

Física Teórica 3 – segundo cuatrimestre de 2023

Guía 6: problema 1.*

■ Una partícula está en una caja de lado L y volumen V . Su hamiltoniano es $\hat{H} = \hat{p}^2/2m$.

- a) Encontrar los autoestados y las autoenergías con condiciones de contorno periódicas.
 b) Mostrar que el cálculo de la función de partición canónica, Z_1 , se reduce a evaluar sumas de la forma

$$f(\theta) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\theta n^2}. \quad (1)$$

Escribir θ en función de L y de la longitud de onda térmica λ .

- c) Graficar cualitativamente la función escalonada $e^{-\theta n^2}$, con n entero, para valores positivos de θ : cercanos a 1, mucho menores que 1, y mucho mayores que 1. En qué circunstancias se debería poder aproximar la suma (1) por la integral

$$I(\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} dn e^{-\theta n^2}. \quad (2)$$

En tal caso, demostrar que $Z_1 \simeq V/\lambda^3$.

- d) Evaluar numéricamente $f(\theta)$ y $I(\theta)$. Determinar las cotas de θ para las cuales el error relativo al aproximar la suma por la integral es menor que: 1% , 0,01% y $10^{-6}\%$. Si no tiene a mano un programa de cálculo, puede usar online el sitio de [Wolfram Alpha](https://www.wolframalpha.com). Ingrese por ejemplo la siguiente instrucción:

```
x=1;a=sum[exp[-x n^2],{n,-infinity,infinity}]; b=(pi/x)^0.5; c=100abs[(1-b/a)]; a,b,c
```

- e) Con estos resultados a la vista, ¿cuál es el criterio para poder aproximar la suma por la integral?
 f) ¿Cuál es el valor de θ para H_2 a 300 K, contenido en un recipiente de 1 cm^3 . ¿A qué temperatura falla el criterio del ítem anterior?
 g) Analizar de nuevo el problema pero con condiciones de contorno homogéneas.

Condiciones de contorno periódicas

La ecuación de Schrodinger independiente del tiempo es

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = E. \quad (3)$$

*zanellaj@df.uba.ar

En coordenadas cartesianas

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (4)$$

La ecuación es separable. Proponiendo para Ψ la forma

$$\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z), \quad (5)$$

se encuentra

$$\frac{X''(x)}{X(x)} + \frac{Y''(y)}{Y(y)} + \frac{Z''(z)}{Z(z)} = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (6)$$

Esto solo es posible si cada término en el miembro de la izquierda es igual a una constante,

$$\frac{X''}{X} = k_x^2, \quad \frac{Y''}{Y} = k_y^2, \quad \frac{Z''}{Z} = k_z^2, \quad (7)$$

donde

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (8)$$

Elijamos los ejes de tal manera que la caja quede definida por las ecuaciones

$$0 \leq x \leq L, \quad 0 \leq y \leq L, \quad 0 \leq z \leq L. \quad (9)$$

Para poder satisfacer condiciones de contorno periódicas, las constantes k_i^2 en la Ec. (7) deben ser mayores o iguales que cero. En definitiva, las tres funciones X , Y y Z satisfacen el mismo tipo de ecuación. Las soluciones son exponenciales imaginarias,

$$X(x) = e^{ik_x x}, \quad Y(y) = e^{ik_y y}, \quad Z(z) = e^{ik_z z}, \quad (10)$$

donde

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{L}, \quad n_i \in \mathbb{Z}. \quad (11)$$

Finalmente, lo que tenemos es una base para las soluciones de la ecuación de Schrodinger. Adecuadamente normalizadas, las funciones de la base son

$$\Psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}}, \quad (12)$$

con

$$\mathbf{n} = n_x \hat{x} + n_y \hat{y} + n_z \hat{z}, \quad \mathbf{k}_{\mathbf{n}} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}. \quad (13)$$

La energía correspondiente a la autofunción $\Psi_{\mathbf{n}}$ es

$$E_{\mathbf{n}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (14)$$

Una vez que hemos determinado las autofunciones de la base, la función de partición se calcula como

$$Z_1 = \sum_{\text{estados}} e^{-\beta E} = \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp\left[-\frac{\beta \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\right]. \quad (15)$$

Definamos la longitud de onda térmica tal como en el caso clásico,

$$\lambda^2 = \frac{\beta \hbar^2}{2\pi m}. \quad (16)$$

Entonces,

$$Z_1 = \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp\left[-\frac{\pi \lambda^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\right]. \quad (17)$$

