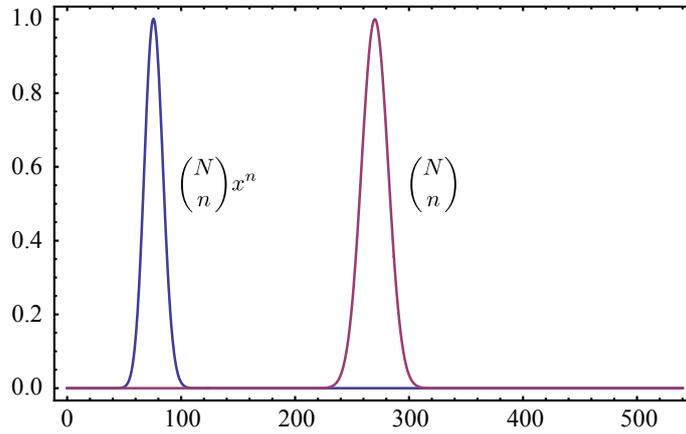
El resultado anterior es bastante chocante a primera vista. Supongamos que se trate de un sistema típico de 10^{23} partículas. Bien podría uno detenerse en la desigualdad (9), desanimado por el hecho de no poder decir si Z vale σ_{\max} o $10^{23}\sigma_{\max}$, una pequeña incerteza de 23 órdenes de magnitud.[‡] Sin embargo, este factor, trasladado al logaritmo de Z , llega convertido en un error relativo del orden de $23/10^{23}$. Para la mayoría de los fines prácticos, termina siendo $\log Z = \log \sigma_{\max}$. Una aproximación potencialmente desastrosa para la función, pero aceptable para su logaritmo, al punto de reemplazar el signo aproximado por la igualdad.

Veamos algunos casos particulares. La función de partición en el ensamble canónico de un sistema de N partículas que pueden tener energía 0 y ϵ se calcula exactamente:

$$Z = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} e^{-n\beta\epsilon} = (1+x)^N,$$

donde $x = e^{-\beta\epsilon}$. La figura de abajo muestra cómo se comportan las funciones $\binom{N}{n}$ y $\binom{N}{n}x^n$ para $N = 540$ y $x = \frac{1}{6}$; en la figura, cada función está normalizada, para poder mostrarlas en un mismo gráfico.

[‡]Imagínense un enunciado similar aplicado en otros contextos; por ejemplo, *la masa del protón está entre 10^{-26} kg y 1 g; la masa de la Tierra está entre 10 y 10^{24} kg.*



Luego de aplicar la aproximación de Stirling, cada término en la suma es

$$\sigma_n = \binom{N}{n} x^n \approx \frac{N^N x^n}{n^n (N-n)^{(N-n)}}.$$

Tomando el logaritmo y buscando el máximo, luego de algunos cálculos elementales se obtiene

$$n_{\max} = \frac{Nx}{1+x}, \quad \sigma_{\max} \approx (1+x)^N.$$

Puede sorprender que σ_{\max} dé lo mismo que el resultado exacto. Además no se cumple la desigualdad (9). En realidad, si se usa la fórmula de Stirling más precisa,

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n,$$

n_{\max} sigue dado por la fórmula anterior, pero el resultado para σ_{\max} se aparta del valor exacto de Z ,

$$\sigma_{\max} \approx \frac{(1+x)}{\sqrt{2\pi Nx}} (1+x)^N. \quad (10)$$

Usar una peor aproximación para el número combinatorio llevó accidentalmente al resultado exacto para Z , pero con seguridad a un resultado menos preciso para σ_{\max} .

Podemos verificar algunas de las cosas de las que hablamos antes. Por ejemplo, ver que $\sigma_{\max} < Z$. Puesto que, por hipótesis, n_{\max} es un número grande, y debido a que x está entre 0 y 1, el resultado

$$n_{\max} = \frac{Nx}{1+x},$$

implica que Nx es un número mucho más grande que uno. Luego, el factor que multiplica al resultado exacto en la Ec. (10) es

$$\frac{(1+x)}{\sqrt{2\pi Nx}} \ll 1.$$

Así verificamos que $\sigma_{\max} < Z$, y no sólo eso, sino que $\sigma_{\max} \ll Z$. Pero el logaritmo viene a salvar las cosas, porque

$$\log \sigma_{\max} \approx \log \left[\frac{(1+x)}{\sqrt{2\pi Nx}} \right] + N \log(1+x).$$

El error relativo es

$$\left| \frac{\log \sigma_{\max} - \log Z}{\log Z} \right| \sim \frac{\log N}{N}.$$

