Física Teórica 3 — 1er. cuatrimestre de 2019

Re:Guía 3: *El problema de los dos niveles*

■ El tercer problema de la Guía 3 dice:

> Sea un sistema de N elementos distinguibles y no interactuantes, cada uno de los cuales puede tener **dos** valores de energía, 0 y ϵ.
>
> ...
>
> Calcule la función de partición canónica Z_C (al menos de dos maneras distintas)
>
> ...

Estas notas transcriben en palabras una breve cadena de razonamientos que tiende a incorporarse de manera automática a medida que uno resuelve cada vez más problemas.

■ La función de partición canónica es una suma del factor de Boltzmann extendida sobre todos los estados:

$$Z(\beta) = \sum_{\{\text{estados}\}} e^{-\beta E(\text{estado})}. \tag{1}$$

En el caso de los n elementos, los estados se pueden definir dando el estado n_i de cada elemento. Por ejemplo, mediante N-uplas de la forma

$$\{\text{estados}\} = \Big\{(n_1, n_2, \ldots, n_N) \mid n_i \in \{0, 1\}\Big\}. \tag{2}$$

La suma sobre los estados puede organizarse como una suma sobre las N-uplas, que a su vez se plantea como una suma sobre cada n_i,

$$Z(\beta) = \sum_{\{\text{estados}\}} f(\text{estado}) = \sum_{n_1=0}^{1} \sum_{n_2=0}^{1} \cdots \sum_{n_N=0}^{1} f(n_1, n_2, \ldots, n_N), \tag{3}$$

donde

$$f(n_1, n_2, \ldots, n_N) = e^{-\beta E(n_1, n_2, \ldots, n_N)} = e^{-\beta\epsilon(n_1+n_2+\ldots+n_N)}. \tag{4}$$

Si la función f se factoriza como el producto de n términos, tal como ocurre con el factor de Boltzmann para elementos independientes,

$$e^{-\beta\epsilon(n_1+n_2+\ldots+n_N)} = e^{-\beta\epsilon n_1} e^{-\beta\epsilon n_2} \ldots e^{-\beta\epsilon n_N}, \tag{5}$$

entonces la suma $Z(\beta)$ queda escrita como un producto de factores

$$Z(\beta) = \left(\sum_{n_1=0}^{1} e^{-\beta\epsilon n_1}\right) \left(\sum_{n_2=0}^{1} e^{-\beta\epsilon n_2}\right) \ldots \left(\sum_{n_N=0}^{1} e^{-\beta\epsilon n_N}\right). \tag{6}$$

Como todos los factores son idénticos, resulta

$$Z(\beta) = \left(\sum_{n=0}^{1} e^{-\beta\epsilon n} \right)^N, \tag{7}$$

y como la suma tiene sólo dos términos, finalmente queda

$$Z(\beta) = \left(1 + e^{-\beta\epsilon}\right)^N. \tag{8}$$

El cálculo de Z por este camino no hace necesario calcular ninguna multiplicidad. La suma sobre estados se hace explícitamente, estado por estado.

La otra manera de organizar la suma sobre estados es agrupándolos según sus energías. Si las energías posibles de los N elementos son $E_1, E_2, \ldots, E_M$, el conjunto de estados se descompone como

$$\begin{aligned}\{\text{estados}\} &= \{\text{est. con energía } E_1\} \bigcup \{\text{est. con energía } E_2\} \bigcup \ldots \bigcup \{\text{est. con energía } E_M\} \\ &\equiv \{\text{estados}\}_1 \bigcup \{\text{estados}\}_2 \bigcup \ldots \bigcup \{\text{estados}\}_M. \end{aligned} \tag{9}$$

Entonces la suma sobre estados se separa según las energías:

$$\sum_{\{\text{estados}\}} f(\text{estado}) = \sum_{\{\text{estados}\}_1} f(\text{estado}) + \sum_{\{\text{estados}\}_2} f(\text{estado}) + \ldots + \sum_{\{\text{estados}\}_M} f(\text{estado}). \tag{10}$$

Ahora bien, si f depende únicamente de la energía del estado, es

$$\sum_{\{\text{estados}\}} f(\text{estado}) = \sum_{\{\text{estados}\}_1} f(E_1) + \sum_{\{\text{estados}\}_2} f(E_2) + \ldots + \sum_{\{\text{estados}\}_M} f(E_M). \tag{11}$$

Dentro de cada suma, f toma siempre el mismo valor, $f(E_i)$, de manera que si hay $\Omega(E_i)$ estados con energía E_i, resulta

$$\begin{aligned}\sum_{\{\text{estados}\}} f(\text{estado}) &= \Omega(E_1)f(E_1) + \Omega(E_2)f(E_2) + \ldots + \Omega(E_M)f(E_M) \\ &= \sum_{i=1}^{M} \Omega(E_i)f(E_i). \end{aligned} \tag{12}$$