Esto puede escribirse como el producto de tres sumas, todas con la misma forma,

$$Z_1 = \left[\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\pi \lambda^2 n^2 / L^2} \right]^3. \quad (18)$$

La suma involucrada es la que en el enunciado se define como $f(\theta)$,

$$f(\theta) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\theta n^2}, \quad (19)$$

donde

$$\theta = \frac{\pi \lambda^2}{L^2}. \quad (20)$$

Supongamos por un momento que fuera lícito aproximar la suma por la integral,

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\pi \lambda^2 n^2 / L^2} \simeq \int_{-\infty}^{\infty} dn e^{-\pi \lambda^2 n^2 / L^2}. \quad (21)$$

La integral que aparece aquí es la función $I(\theta)$ del enunciado,

$$I(\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} dn e^{-\theta n^2}. \quad (22)$$

No es necesario hacer ninguna transformación más para calcular $I(\theta)$. Sabemos que

$$I(\theta) = \sqrt{\frac{\pi}{\theta}}. \quad (23)$$

Sin embargo, con el objetivo de acercarnos a la función de partición del caso clásico, con el cambio de variables

$$\frac{\pi \lambda^2 n^2}{L^2} = \beta \frac{p^2}{2m}, \quad (24)$$

queda

$$I = \sqrt{\frac{\beta L^2}{2\pi m \lambda^2}} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta p^2/2m} = \frac{L}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta p^2/2m}. \quad (25)$$

En resumen, si aproximamos f por I , resulta

$$Z_1 \simeq \frac{V}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta p^2/2m} \right)^3 = \frac{V}{h^3} \int d^3p e^{-\beta p^2/2m}. \quad (26)$$

Esta es exactamente la función de partición de una partícula no relativista en el caso clásico,

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3}. \quad (27)$$

Evidentemente, es más fácil manipular integrales que sumatorias, de manera que interesa saber bajo qué condiciones podemos aproximar la suma $f(\theta)$ por la integral $I(\theta)$.

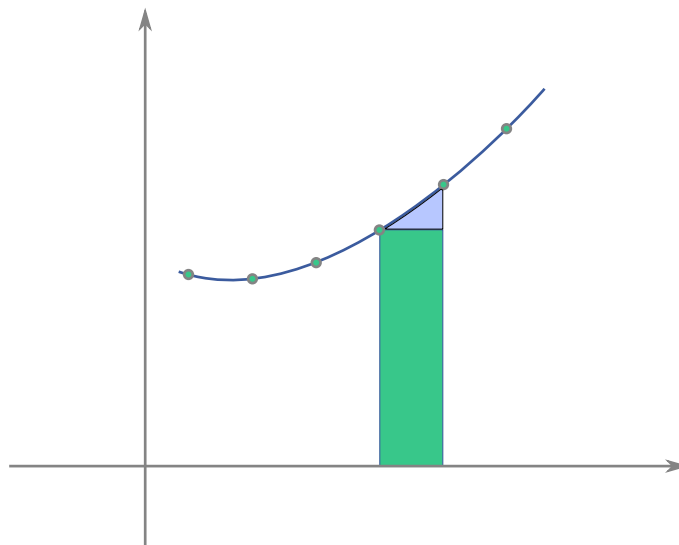
En general, la aproximación de una suma

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} s(n), \quad (28)$$

por la integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} dn s(n) \quad (29)$$

está justificada si la función $s(n)$ varía de manera lenta. Gráficamente, término a término, la sustitución de la suma por la integral corresponde a cometer un error igual al área de la región aproximadamente triangular en la siguiente figura.



El argumento gráfico basta para convencerse de que cuanto más lentamente varíe la función $s(n)$, menor será el error. La cuestión es, ¿qué tan lentamente tiene que ser eso?

