

Dos problemas de la guía 3

Problema 17

Enunciado

Un conjunto de N dados se encuentra sobre una superficie horizontal de área A que vibra fuertemente. Los dados, de masa M y lado l , pueden desplazarse libremente sobre la superficie y cambiar de cara. El sistema, pues, se puede interpretar como un gas ideal bidimensional cuyas partículas tienen un grado de libertad interno (la cara visible del dado) con seis estados posibles. Los dados están cargados para que salga el número 6 con una masa puntual m en el centro de la cara 1. El sistema se encuentra en equilibrio a temperatura T en presencia del campo gravitatorio terrestre.

- (a) Calcule la función de partición canónica del sistema.
- (b) Calcule la energía media del sistema. Estudie los límites de temperaturas altas y bajas y discuta sus resultados.
- (c) Calcule el número medio de veces que aparece cada una de las caras. ¿Qué sucede a $T = 0$?

Resolución

(a) Tenemos un sistema de partículas indistinguibles que no interactúan entre sí. La indistinguibilidad la tratamos de forma aproximada: calculamos las sumas sobre estados del sistema como si las partículas fueran distinguibles y después dividimos por $N!$. Para partículas distinguibles no interactuantes la función de partición canónica factoriza, así que

$$Q = \frac{1}{N!} Q_1^N, \quad (1)$$

donde Q_1 es la función de partición canónica de una sola partícula, es decir, de un dado. ¿Cómo especificamos el estado de un dado? Tenemos que dar su posición \mathbf{q} , su momento \mathbf{p} y su cara visible s , que toma valores enteros entre 1 y 6. Así pues,

$$Q_1 = \underbrace{\int \frac{d^2q d^2p}{h^2} \sum_{s=1}^6}_{\text{Suma sobre estados de un dado}} e^{-\beta\epsilon(\mathbf{p},s)}, \quad (2)$$

donde h es la constante de Planck y $\epsilon(\mathbf{p}, s)$ es la energía de un dado con momento \mathbf{p} que muestra la cara s (ya tenemos en cuenta que ésta no depende de \mathbf{q}). Nótese que, como el movimiento se produce sobre una superficie, la posición y el momento son vectores de dos dimensiones. ¿Cuánto vale la energía de un dado? Es la suma de la energía cinética más la potencial,

$$\epsilon(\mathbf{p}, s) = \frac{p^2}{2(M+m)} + V(s), \quad (3)$$

donde hemos tenido en cuenta que la masa total del dado es su masa intrínseca más la de la partícula puntual agregada a la cara 1, y que, como el dado se mueve sobre

una superficie horizontal, su energía potencial sólo depende de la cara que muestra. La energía potencial es la del dado sin carga más la de la masa puntual. Si tomamos como $z = 0$ la altura del centro del dado, la primera de estas energías potenciales se anula y tenemos

$$V(1) = mgl/2, V(6) = -mgl/2, V(2) = \dots = V(5) = 0. \quad (4)$$

Reemplazando la energía (3) en la función de partición (2) vemos que Q_1 es el producto de su parte traslacional y su parte interna,

$$Q_1 = \int \frac{d^2q d^2p}{h^2} \sum_{s=1}^6 e^{-\beta \left[\frac{p^2}{2(M+m)} + V(s) \right]} = \int \frac{d^2q d^2p}{h^2} e^{-\frac{p^2}{2(M+m)}} \sum_{s=1}^6 e^{-\beta V(s)}. \quad (5)$$

El primer factor es la típica integral gaussiana del gas ideal común (en dos dimensiones), y el segundo factor es una suma de seis términos que se calcula usando (4), dando como resultado

$$Q_1 = \frac{A}{\lambda^2} [4 + 2 \cosh(\beta mgl/2)] \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi(M+m)kT}}. \quad (6)$$

Reemplazando en (1) obtenemos

$$Q = \frac{1}{N!} \left\{ \frac{A}{\lambda^2} [4 + 2 \cosh(\beta mgl/2)] \right\}^N, \quad (7)$$

lo cual responde a la pregunta de este ítem.