Como siguiente ejemplo consideremos la función de partición canónica del Problema 11, Ec. (3), que calculamos antes sólo de manera aproximada,

$$Z = \sum_{n=0}^{\min(N, N')} \binom{N}{n} \binom{N'}{n} e^{-n\beta W} \approx \left[\binom{N}{n} \binom{N'}{n} e^{-n\beta W} \right]_{\max}.$$

Estudiaremos un caso especial de esta suma, cuando $N' = N$. Conviene definir una variable $x = e^{-\beta W}$, en términos de la cual es

$$Z = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n}^2 x^n. \quad (11)$$

En este caso se tiene un resultado exacto relativamente sencillo,

$$Z = (x-1)^N P_N \left(\frac{x+1}{x-1} \right),$$

donde P_N es el polinomio de Legendre de grado N . (En realidad es discutible si esta fórmula representa un avance sobre la Ec. (11); calcular el polinomio de Legendre también involucra la suma de N términos. Es posible que lo único que consigamos sea ponerle un nombre a Z .)

Volviendo a la expresión aproximada. Según resultados previos, en el caso $N = N'$, el valor de n que maximiza el término general $\sigma_n = \binom{N}{n}^2 x^n$ en la suma (11) está dado por

$$n_{\max} = \frac{x^{1/2}}{1+x^{1/2}} N. \quad (12)$$

Este valor de n_{\max} fue deducido empleando la fórmula de Stirling $n! \approx (n/e)^n$. Una expresión más precisa se consigue mediante la aproximación $n! \approx \sqrt{2\pi n} (n/e)^n$. No es necesario, sin embargo, usar esta fórmula de manera completa. El efecto de los nuevos términos sobre el cálculo de n_{\max} es despreciable. En efecto, si $N = N'$ uno debe maximizar la función

$$g(n) = 2 \log \binom{N}{n} + n \log x.$$

Empleando la fórmula de Stirling corregida, queda

$$\binom{N}{n} \approx \left[\frac{N}{2\pi n(N-n)} \right]^{1/2} \frac{N^N}{n^n (N-n)^{N-n}}.$$

La ecuación $g'(n) = 0$ resulta entonces

$$\frac{2n-N}{n(N-n)} + 2 \log \left(\frac{N-n}{n} \right) + \log x = 0. \quad (13)$$

Esto no puede resolverse de manera explícita, pero podemos tratar de llevarlo lo más cercanamente posible a la forma de la solución original (12). Definiendo

$$y = \exp \left[\frac{2n - N}{n(N - n)} \right], \quad (14)$$

la Ec. (13) se transforma en la que se obtuvo en un principio, cambiando x por xy ,

$$2 \log \left(\frac{N - n}{n} \right) + \log(xy) = 0.$$

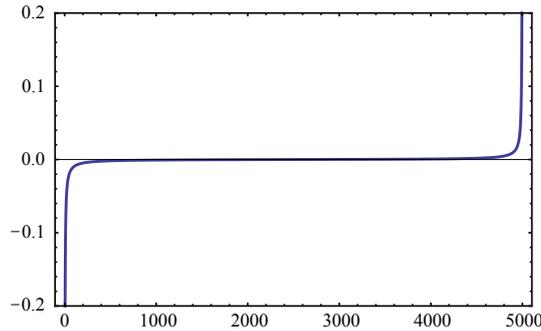
La solución implícita es

$$n = \frac{(xy)^{1/2}}{1 + (xy)^{1/2}} N.$$

Para eso hay que notar que la función que aparece en el exponente (14),

$$u(n) = \frac{2n - N}{n(N - n)},$$

es de orden $1/N$, a menos que n sea muy próximo a cero o muy próximo a N . Por ejemplo, siempre para $N \gg 1$, si se quiere que $|u(n)|$ sea mayor que $1/100$, n debe estar entre 0 y 100 o entre $N - 100$ y N . Lo que esto significa es que para cualquier valor razonable de n , es $y \approx 1$. La figura siguiente muestra la función $u(n)$ para $N = 5000$.