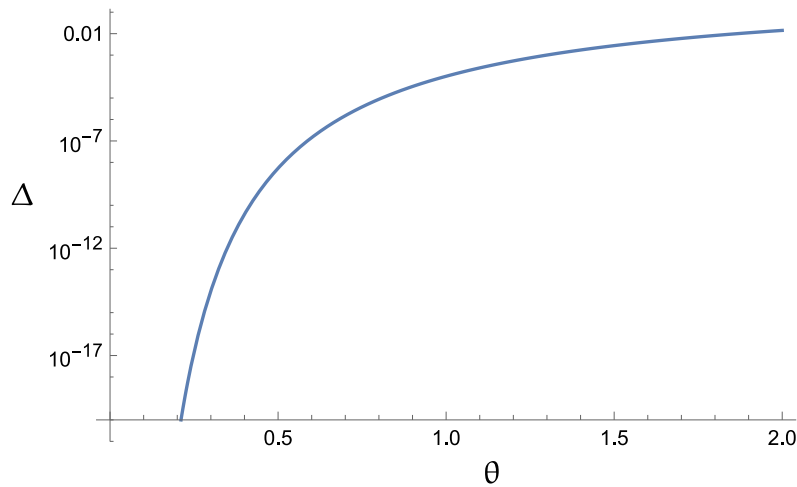
En nuestro caso, la función $s(n)$ es

$$s(n) = e^{-\theta n^2} = e^{-\pi\lambda^2 n^2/L^2}. \tag{30}$$

La velocidad de variación de la función está regulada por el valor de θ . Cuánto más pequeño sea θ , menor es $s'(n)$. Cuando más grande sea L y menor β , la integral aproximará a la suma con más precisión. La figura muestra el error relativo,

$$\Delta = 1 - \frac{I(\theta)}{f(\theta)}. \tag{31}$$

Notar que la escala vertical es logarítmica.

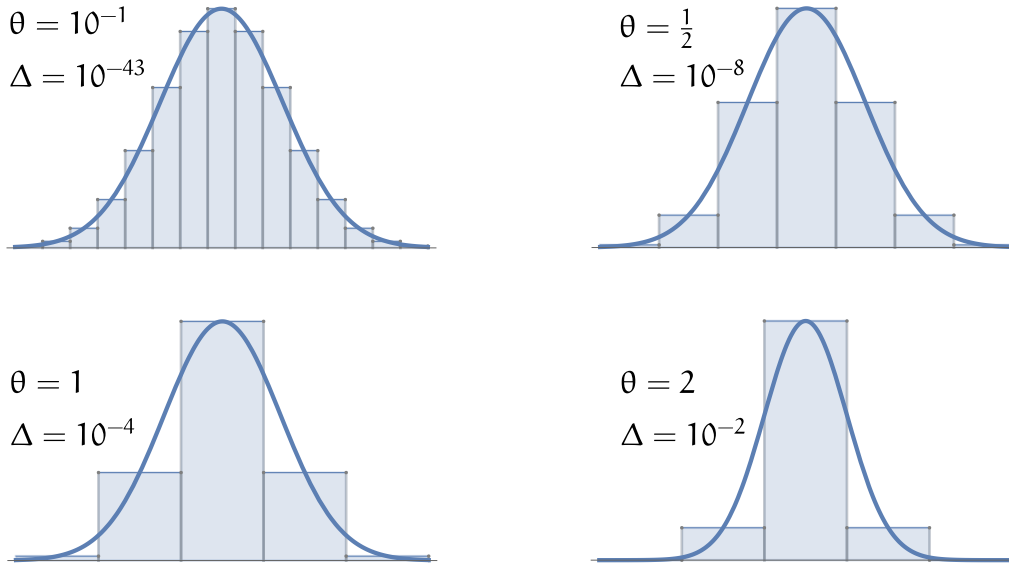


La siguiente tabla muestra algunos valores particulares, de $f(\theta)$, $I(\theta)$ y el error.

| θ | $f(\theta)$ | $I(\theta)$ | Δ |
|-------------------|------------------|------------------|------------|
| 0,416 105 450 793 | 2,747 724 802 53 | 2,747 724 802 25 | 10^{-10} |
| 0,516 359 383 6 | 2,466 601 00 | 2,466 600 98 | 10^{-8} |
| 0,680 256 2 | 2,149 013 3 | 2,149 011 1 | 10^{-6} |
| 0,996 589 | 1,775 66 | 1,775 48 | 10^{-4} |
| 1,866 | 1,31 | 1,30 | 10^{-2} |

Contrariamente a lo que sugiere una primera impresión, no es necesario que $\theta \ll 1$ para que el error sea pequeño. A todos los fines prácticos, un criterio razonable para reemplazar la suma por la integral parecería ser $\theta \lesssim 1$.

Con la tabla anterior a la vista, uno diría que el gráfico de la función escalonada debería estar muy bien aproximado por la función continua. La figura siguiente demuestra que eso no es así. Los casos $\theta = 1$ y $\theta = 2$ son desconcertantes.



