Física Teórica 3 — primer cuatrimestre de 2024
Primer parcial resuelto

■ **1**. Una superficie con sitios adsorbentes está en equilibrio con un gas ideal de partículas de masa m, a temperatura T y presión P. Cada sitio puede adsorber una partícula. Los estados de una partícula en un sitio se caracterizan por un número entero $n = 0, 1, \ldots$ y tienen energía $\epsilon(n) = -\epsilon_0 + \hbar\omega n$, con $\omega \geqslant 0$. Muestre que la fracción media de sitios ocupados es

$$\theta(\beta, P) = \frac{P}{P_0(\beta) + P}, \tag{1}$$

y escriba la función $P_0(\beta)$. [Aclaración durante el parcial: un sitio vacío tiene energía nula].

■ **Solución**. La fracción $\theta(\beta, P)$ es igual al número medio de ocupación de un sitio, $N_1(\beta, P)$. La superficie y el gas están en equilibrio, por lo tanto, tienen la misma fugacidad. La estrategia es escribir primero N_1 como función de β y de la fugacidad, $N_1 = N_1(\beta, z)$. Luego, escribir la fugacidad en función de β y de la presión, $z = z(\beta, P)$, y finalmente escribir

$$\theta(\beta, P) = N_1\big[\beta, z(\beta, P)\big]. \tag{2}$$

Para calcular $N_1(\beta, z)$, consideremos un sitio determinado. Su función de partición en el ensamble gran canónico es

$$\mathcal{Z}_1(\beta, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(\beta) = 1 + zZ_1(\beta). \tag{3}$$

Aquí, Z_1 es la función de partición canónica de una partícula en un sitio. Luego,

$$N_1(\beta, z) = z\,\frac{\partial \log \mathcal{Z}_1}{\partial z} = \frac{zZ_1(\beta)}{1 + zZ_1(\beta)}. \tag{4}$$

La expresión para la fugacidad del gas es conocida,

$$z = \frac{N\lambda^3}{V} = \lambda^3\beta P, \tag{5}$$

donde $\lambda^2 = h^2\beta/(2\pi m)$. La Ec. (5) da z en función de β y P. Así, la Ec. (4) se lee como

$$\theta(\beta, P) = \frac{P}{\big[\lambda^3\beta Z_1(\beta)\big]^{-1} + P} = \frac{P}{P_0(\beta) + P}. \tag{6}$$

Esto es lo que pedía demostrar el enunciado. Para escribir $P_0(\beta)$, hay que calcular $Z_1(\beta)$,

$$Z_1(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon(n)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(-\epsilon_0 + \hbar\omega n)} = \frac{e^{\beta\epsilon_0}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}. \tag{7}$$

Entonces,

$$P_0(\beta) = \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)\frac{e^{-\beta\epsilon_0}}{\lambda^3\beta}. \tag{8}$$

■ **2**. En dos dimensiones, el problema del gas ideal de partículas de masa m con energía

$$\epsilon(\mathbf{p}) = \sqrt{\epsilon_0^2 + (pc)^2}, \tag{9}$$

donde $\epsilon_0 = mc^2$, puede resolverse en términos de funciones elementales.

a) Encuentre la ecuación de estado, $P(T, A, N)$, donde A es el área ocupada por el gas.

b) Encuentre la energía interna, $U(T, N)$, y grafíquela como función de T.

c) A partir de la función $U(T, N)$, analice los límites no relativista y ultrarrelativista de la energía y verifique que se obtienen los resultados esperados.

d) Encuentre la fugacidad, $z(\beta, P)$.

■ **Solución**. En el ensamble canónico,

$$Z_1(\beta, A) = \frac{1}{h^2}\int_A d^2r \int d^2p\; e^{-\beta\,\epsilon(\mathbf{p})} = \frac{2\pi A}{h^2}\int_0^\infty dp\; p \exp\left[-\beta\sqrt{\epsilon_0^2 + (pc)^2}\right]. \tag{10}$$

No necesitamos avanzar más para calcular la presión,

$$P = NkT\,\frac{\partial \log Z_1}{\partial A} = \frac{NkT}{A}. \tag{11}$$

Volviendo al cálculo de Z_1. Para hacer la integral en p, escribamos

$$\int_0^\infty dp\; p \exp\left[-\beta\sqrt{\epsilon_0^2 + (pc)^2}\right] = \frac{\epsilon_0^2}{2c^2}\int_0^\infty dx\;\exp\left[-\beta\epsilon_0\sqrt{1+x}\right]. \tag{12}$$