Para la función de partición esto significa que

$$Z(\beta) = \sum_{i=1}^{M} \Omega(E_i)e^{-\beta E_i}. \tag{13}$$

En el caso de los elementos independientes con dos niveles, hay $M = N + 1$ valores posibles de la energía: $0, \epsilon, 2\epsilon, \ldots, N\epsilon$. La suma sobre energías puede organizarse como una suma sobre el número de elementos que están en el estado con energía ϵ,

$$Z(\beta) = \sum_{n=0}^{N} \Omega(n) e^{-\beta n \epsilon}. \tag{14}$$

Aquí el número de estados $\Omega(n)$ con energía $n\epsilon$ es

$$\Omega(n) = \binom{N}{n}, \tag{15}$$

de manera que la función de partición se escribe como

$$Z(\beta) = \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} e^{-\beta n \epsilon}. \tag{16}$$

Si uno está familiarizado con la expansión multinomial, directamente puede escribir

$$Z(\beta) = \left(1 + e^{-\beta\epsilon}\right)^N. \tag{17}$$

Si esto no se ve inmediatamente, entonces ayuda reescribir la Ec. (16) en una forma en que la expansión multinomial sea obvia. Lo que sabemos es que

$$(x+y)^N = \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} x^n\, y^{N-n}. \tag{18}$$

La Ec. (16) tiene esta forma, basta reescribirla como

$$Z(\beta) = \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} \left(e^{-\beta\epsilon}\right)^n \; 1^{N-n}, \tag{19}$$

y de aquí se ve que resulta (17).

Esta manera de calcular Z recurre a la multiplicidad de estados según sus energías, que es, como sabemos, la función de partición microcanónica. Este camino es práctico si esa multiplicidad es fácil de calcular. Lo que ocurre con frecuencia es que la multiplicidad no es fácil de calcular, y entonces este método no es útil. Bien sea que podamos o no calcular fácilmente las multiplicidades, la suma directa sobre estados suele ser la alternativa más simple para llegar a Z.

Si la única forma de calcular Z fuera a través del ensamble microcanónico, no habría mayor ventaja computacional en usar uno u otro ensamble. Pero el hecho cierto es que Z puede calcularse independientemente del ensamble microcanónico y, por lo común, de una manera mucho más sencilla. Por regla general, cada vez que uno agrega una suma, un vínculo desaparece y el cálculo se simplifica.

Para ver esto en el problema de los dos niveles, escribamos primero la función de partición microcanónica sin recurrir a ningún método combinatorio. Si la energía cuya multiplicidad desea calcularse es $E_n = n\epsilon$, el número de estados con esa energía puede obtenerse recorriendo explícitamente todos los estados y sumando una unidad por cada estado que tiene la energía requerida. El recorrido sobre los estados se hace, como antes, mediante el estado de cada elemento. Así resulta

$$\Omega(n) = \sum_{\text{estados}} \delta_{E(\text{estado}),E_n} = \sum_{n_1,n_2,\ldots,n_N} \delta_{\sum_i n_i, n} \tag{20}$$

La delta de Kronecker asegura que cada estado con la energía elegida aporta una unidad a la cuenta total de estados. Si no se recurre a un método de tipo combinatorio, esta suma es difícil calcular. Lo importante es que, aunque esta suma sea difícil de calcular, el cálculo de la función de partición canónica es inmediato, debido a que elimina el vínculo que nos incomoda. Para ver cómo ocurre esta simplificación, construyamos la suma $Z(\beta)$ a partir de la suma para $\Omega(n)$. Resulta,

$$Z(\beta) = \sum_{n=0}^{N} \Omega(n) e^{-\beta \epsilon n} = \sum_{n=0}^{N} \left(\sum_{n_1,n_2,\ldots,n_N} \delta_{\sum_i n_i, n} \right) e^{-\beta \epsilon n}. \tag{21}$$

El hecho de haber introducido una nueva suma simplifica todo el problema. La suma sobre n puede hacerse explícitamente con la ayuda de la delta de Kronecker. Transponiendo el orden de las sumatorias queda

$$Z(\beta) = \sum_{n_1,n_2,\ldots,n_N} \left(\sum_{n=0}^{N} \delta_{\sum_i n_i, n}\, e^{-\beta \epsilon n} \right) = \sum_{n_1,n_2,\ldots,n_N} e^{-\beta \epsilon (n_1+n_2+\ldots+n_N)}. \tag{22}$$

Obtenemos así la función de partición canónica sin calcular la función de partición microcanónica. La nueva suma hace desaparecer el vínculo, y ahora cada elemento puede sumarse independientemente de los demás. El resultado es la factorización de $Z(\beta)$ en el producto de N términos.

En los libros la demostración anterior suele omitirse. Se la deja expresada en palabras, en estos o en parecidos términos: la suma sobre energías de una suma de estados restringida por un vínculo sobre las energías es equivalente a una suma sobre estados sin ninguna restricción en las energías. Argumentos similares valen también cuando se introduce la función de partición gran canónica. En tal caso se dice: la suma sobre el número de partículas de una suma sobre estados restringida por el número de partículas es equivalente a una suma sobre estados sin ninguna restricción en el número de partículas.