Algo muy particular debe estar pasando con la función gaussiana para que aún en los dos últimos casos el error sea mucho menor que uno. Incluso, mirando la primera figura, uno nunca diría que el error es tan ridículamente bajo.

La función $f(\theta)$ es el análogo discreto de la integral gaussiana. Sería extraño que $f(\theta)$ no fuera una función muy estudiada. En verdad, la función

$$f(\theta) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\theta n^2}. \quad (32)$$

está relacionada con una de las funciones theta de Jacobi,

$$f(\theta) = \vartheta_3(0, e^{-\theta}), \quad (33)$$

donde

$$\vartheta_3(z, q) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} q^{n^2} e^{2niz}. \quad (34)$$

Fuera de los experimentos numéricos, existe una manera muy concreta de medir el error que se comete al reemplazar la suma gaussiana por la integral gaussiana. Como demostraremos a continuación, para $f(\theta)$ vale el siguiente desarrollo:

$$f(\theta) = \sqrt{\frac{\pi}{\theta}} \left(1 + 2e^{-\pi^2/\theta} + 2e^{-4\pi^2/\theta} + 2e^{-9\pi^2/\theta} + \dots \right). \quad (35)$$

Esto muestra que el error es exponencialmente pequeño. Para $\theta = 1$, las primeras tres correcciones dentro del paréntesis valen aproximadamente

$$2e^{-\pi^2} \approx 10^{-4}, \quad 2e^{-4\pi^2} \approx 10^{-17}, \quad 2e^{-9\pi^2} \approx 10^{-38}. \quad (36)$$

De modo que no es extraño que la aproximación de la suma por la integral sea extremadamente precisa para valores de $\theta \lesssim 1$.

Hay una deducción del desarrollo (35) que es interesante en sí misma. Si definimos

$$g(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\theta(n+t)^2}, \quad (37)$$

entonces $f(\theta) = g(0)$. Es fácil ver que $g(t)$ es una función periódica en t . En efecto,

$$g(t+1) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\theta(n+1+t)^2} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\theta(n+t)^2}. \quad (38)$$

También es fácil ver que $g(t)$ es par. Esto sugiere hacer un desarrollo de Fourier de la forma

$$g(t) = \sum_{\nu=0}^{\infty} g_{\nu} \cos(2\pi\nu t), \quad (39)$$

donde

$$g_{\nu} = (2 - \delta_{\nu,0}) \int_0^1 dt g(t) \cos(2\pi\nu t) = (2 - \delta_{\nu,0}) J_{\nu}. \quad (40)$$

Recuerden que en al desarrollar en serie de Fourier, el término con $\nu = 0$ tiene un factor de normalización que es un medio del factor de normalización del resto de los términos. Tenemos que evaluar la integral

$$\begin{aligned} J_{\nu} &= \int_0^1 dt g(t) \cos(2\pi\nu t) = \int_0^1 dt \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\theta(n+t)^2} \cos(2\pi\nu t) \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_0^1 dt e^{-\theta(n+t)^2} \cos(2\pi\nu t). \end{aligned} \quad (41)$$

Cambiando de variable $n+t \rightarrow t$ en cada término de la suma y notando que

$$\cos[2\pi\nu(t-n)] = \cos(2\pi\nu t), \quad (42)$$

queda

$$J_{\nu} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_n^{n+1} dt e^{-\theta t^2} \cos(2\pi\nu t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-\theta t^2} \cos(2\pi\nu t). \quad (43)$$

La última integral es la transformada de Fourier coseno de la función gaussiana. Aunque empezamos calculando el coeficiente de una serie de Fourier, terminamos calculando una transformada. Tal vez ya hayan visto que la transformada de Fourier de una gaussiana es también una gaussiana. Para resolver la integral conviene escribir

$$J_{\nu} = \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-\theta t^2} e^{2\pi i \nu t}. \quad (44)$$

Completando cuadrados,

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_v &= \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[-\theta \left(t - \frac{i\pi v}{\theta} \right)^2 - \frac{\pi^2 v^2}{\theta} \right] \\ &= e^{-\pi^2 v^2 / \theta} \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[-\theta \left(t - \frac{i\pi v}{\theta} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (45)$$