Con el cambio de variables

$$\beta\epsilon_0\sqrt{1+x} = y, \tag{13}$$

resulta

$$x = \left(\frac{y}{\beta\epsilon_0}\right)^2 - 1, \qquad dx = \frac{2y\,dy}{(\beta\epsilon_0)^2}. \tag{14}$$

Entonces,

$$\int_0^\infty dx\;\exp\left[-\beta\epsilon_0\sqrt{1+x}\right] = \frac{2}{(\beta\epsilon_0)^2}\int_{\beta\epsilon_0}^\infty dy\; y e^{-y} = \frac{2}{(\beta\epsilon_0)^2}\,(1+\beta\epsilon_0)\,e^{-\beta\epsilon_0}. \tag{15}$$

Finalmente,

$$Z_1(\beta, A) = \frac{2\pi A}{(hc\beta)^2}\,(1+\beta\epsilon_0)\,e^{-\beta\epsilon_0}. \tag{16}$$

La energía media U está dada por

$$\frac{U}{N} = -\frac{\partial \log Z_1}{\partial\beta} = \epsilon_0 + \left(2 - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_0 + kT}\right)kT. \tag{17}$$

Analicemos sus límites. Si $\beta\epsilon_0 \ll 1$,

$$U \simeq 2NkT, \tag{18}$$

que es el resultado para el gas ultrarrelativista. En cambio, si $\beta\epsilon_0 \gg 1$,

$$U \simeq N\epsilon_0 + NkT, \tag{19}$$

que es el resultado para el gas no relativista, cuando se tiene en cuenta la energía en reposo.

Recordemos que, en el caso de una relación de dispersión $\epsilon(\mathbf{p}) = \alpha p^s$, en d dimensiones,

$$Z_1(\beta, V) = \frac{\Omega_d V}{h^d} \int_0^\infty dp\, p^{d-1} e^{-\beta\alpha p^s}. \tag{20}$$

Para calcular la energía, lo único que interesa es aislar la dependencia con β,

$$Z_1(\beta, V) \propto \int_0^\infty dp\, p^{d-1} e^{-\beta\alpha p^s} = \int_0^\infty dp\, p^{d-1} e^{-\alpha\left(\beta^{1/s} p\right)^s} = \beta^{-d/s} \left(\int_0^\infty dx\, x^{d-1} e^{-\alpha x} \right). \tag{21}$$

Luego,

$$U = -N\frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = \frac{d}{s} NkT. \tag{22}$$

El caso no relativista corresponde a $d = s = 2$. El caso ultrarrelativista, a $d = 2$ y $s = 1$, y se verifican las relaciones que escribimos más arriba en cada límite (a menos de la energía en reposo en el caso no relativista).

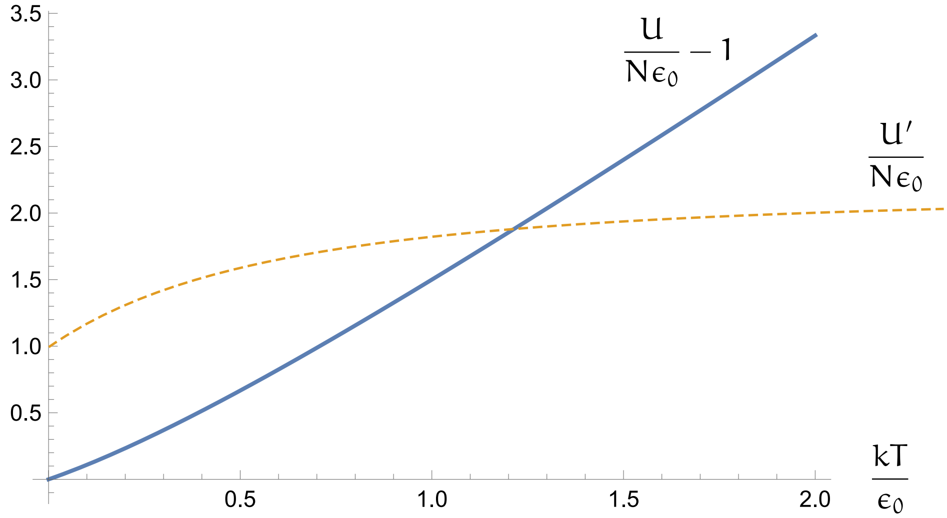
Para graficar la energía, conviene reescribir la expresión (17) como

$$\frac{U}{N\epsilon_0} = 1 + \left(2 - \frac{1}{1+x}\right) x = 2x + \frac{1}{1+x}, \tag{23}$$

donde $x = kT/\epsilon_0$. Si $x \geqslant 0$, las dos primeras derivadas,

$$\frac{U'}{N\epsilon_0} = 2 - \frac{1}{(1+x)^2}, \qquad \frac{U''}{N\epsilon_0} = \frac{2}{(1+x)^3}, \tag{24}$$

son siempre mayores que cero; por lo tanto, U es creciente y su concavidad no cambia de signo.