En conclusión: el efecto de usar una fórmula de Stirling más precisa no llega a manifestarse en el valor aproximado de n_{\max} , aunque sí como un factor multiplicativo en σ_{\max} . La expresión final es

$$\sigma_{\max} \approx \left\{ \frac{N}{2\pi n(N - n)} \left[\frac{N^N}{n^n (N - n)^{N-n}} \right]^2 x^n \right\}_{n=n_{\max}},$$

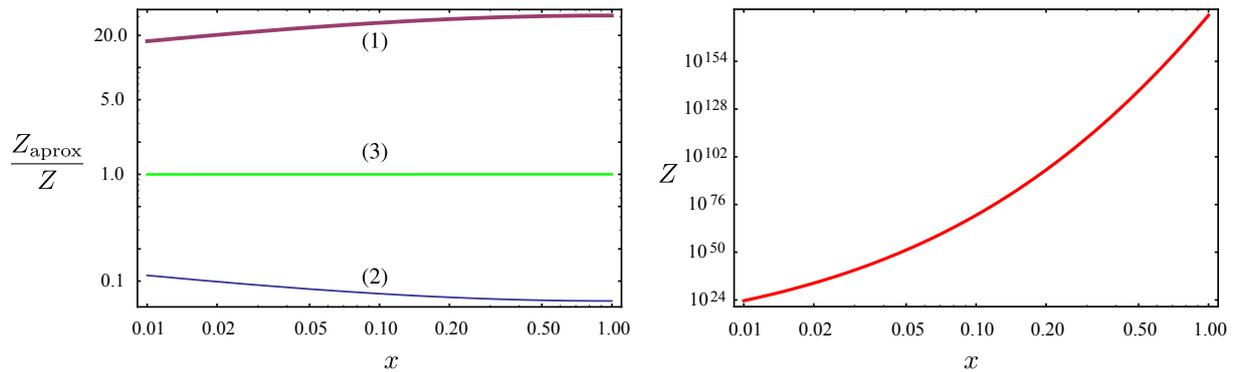
donde es suficiente con usar

$$n_{\max} = \frac{x^{1/2}}{1 + x^{1/2}} N. \quad (15)$$

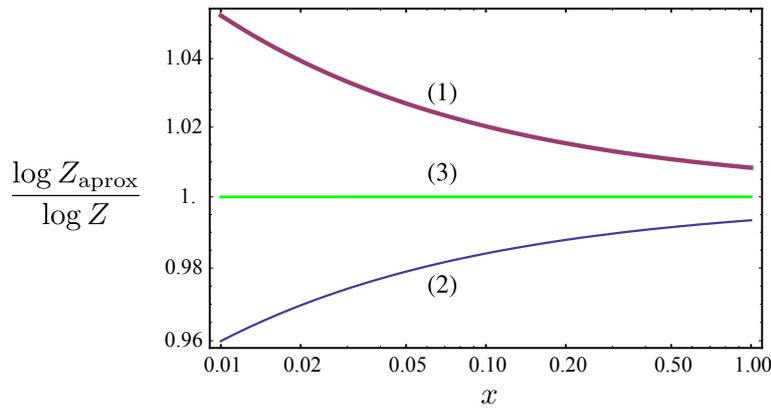
Al calcular el logaritmo de σ_{\max} , cualquier refinamiento en la fórmula de Stirling es insustancial,

$$\begin{aligned} \log \sigma_{\max} &\approx \left\{ \log \left[\frac{N}{2\pi n(N - n)} \right] + 2 \left[N \log N - n \log n - (N - n) \log(N - n) \right] + n \log x \right\}_{n=n_{\max}} \\ &= \left\{ 2 \left[N \log N - n \log n - (N - n) \log(N - n) \right] + n \log x \right\}_{n=n_{\max}} + \mathcal{O}(\log N). \end{aligned}$$

De todas manera, elegimos conservar en la expresión (15) el término que viene de la corrección a la fórmula de Stirling, para mostrar el contraste que hay entre aproximar Z o aproximar $\log Z$.



En las figuras de arriba, distintas aproximaciones para calcular la función de partición $Z(x)$. A la izquierda, lo que se ha graficado es Z_{aprox}/Z como función de $x = e^{-\beta W}$; se ha tomado $N = 300$. (1) El máximo término en la suma, σ_{max} , calculado aplicando la fórmula de Stirling $m! \approx \left(\frac{m}{e}\right)^m$. (2) Ídem, pero con la fórmula de Stirling corregida, $m! \approx \sqrt{2\pi m} \left(\frac{m}{e}\right)^m$. (3) Usando una aproximación que consiste en reemplazar σ_n por una gaussiana e integrar (el error es despreciable). A la derecha, la función de partición Z en su verdadera escala, $e^{300} \approx 2 \times 10^{130}$.



Lo que se ha graficado ahora es $\log Z_{\text{aprox}}/\log Z$ como función de x . Aquí se ve que las funciones que no aproximan tan bien Z , aproximan bien su logaritmo. Para $N = 300$ el error es del orden $\frac{\log N}{N} \approx 2 \times 10^{-2}$.