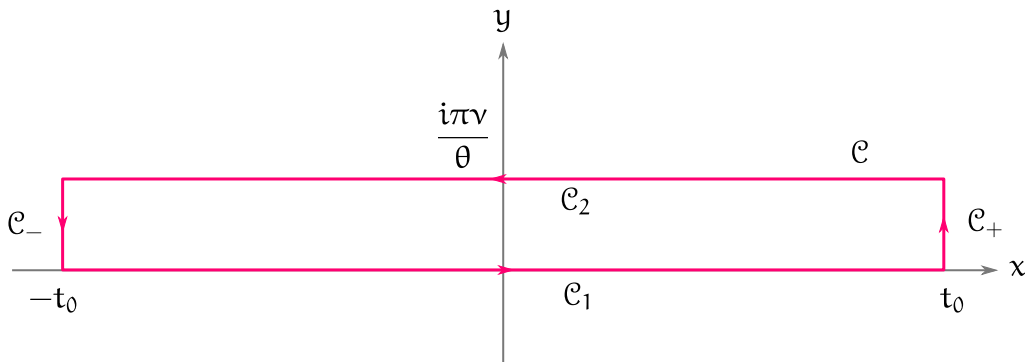
Lo único que nos falta demostrar es que la última integral es igual a $\sqrt{\pi/\theta}$. El problema es que no podemos hacer el cambio de variables

$$t - \frac{i\pi v}{\theta} \rightarrow t \quad (46)$$

sin que el camino de integración abandone el eje real. El truco es estudiar la siguiente integral de contorno

$$\int_{\mathcal{C}} dz \exp \left[-\theta \left(z - \frac{i\pi v}{\theta} \right)^2 \right], \quad (47)$$

donde \mathcal{C} es el contorno que muestra la figura, con $t_0 \rightarrow \infty$.



Como en el interior del contorno la función que estamos integrando es analítica, la integral de contorno es cero. Por otro lado, las integrales sobre los dos tramos verticales tienden exponencialmente a cero. Luego, cuando $t_0 \rightarrow \infty$,

$$\int_{\mathcal{C}_1} dz \exp \left[-\theta \left(z - \frac{i\pi v}{\theta} \right)^2 \right] + \int_{\mathcal{C}_2} dz \exp \left[-\theta \left(z - \frac{i\pi v}{\theta} \right)^2 \right] = 0. \quad (48)$$

Aquí \mathcal{C}_1 es el tramo del contorno sobre el eje x , y \mathcal{C}_2 es el tramo del contorno con $y = i\pi v/\theta$. La primera integral es la que queremos calcular. La segunda integral es sobre la recta $z = x + i\pi v/\theta$,

$$\int_{\mathcal{C}_2} dz \exp \left[-\theta \left(z - \frac{i\pi v}{\theta} \right)^2 \right] = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\theta x^2} = -\sqrt{\frac{\pi}{\theta}}. \quad (49)$$

De manera que, finalmente,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[-\theta \left(t - \frac{i\pi v}{\theta} \right)^2 \right] = \sqrt{\frac{\pi}{\theta}}, \quad (50)$$

y

$$J_v = e^{-v^2 \pi^2 / \theta} \sqrt{\frac{\pi}{\theta}}. \quad (51)$$

Volviendo a la Ec. (39), queda

$$g(t) = \sqrt{\frac{\pi}{\theta}} \left[1 + \sum_{v=1}^{\infty} e^{-v^2 \pi^2 / \theta} \cos(2\pi v t) \right]. \quad (52)$$

Evaluando en $t = 0$, recuperamos la expansión (35),

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\theta n^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\theta}} \left(1 + 2 \sum_{v=1}^{\infty} e^{-v^2 \pi^2 / \theta} \right) = \sqrt{\frac{\pi}{\theta}} \sum_{v=-\infty}^{\infty} e^{-v^2 \pi^2 / \theta}. \quad (53)$$

Este método de escribir una suma en términos de otra por intermedio de la transformada de Fourier se conoce como la fórmula de sumación de Poisson. Notar que la serie de la izquierda converge lentamente cuando $\theta \ll 1$, mientras que la serie de la derecha lo hace rápidamente, y viceversa cuando $\theta \gg 1$.