Para encontrar la fugacidad, escribamos la función de partición en el ensamble gran canónico:

$$\log \mathcal{Z}(\beta, A, z) = \log\left[\sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{Z_1(\beta, A)^N}{N!}\right] = z Z_1(\beta, A). \tag{25}$$

Sabemos que

$$N = z\,\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial z} = z Z_1. \tag{26}$$

Luego, con el resultado (16) a la vista,

$$z = \frac{N}{Z_1} = \frac{N}{A}\frac{(hc\beta)^2}{2\pi}\frac{e^{\beta\epsilon_0}}{1+\beta\epsilon_0}. \tag{27}$$

Usando la Ec. (11) para escribir la densidad en términos de la presión y de la temperatura,

$$z(\beta, P) = \beta P\,\frac{(hc\beta)^2}{2\pi}\frac{e^{\beta\epsilon_0}}{1+\beta\epsilon_0} = \left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)(\beta P)\left(\frac{\beta\epsilon_0\, e^{\beta\epsilon_0}}{1+\beta\epsilon_0}\right). \tag{28}$$

Escrita en esta forma, es claro que se trata de una cantidad adimensional: el primer factor tiene dimensiones de área; βP tiene dimensiones de (área)$^{-1}$, porque P tiene dimensiones de densidad de energía y β es el recíproco de una energía; y el tercer factor es adimensional.

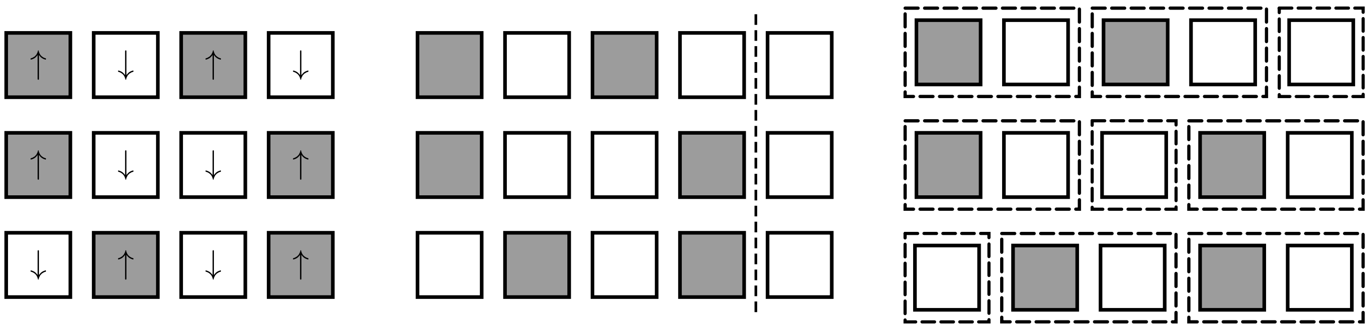
■ **3**. N espines ocupan los N sitios de una cadena lineal. Cada espín puede estar en dos estados, $\downarrow$ y $\uparrow$. Un espín en el estado $\downarrow$ tiene energía cero. Un espín en el estado $\uparrow$ tiene energía ϵ. Además, no puede haber dos espines consecutivos en el estado $\uparrow$.

a) ¿Cuál es el número $\Omega(j)$ de estados de la cadena con j espines en el estado $\uparrow$?

b) Escriba la función de partición exacta $Z(\beta, N)$ en el ensamble canónico. La función $Z(\beta, N)$ puede quedar escrita en términos de una suma completamente especificada.

c) Asumiendo que $N \gg 1$, encuentre la fracción media $\overline{x}(\beta)$ de espines en el estado $\uparrow$. Cuando $\beta\epsilon \to 0$, ¿a qué valor tiende $\overline{x}(\beta)$?

Ayuda: Para $N = 4$ y $j = 2$, hay tres estados. Si se agrega un espín $\downarrow$ al final de la cadena, el número de estados sigue siendo $\Omega(j)$, pero ahora es más fácil contarlos: las cadenas de $N + 1$ espines, terminadas en un espín $\downarrow$ y que no tienen dos espines $\uparrow$ consecutivos se pueden descomponer en bloques de dos tipos: bloques de pares de espines $\uparrow\downarrow$ y bloques de un espín $\downarrow$.