(b) La energía media se deriva de la función de partición canónica,

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = N \left\{ -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{A}{\lambda^2} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [4 + 2 \cosh(\beta mgl/2)] \right\} \\ &= N \left[kT - \frac{mgl \sinh(\beta mgl/2)}{4 + 2 \cosh(\beta mgl/2)} \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

En el límite $T \rightarrow 0$ tenemos $\beta \rightarrow \infty$ y por lo tanto el seno hiperbólico y el coseno hiperbólico que aparecen en esta ecuación se aproximan ambos por $e^{\beta mgl/2}/2$. Teniendo en cuenta que esta exponencial es muy grande frente al 4 que aparece en el denominador, obtenemos

$$U = -Nmgl/2 \text{ para } T \rightarrow 0. \quad (9)$$

Este resultado era de esperar: a temperatura 0 todos los dados se encuentran en su estado fundamental, cuya energía es $-mgl/2$. Por otra parte, en el límite $T \rightarrow \infty$ tenemos $\beta \rightarrow 0$ y por lo tanto el seno hiperbólico se anula, así que

$$U = NkT \text{ para } T \rightarrow \infty. \quad (10)$$

Este resultado también era de esperar: a temperatura infinita todos los estados son igualmente probables (sin importar su energía), así que las energías potenciales positivas se cancelan con las negativas al tomar el valor medio y sólo contribuyen las

energías cinéticas, por lo que recuperamos la energía media de un gas ideal común en dos dimensiones.

(c) Antes que nada, hagamos una observación general acerca del cálculo de valores medios en un sistema de partículas indistinguibles, cuando la indistinguibilidad se trata de forma aproximada tal como hacemos en este contexto. Consideremos un sistema genérico de N partículas indistinguibles, y una función f del estado del sistema. De acuerdo con nuestra aproximación (conteo de Boltzmann), el valor medio de f es

$$\langle f \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{m_1, \dots, m_N} f(m_1, \dots, m_N) P(m_1, \dots, m_N), \quad (11)$$

donde m_i denota el estado de la partícula i y $P(m)$ es la probabilidad del estado m del sistema. Es decir, la suma sobre estados se hace asumiendo primero que las partículas son distinguibles y después dividiendo por $N!$. Ahora, en el ensamble canónico la probabilidad del estado m es

$$P(m) = \frac{e^{-\beta E_m}}{Q} = N! \frac{e^{-\beta E_m}}{Q_{\text{dist}}} = N! P_{\text{dist}}(m), \quad (12)$$

donde el subíndice “dist” agregado a una cantidad indica esa cantidad calculada para partículas distinguibles. Reemplazando este resultado en (11) obtenemos $\langle f \rangle = \langle f \rangle_{\text{dist}}$, es decir, el valor medio de cualquier cantidad es insensible a la distinguibilidad o indistinguibilidad de las partículas dentro de nuestra aproximación.

Supongamos, pues, que los dados son distinguibles. En ese caso, la probabilidad $P(n_s)$ de que n_s de los N dados muestren la cara s no es más que una binomial (en la que el éxito corresponde a que el dado muestre la cara s y el fracaso corresponde a que no lo haga). Por lo tanto, el valor medio de n_s es el valor medio de una binomial,

$$\langle n_s \rangle = N p_s, \quad (13)$$

donde p_s es la probabilidad de que un dado muestre la cara s . ¿Cuánto vale esa probabilidad? Es la suma de las probabilidades de todos los estados en los que el dado muestra la cara s ,

$$p_s = \frac{1}{Q_1} \int \frac{d^2 q d^2 p}{h^2} e^{-\beta \epsilon(\mathbf{p}, s)} = \frac{e^{-\beta V(s)}}{4 + 2 \cosh(\beta mgl/2)}. \quad (14)$$