Resumiendo: la función de partición exacta de una partícula en una caja cúbica de lado L y con condiciones de contorno periódicas es

$$\begin{aligned} Z_1 &= \left(\frac{\pi}{\theta} \right)^{3/2} \left(1 + 2 \sum_{v=1}^{\infty} e^{-v^2 \pi^2 / \theta} \right)^3 \\ &= \frac{V}{\lambda^3} \left(1 + 2 \sum_{v=1}^{\infty} e^{-v^2 \pi L^2 / \lambda^2} \right)^3 = \frac{V}{\lambda^3} \left(1 + 6e^{-\pi L^2 / \lambda^2} + 18e^{-4\pi L^2 / \lambda^2} + \dots \right). \end{aligned} \quad (54)$$

El criterio para poder aproximar Z_1 por la función de partición clásica es que

$$\frac{\pi \lambda^2}{L^2} \lesssim 1. \quad (55)$$

Existe aún otra manera de expresar esta condición. Según la Ec. (14), la energía de los primeros estados excitados es

$$E_1 = \frac{h^2}{2mL^2} = \frac{\pi \lambda^2}{\beta L^2}. \quad (56)$$

La Ec. (55) significa entonces que

$$\beta E_1 \lesssim 1. \quad (57)$$

Suele definirse una temperatura característica asociada a los grados de libertad de traslación,

$$\Theta_t = \frac{E_1}{k}. \quad (58)$$

En términos de esta temperatura, el criterio (57) se lee como

$$\Theta_t \lesssim T. \quad (59)$$

La discretización de los niveles será importante cuando T sea del orden o menor que Θ_t .

Consideremos H_2 a 300 K en 1 cm^3 . La longitud de onda térmica es

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \approx 7 \times 10^{-11} \text{ m} \quad (60)$$

El valor de θ es

$$\theta \approx 1,6 \times 10^{-16}. \quad (61)$$

La función de partición de una partícula es

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3} \approx 3 \times 10^{24}. \quad (62)$$

El error relativo cometido al aproximar la suma por la integral es

$$\Delta \approx e^{-10^{17}}. \quad (63)$$

La temperatura a la que $\theta = 1$ es

$$T = \frac{h^2}{2mkL^2} \approx 5 \times 10^{-14} \text{ K}. \quad (64)$$

Otra cosa que podemos calcular es la corrección a la presión debida a la discretización de los niveles. El modelo es un poco rudimentario, porque se trata de una sola partícula. De todas maneras, la presión está bien definida,

$$P = kT \frac{\partial \log Z_1}{\partial V}. \quad (65)$$

Para Z_1 usemos la expresión aproximada

$$Z_1 \simeq \left(\frac{\pi}{\theta}\right)^{3/2} \left(1 + 6e^{-\pi^2/\theta}\right). \quad (66)$$

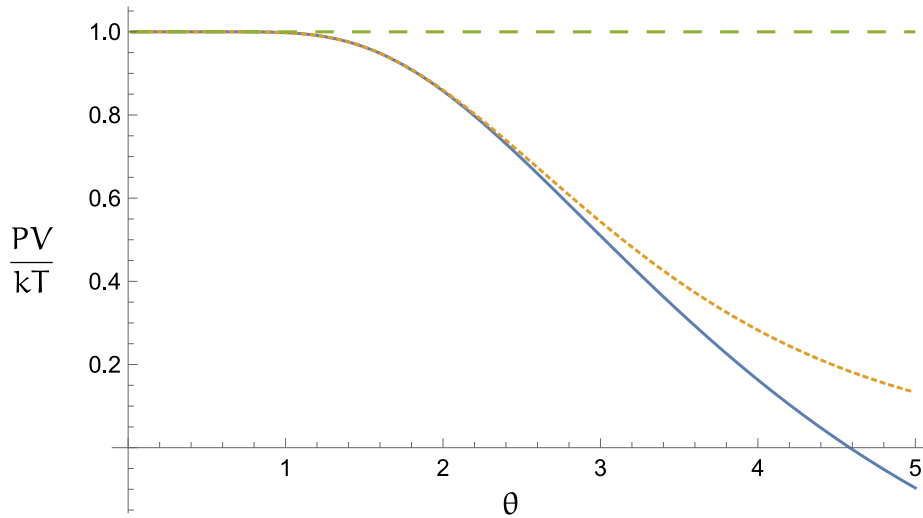
Luego,

$$\log Z_1 \simeq \frac{3}{2} \log \frac{\pi}{\theta} + 6e^{-\pi^2/\theta}. \quad (67)$$

Entonces,

$$\frac{PV}{kT} \simeq 1 - \frac{4\pi^2}{\theta} e^{-\pi^2/\theta}. \quad (68)$$

La figura muestra PV/kT en función de θ . En línea de trazos, el valor clásico. En línea de puntos, la expresión exacta. En línea llena, la expresión aproximada de la Ec. (68).



