El gas interactuante clásico

Lectura: M. Kardar Cap. 5, R. K. Pathria & P. D. Beale, Cap 10.

» Hamiltoniano

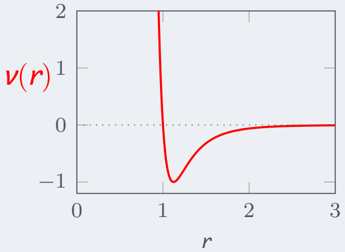
Un Hamiltoniano clásico general para N partículas interactuantes

$$H_N = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \overbrace{\sum_{i<j} v(r_{ij})}^{U} \quad \text{con} \quad r_{ij} = |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|.$$

La función de partición canónica es

$$Z(T,V,N) = \int e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}}\, e^{-\beta U}\, d\Gamma_N,$$

$$\text{con} \quad d\Gamma_N = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^{N} \frac{d^3 p_i\, d^3 r_i}{h^3}$$



Integrando en momentos p_i $$Z(N,T,V) = \frac{1}{N!}\frac{1}{\lambda^{3N}}\int\left(\prod_{i=1}^{N} d^3r_i\right) e^{-\beta\sum\limits_{j<k} v(r_{jk})}$$

Vamos a expandir en $f = e^{-\beta v(r)} - 1$ (función de Mayer f), con $f_{ij} = f(r_{ij})$. A diferencia de v, la función f no es singular, y tiene un máximo en el mínimo de potencial v. Ademas cuanto menor sea β más chico es ese máximo.

$$\prod_{j<k}(1+f_{jk}) = \left(1 + \sum_{j<k} f_{jk} + \sum_{j<k,l<m} f_{jk}f_{lm} + \cdots\right)$$ expansión en racimos (clusters)

Contribuciones

- $\int \prod_{i=1}^{N} d^3r_i\, 1 = V^N$ Gas Ideal.
- $$\int \prod_{i\neq j,k} d^3r_i \int d^3r_j\, d^3r_k\, f_{jk} = V^{N-2}\int d^3r_j d^3r_k f_{jk}$$ $$= V^{N-2}\int d^3R\, d^3r f(r) = V^{N-1}\int f(r) d^3r$$

Teniendo en cuenta que hay $\binom{N}{2} \simeq N^2/2$ términos

$$
\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{N!\,\lambda^{3N}} \left(V^N + V^{N-1} \frac{N^2}{2} \int d^3r\, f(r) + \cdots \right) \\
&= \frac{1}{N!\lambda^{3N}} V^N \left(1 + \frac{N}{V} \frac{N}{2} \int d^3r\, f(r) + \cdots \right) \\
&= Z_0 \left(1 + \frac{N}{V} \frac{N}{2} \int d^3r\, f(r) + \cdots \right)
\end{aligned}
$$

» Gas diluido

Supongamos que $\frac{N}{V}\int d^3r\, f \ll 1$

$$Z \simeq Z_0\left(1+\frac{N}{2}\frac{N}{V}\int f d^3r\right) \simeq Z_0\left(1+\frac{N}{2V}\int f d^3r\right)^N$$

Así

$$F = -k_B T \ln(Z) \simeq F_0 - Nk_B T \ln\left[1+\frac{N}{2V}\int f d^3r\right] \simeq F_0 - Nk_B T\frac{N}{2V}\int f d^3r$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}\bigg|_{T,N} = \frac{Nk_B T}{V}\left(1-\frac{N}{2V}\int f d^3r\right)$$

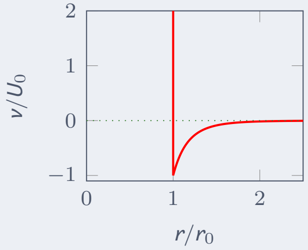
Es una expansión del virial

$$\frac{p}{nK_B T} = 1+B_2(T)\frac{N}{V}+B_3(T)\left(\frac{N}{V}\right)^2+\cdots\text{, con}\quad B_2(T) = -\frac{1}{2}\int d^3r\, f = -\frac{1}{2}\int d^3r\left[e^{-\beta v(r)}-1\right]$$

» Ejemplo

$$v(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r > r_0 \\ -U_0(\frac{r_0}{r})^6 & \text{si } r > r_0 \end{cases}$$

$$B_2(T) = -\frac{1}{2}\int_0^\infty 4\pi r^2 \left(e^{-\beta v} - 1\right) dr$$



A alta $T(\beta\mu U_0 \ll 1)$ finalmente,

$$B_2 = V_e(1 - \beta U_0), \quad \text{con} \quad V_e = \frac{2\pi}{3} r_0^3$$

Y la ecuación de estado (V_e "chico")

$$Nk_BT = \left[p + U_0 V_e \left(\frac{N}{V}\right)^2\right] [V - NV_e]$$