■ **Solución**. El número de estados $\Omega(j)$ puede encontrarse mediante el siguiente artificio. Según indica la figura central de la ayuda, agreguemos a cada posible cadena de N espines un espín $\downarrow$ en el extremo derecho. Hay una correspondencia uno a uno entre las cadenas del problema original y las cadenas del problema extendido de $N+1$ espines terminadas en un espín $\downarrow$. Pero estas cadenas son más fáciles de contar. En las cadenas de $N+1$ espines, cada espín $\uparrow$ tiene con seguridad un espín $\downarrow$ a su derecha. Esto quiere decir que la cadena se divide en bloques de pares de espines $\uparrow\downarrow$ y en bloques de espines $\downarrow$ sueltos. Habrá j bloques de pares de espines $\uparrow\downarrow$ y $N+1-2j$ bloques de espines $\downarrow$. El número de estados es igual al número de permutaciones con repetición de estos bloques:

$$\Omega(j) = \frac{\big[(N+1-2j)+j\big]!}{j!(N+1-2j)!} = \binom{N+1-j}{j}. \tag{29}$$

La energía de la cadena es función del número j de espines $\uparrow$, $E(j) = \epsilon j$. La función de partición canónica es

$$Z(\beta, N) = \sum_{j=0}^{j_{max}(N)} \Omega(j) e^{-\beta\epsilon j}. \tag{30}$$

Evidentemente, el número mínimo de espines $\uparrow$ es cero, pero el número máximo depende de si N es par o impar. Si N es par, podemos alternar los espines, $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \ldots \uparrow\downarrow$ y, entonces, el número máximo de espines $\uparrow$ es $j_{max} = N/2$. Si N es impar, el número máximo de espines $\uparrow$ también se consigue alternando los espines, con un espín $\uparrow$ en cada extremo de la cadena, $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \ldots \uparrow\downarrow\uparrow$. Ahora $j_{max} = (N+1)/2$. En general, si $[x]$ es la parte entera de x,

$$j_{max}(N) = \left[\frac{N+1}{2}\right]. \tag{31}$$

En definitiva, la función de partición es

$$Z(\beta, N) = \sum_{j=0}^{[\frac{1}{2}(N+1)]} \sigma(j), \tag{32}$$

donde

$$\sigma(j) = \binom{N+1-j}{j} e^{-\beta\epsilon j}. \tag{33}$$

Como parece ser una suma intratable,* veamos qué ocurre con el logaritmo del término general de la suma cuando N, j, $N-j$ y $N-2j$ son mucho mayores que uno. En este caso, podemos escribir $N+1-j \simeq N-j$. Luego, mediante la aproximación de Stirling,

$$\log\sigma(j) \simeq (N-j)\log(N-j) - (N-2j)\log(N-2j) - j\log j - \lambda j, \tag{34}$$

donde $\lambda = \beta\epsilon$. Si definimos $j = xN$, después de algunas cancelaciones virtuosas, resulta

$$\log\sigma(x) \simeq Nf(x) = N\Big[(1-x)\log(1-x) - (1-2x)\log(1-2x) - x\log x - \lambda x\Big]. \tag{35}$$

*El programa *Mathematica* la escribe en términos de una función hipergeométrica, pero eso no ayuda mucho.

No está claro que $f(x)$ tenga el aspecto de una $\bigcap$, pero deberíamos esperar que lo tuviera. Puesto que $N \gg 1$, tratemos a x como una variable continua y busquemos los puntos críticos de $f(x)$. Primero,

$$f'(x) = -\log(1-x) + 2\log(1-2x) - \log x - \lambda. \tag{36}$$

Por otro lado,

$$f''(x) = \frac{1}{1-x} - \frac{4}{1-2x} - \frac{1}{x} = -\frac{1-2x}{x(1-x)} - \frac{4}{1-2x}. \tag{37}$$

La derivada primera se anula en x^*, tal que

$$(1-2x^*)^2 = x^*\,(1-x^*)\,z, \tag{38}$$

donde $z = e^\lambda$. La solución que tiene sentido físico, es decir, aquella para la que $x^* < \frac{1}{2}$, es