Reemplazando en (13) obtenemos finalmente

$$\langle n_s \rangle = \frac{N e^{-\beta V(s)}}{4 + 2 \cosh(\beta mgl/2)}, \quad (15)$$

así que

$$\begin{aligned} \langle n_1 \rangle &= \frac{N e^{-\beta mgl/2}}{4 + 2 \cosh(\beta mgl/2)} & \langle n_6 \rangle &= \frac{N e^{\beta mgl/2}}{4 + 2 \cosh(\beta mgl/2)} \\ \langle n_2 \rangle &= \dots = \langle n_5 \rangle & &= \frac{N}{4 + 2 \cosh(\beta mgl/2)}. \end{aligned} \quad (16)$$

A temperatura 0 tenemos $\beta \rightarrow \infty$, y por lo tanto $\langle n_1 \rangle = \dots = \langle n_5 \rangle = 0$ y $\langle n_6 \rangle = N$, es decir, todos los dados muestran la cara 6. Eso era de esperar, porque a temperatura 0 el sistema se encuentra en su estado fundamental.

Problema 18

Enunciado

Un gas ideal diatómico consiste de N moléculas de momento dipolar eléctrico μ . Muestre que la polarización eléctrica \mathbf{P} está dada por

$$\mathbf{P} = \frac{N}{V} \mu \left[\coth \left(\frac{\mu E}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu E} \right] \hat{\mathbf{n}},$$

siendo V el volumen del gas y $\mathbf{E} = E \hat{\mathbf{n}}$ el campo eléctrico externo. Pruebe que si $\mu E \ll kT$, entonces la constante dieléctrica del gas vale

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{3kT}$$

Despreciar la polarización inducida de las moléculas, y asumir que el campo eléctrico actuante sobre cada molécula es simplemente \mathbf{E} . Recordar que $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E}$.

Resolución

La polarización se define como el valor medio del momento dipolar total dividido por el volumen. Como todas las moléculas son iguales tenemos

$$\mathbf{P} = \frac{N}{V} \langle \boldsymbol{\mu} \rangle, \quad (17)$$

donde $\boldsymbol{\mu}$ es el momento dipolar de una molécula. La energía potencial de interacción de un dipolo con el campo eléctrico es $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$, así que el hamiltoniano de una molécula es

$$H = H_0 - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}, \quad (18)$$

donde H_0 es el hamiltoniano en ausencia de campo eléctrico. Por lo tanto, el valor medio del momento dipolar de una molécula es

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \frac{1}{Q_1} \sum_m \boldsymbol{\mu}_m e^{-\beta(H_{0,m} - \boldsymbol{\mu}_m \cdot \mathbf{E})} = \frac{1}{\beta} \nabla_{\mathbf{E}} \ln Q_1, \quad (19)$$

donde Q_1 es la función de partición canónica de una molécula y el índice m etiqueta sus distintos estados. Así, pues, lo que tenemos que hacer es calcular Q_1 y de ahí sacaremos lo que se nos pide. Para hacer eso, escribamos explícitamente el hamiltoniano de una molécula en ausencia de campo eléctrico,

$$H_0 = H_{\text{tras}} + H_{\text{rot}} \quad H_{\text{tras}} = \frac{p^2}{2m} \quad H_{\text{rot}} = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta}. \quad (20)$$

En estas ecuaciones, H_{tras} y H_{rot} denotan los hamiltonianos de traslación y de rotación respectivamente, \mathbf{p} es el impulso total de la molécula, m su masa total, p_θ y p_φ son los momentos conjugados de los ángulos θ y φ usuales de las coordenadas esféricas (con origen en el centro de masas), e I denota el momento de inercia de la molécula. Probablemente vieron en la teoría cómo se obtiene este hamiltoniano; en cualquier caso, lo pueden deducir ustedes mismos fácilmente desempolvando sus conocimientos

de mecánica clásica. En principio, el hamiltoniano de una molécula tiene también un término de vibración; acá lo hemos ignorado porque, según el enunciado, el módulo del momento dipolar está fijo, así que suponemos que las moléculas son rígidas. Ahora que conocemos H_0 , ya podemos calcular Q_1 . Tomando la dirección z paralela al campo eléctrico tenemos

$$Q_1 = \int \frac{d^3q d^3p d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi}{h^3 h^2} e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta} - \mu E \cos \theta \right)}. \quad (21)$$