Análogamente, podemos calcular la energía media. Para comparar con el caso clásico escribamos

$$\frac{2E}{3kT} = -\frac{2}{3kT} \frac{\partial \log Z_1}{\partial \beta} \simeq 1 - \frac{4\pi^2}{\theta} e^{-\pi^2/\theta}. \quad (69)$$

Es la misma función que obtuvimos para la presión. Esto no es una coincidencia, sino que puede demostrarse que vale en general, independientemente de si el régimen es cuántico o clásico o de si se pueden aproximar las sumas por integrales. Tampoco depende de que sea una sola partícula, como veremos a continuación.

La función de partición canónica de N partículas es

$$Z_N = \sum'_{\text{estados}} e^{-\beta E}. \quad (70)$$

La prima sobre la sumatoria indica que debe tenerse en cuenta:

- Si las condiciones de contorno son homogéneas o periódicas.
- Si las partículas son bosones o fermiones o si se usa la estadística de Boltzmann.

La energía de cada estado será una suma de términos, todos proporcionales a

$$\frac{h^2}{2mL^2} = \frac{h^2}{2mV^{2/3}}. \quad (71)$$

Esto implica que la función de partición será una función de $\beta V^{-2/3}$, que es lo mismo que decir que es una función de θ ,

$$Z_N = Z_N(\theta). \quad (72)$$

La presión es

$$P = kT \frac{\partial \log Z_N(\theta)}{\partial V} = -\frac{2}{3} \frac{kT}{V} [\log Z_N(\theta)]' \theta. \quad (73)$$

Por otro lado, para la energía tenemos

$$E = -\frac{\partial \log Z_N(\theta)}{\partial \beta} = -kT [\log Z_N(\theta)]' \theta. \quad (74)$$

Entonces, sin importar si las partículas son fermiones o bosones, ni si las condiciones de contorno son homogéneas o periódicas, ni si el régimen es clásico o cuántico, ni si las sumas pueden reemplazarse por integrales,

$$PV = \frac{2}{3} E. \quad (75)$$

Volviendo a la cuestión de pasar de las sumas a las integrales. Según escribimos antes

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3} \left(1 + 2 \sum_{v=1}^{\infty} e^{-v^2 \pi L^2 / \lambda^2} \right)^3 = \frac{V}{\lambda^3} \left(1 + 6e^{-\pi L^2 / \lambda^2} + 18e^{-4\pi L^2 / \lambda^2} + \dots \right), \quad (76)$$

y el criterio para poder aproximar Z_1 por la función de partición clásica es que

$$\frac{\pi \lambda^2}{L^2} \lesssim 1. \quad (77)$$

Estos resultados indican que, en condiciones no demasiado extremas, el paso del espectro discreto al continuo va a ser la menor de las dificultades que vamos a encontrar en la estadística cuántica. En la primera parte del curso, argumentamos que la estadística de Boltzmann es válida cuando el volumen por partícula es mucho mayor que λ^3

$$\frac{N\lambda^3}{V} \ll 1. \quad (78)$$

Lo que demostramos ahora es que el paso de sumas a integrales es válido cuando

$$\frac{\pi^{3/2} \lambda^3}{V} \lesssim 1. \quad (79)$$

Esto muestra que en el límite clásico, siempre está permitido pasar de sumas a integrales. También muestra que es posible pasar de sumas a integrales aún cuando estemos en régimen cuántico; basta con tener un número suficientemente grande de partículas. La pregunta es: en régimen cuántico, ¿bajo qué condiciones es posible pasar de sumas a integrales? Tienen que cumplirse dos cosas:

$$1 \lesssim \frac{N\lambda^3}{V}, \quad \frac{\pi^{3/2} \lambda^3}{V} \lesssim 1. \quad (80)$$

Es decir,

$$\frac{1}{N} \lesssim \frac{\lambda^3}{V} \lesssim \frac{1}{\pi^{3/2}}. \quad (81)$$

Para que esto sea posible, debe ser

$$\pi^{3/2} \lesssim N, \quad (82)$$

lo que significa que N tiene que ser mayor que alrededor de cinco partículas. Si queremos estudiar el régimen cuántico de menos de cinco partículas, no podremos pasar de sumas a integrales.