$$x^* = \frac{1}{2}\left(1 - \sqrt{\frac{z}{z+4}}\right). \tag{39}$$

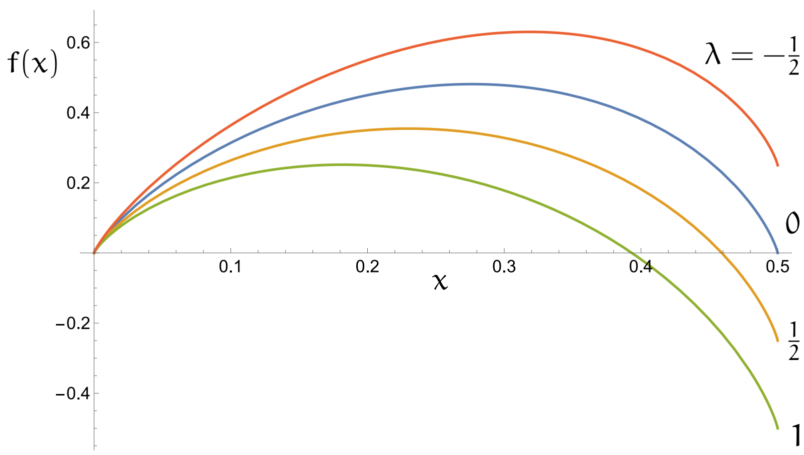
Notemos que, debido a la identidad (38),

$$\frac{1-2x^*}{x^*\,(1-x^*)} = \frac{z}{1-2x^*}, \tag{40}$$

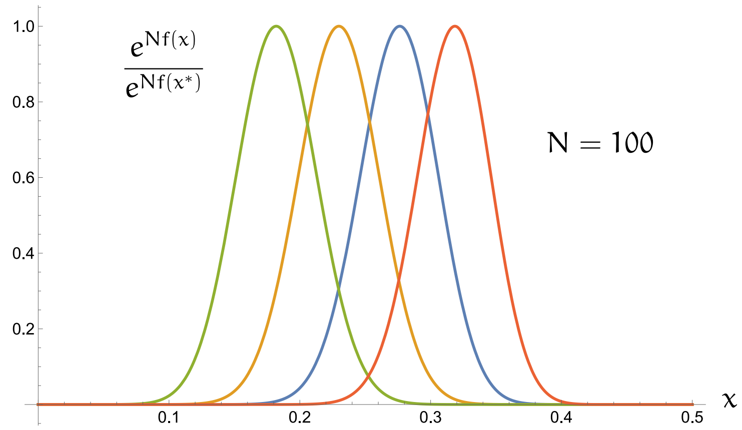
entonces, la Ec. (37) implica

$$f''(x^*) = -\frac{z+4}{1-2x^*} = -\frac{(z+4)^{3/2}}{\sqrt{z}}, \tag{41}$$

que es una cantidad negativa, lo que significa que $f(x)$ tiene un máximo en x^*. Con la ventaja de que al escribir estas notas puedo hacer el gráfico en la computadora, he aquí la función $f(x)$ para cuatro valores de λ.



Precisamente, cuando $f(x)$ tiene este aspecto, $\sigma(x) \sim e^{Nf(x)}$ es una campana muy aguda, centrada en x^* y con un máximo de orden e^N. En efecto, la siguiente figura muestra esos gráficos normalizados. El ancho de las campanas es de orden $\left[Nf''(x^*)\right]^{-1/2}$.



Según hemos visto en clase con numerosos ejemplos, los argumentos anteriores justifican la siguiente aproximación:

$$\log Z(\beta, N) \simeq Nf\big(x^*(\beta), \beta\big). \tag{42}$$

En esta última instancia, hemos escrito de manera explícita todas las dependencias con la temperatura, recordando que f, definida en la Ec. (35), depende explícitamente de T a través de λ. Puesto que x y E son proporcionales, para calcular el valor medio de x, no necesitamos evaluar y derivar la expresión anterior, lo que resultaría muy incómodo. Ya sabemos que, bajo esta aproximación, el valor medio de x será igual al valor más probable, es decir, x^*. Así, la fracción media de espines en el estado $\uparrow$ es

$$\overline{x}(\beta) = x^*(\beta) = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 4e^{-\beta\epsilon}}}\right). \tag{43}$$

Cuando $\beta\epsilon \to 0$,

$$\overline{x}(\beta) \to \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{5}}\right) = \frac{1}{2} - \frac{1}{\sqrt{20}} \approx 0{,}28. \tag{44}$$

En el problema usual de los dos niveles, la fracción de cada población de espines tiende a $\frac{1}{2}$.

Para apreciar el grado de aproximación entre el cálculo exacto y el cálculo mediante el término máximo, la figura de la izquierda muestra el error relativo, como función de N, del valor medio de x calculado a partir de la Ec. (43), respecto al valor exacto, tomando por caso $\beta\epsilon = \frac{1}{5}$. A la derecha, está el gráfico de $\overline{x}(0)$ en función de N calculado con la función de partición exacta, empezando desde $N = 2$; rápidamente tiende al valor dado por la Ec. (44).