La integral en \mathbf{q} y \mathbf{p} es la típica del gas ideal que ya hemos hecho muchas veces,

$$Q_1 = \frac{V}{\lambda^3} \int \frac{d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi}{h^2} e^{-\beta \left(\frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta} - \mu E \cos \theta \right)}, \quad (22)$$

donde $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$ es la longitud de onda térmica de de Broglie. Ahora, como el integrando no depende de φ , la integral en esta variable da simplemente un factor 2π , y las integrales en p_θ y p_φ son integrales gaussianas que sabemos calcular,

$$Q_1 = \frac{V (2\pi)^2 I kT}{\lambda^3 h^2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta e^{-\beta \mu E \cos \theta}. \quad (23)$$

La integral que queda se calcula fácilmente haciendo el cambio de variables $x = \cos \theta$, dando como resultado

$$Q_1 = \underbrace{\frac{V (2\pi)^2 I kT}{\lambda^3 h^2}}_{\equiv Q_{1,0}} 2 \frac{\sinh(\beta \mu E)}{\beta \mu E} = Q_{1,0} \frac{\sinh(\beta \mu E)}{\beta \mu E}. \quad (24)$$

Nótese que $Q_{1,0}$, que no depende del campo eléctrico, es lo que vale Q_1 cuando el campo eléctrico es cero, de ahí la notación. Reemplazando este resultado en (19) y usando la fórmula $\nabla_{\mathbf{r}} f(r) = f'(r) \hat{\mathbf{r}}$ para funciones que sólo dependen del módulo del vector respecto al que se toma el gradiente, obtenemos

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \frac{1}{\beta} \left\{ \frac{\partial}{\partial E} [\ln(\sinh(\beta \mu E)) - \ln E] \right\} \hat{\mathbf{n}} = \frac{1}{\beta} \left[\beta \mu \coth(\beta \mu E) - \frac{1}{E} \right] \hat{\mathbf{n}}. \quad (25)$$

Sacando factor común $\beta \mu$ en el término entre paréntesis cuadrados y reemplazando en (17) llegamos al resultado que teníamos que demostrar,

$$\mathbf{P} = \frac{N}{V} \mu \left[\coth(\beta \mu E) - \frac{1}{\beta \mu E} \right] \hat{\mathbf{n}}. \quad (26)$$

Estudiemos ahora los límites de bajas y altas temperaturas. A temperaturas bajas, $\beta \mu E \gg 1$, el primer término entre paréntesis cuadrados se aproxima por 1 y el segundo es despreciable, así que

$$\mathbf{P} \simeq \frac{N}{V} \mu \hat{\mathbf{n}} \quad \text{para } \beta \mu E \gg 1. \quad (27)$$

En otras palabras, a temperaturas bajas todos los dipolos apuntan en la dirección del campo eléctrico, como era de esperar. Para estudiar el límite de temperaturas altas,

$\beta\mu E \ll 1$, tenemos que expandir la cotangente hiperbólica hasta segundo orden en el límite de argumentos pequeños, $\coth x \simeq 1/x + x/3$. Se obtiene

$$\mathbf{P} \simeq \frac{N}{V} \mu \frac{\beta\mu E}{3} \hat{\mathbf{n}} = \frac{N\beta\mu^2}{3V} \mathbf{E} \quad \text{para } \beta\mu E \ll 1. \quad (28)$$

Así pues, a temperaturas altas el gas se comporta como un dieléctrico lineal con susceptibilidad $\chi = N\beta\mu^2/3V$, y por lo tanto su constante dieléctrica es

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi = 1 + 4\pi \frac{N\beta\mu^2}{3V}, \quad (29)$$

tal como dice el enunciado. Dos comentarios finales: (i) en la definición de susceptibilidad y su relación con la constante dieléctrica, estamos usando unidades gaussianas ($\epsilon_0 = 1/4\pi$) y las convenciones asociadas a ellas; (ii) tómense un momento para disfrutar la emoción de haber podido calcular la constante dieléctrica de un gas a partir de sus propiedades microscópicas.