Condiciones de contorno homogéneas

Las condiciones de contorno periódicas resultan prácticas, pero son un poco artificiales. Una caja propiamente dicha debe modelarse como un pozo infinito de potencial. En el contorno, la función de onda tiene que anularse. Según veremos a continuación, esto arruina por completo el paso de las sumas a las integrales para valores de θ que no sean estrictamente mucho menores que uno.

Las autofunciones son ahora

$$\Psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = \frac{8}{L^3} \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z, \quad (83)$$

donde

$$\mathbf{n} = n_x \hat{x} + n_y \hat{y} + n_z \hat{z}, \quad n_i \in \mathbb{N}. \quad (84)$$

y

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L} \mathbf{n}. \quad (85)$$

Notar que ahora el caso $n_i = 0$ está excluido. La función de partición es

$$Z_1 = \sum_{\text{estados}} e^{-\beta E} = \sum_{n_x, n_y, n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right]. \quad (86)$$

Definiendo, como antes,

$$\lambda^2 = \frac{\beta \hbar^2}{2\pi m} \quad (87)$$

y

$$\theta = \frac{\pi \lambda^2}{L^2}, \quad (88)$$

queda

$$Z_1 = \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\theta n^2/4} \right)^3 = \frac{1}{8} \left(\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\theta n^2/4} - 1 \right)^3. \quad (89)$$

Admitamos por un momento que Z_1 puede aproximarse del siguiente modo:

$$\frac{1}{8} \left(\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\theta n^2/4} - 1 \right)^3 \simeq \frac{1}{8} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dn e^{-\theta n^2/4} - 1 \right)^3 \simeq \frac{1}{8} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dn e^{-\theta n^2/4} \right)^3. \quad (90)$$

Aunque ya podríamos resolver la integral, para darle a esta expresión un aspecto más cercano al del cálculo clásico, podemos transformar el producto de las integrales en una integral triple,

$$\frac{1}{8} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dn e^{-\theta n^2/4} \right)^3 = \frac{1}{8} \int d^3n e^{-\theta |n|^2/4} = \left(\frac{\pi}{\theta} \right)^{3/2}, \quad (91)$$

que es el resultado que obtendríamos clásicamente. Quizá eso quede más claro mediante el cambio de variables

$$\frac{1}{4}\theta n_i^2 = \frac{\beta p_i^2}{2m}. \quad (92)$$

Entonces,

$$\frac{1}{8} \int d^3n e^{-\theta |n|^2/4} = \left(\frac{\beta}{2m\theta} \right)^{3/2} \int d^3p e^{-\beta p^2/2m} = \frac{V}{h^3} \int d^3p e^{-\beta p^2/2m}, \quad (93)$$

que es la función de partición clásica de una partícula no relativista.

Revisemos la cadena de aproximaciones de la Ec. (90). Ya vimos que una excelente aproximación para la sumatoria, válida para $\theta \lesssim 1$, está dada por el término con $\nu = 0$ en la última serie que aparece en la Ec. (53),

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\theta n^2/4} = \sqrt{\frac{\pi}{\theta}} \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} e^{-\pi^2 \nu^2/\theta} \simeq \sqrt{\frac{\pi}{\theta}}. \quad (94)$$

El error es de orden $e^{-\pi^2/\theta}$. Este error es despreciable frente al que se comete en el último paso de la Ec. (90), cuando se desprecia el 1 dentro del paréntesis,

$$\left(\sqrt{\frac{\pi}{\theta}} - 1 \right)^3 \simeq \left(\frac{\pi}{\theta} \right)^{3/2} \left(1 - 3\sqrt{\frac{\theta}{\pi}} \right). \quad (95)$$

El error relativo es de orden $\sqrt{\theta}$. Ahora bien, el problema con la función raíz cuadrada es que el hecho de que sea $\theta \ll 1$ no asegura $\sqrt{\theta} \ll 1$. Basta verlo con un ejemplo: $\sqrt{0.2} \approx 0,5$. En el caso de las condiciones de contorno periódicas, cuando $\theta = 1$, el error relativo era de orden 10^{-4} . Si nos queremos asegurar un error relativo del mismo orden con condiciones

de contorno homogéneas, debe ser

$$\theta \lesssim 10^{-9}. \quad (96)$$

Para este valor de θ , el error relativo cometido usando condiciones de contorno periódicas es del orden 10^{-10} .

El ejemplo de la molécula de H_2 a 300 K en una caja de 1 cm^3 sigue estando a salvo en el caso de las condiciones de contorno homogéneas. En ese caso vimos que $\theta \approx 10^{-16}$.