

Apuntes de la teórica de Física Teórica 3

Nota importante.

Estos apuntes no son más que los apuntes de clase de un alumno. Es por ello que es altamente probable que hayan errores. Úsense con responsabilidad. En caso de notar efectos adversos suspenda inmediatamente su uso y consulte a su profesor de cabecera.



Encontrá más material de Alf en [este link](#).

Curso Cursé el primer cuatrimestre de 2016, [este link](#) conduce a la página de la materia.

Bibliografía

Los dos libros fundamentales para esta materia son:

- Mecánica Estadística de Pathria. Ensables y estadística cuántica, este es el mejor.
- Mecánica Estadística de Huang. Maxwell y transporte. Tiene el punto de vista más cuántico.
- El Reitz o algo así también para la parte de transporte. Es el punto de vista más clásico.

Índice

1. Repaso de termodinámica	3
1.1. Consecuencias de la segunda ley	6
1.2. Potenciales termodinámicos	7
1.2.1. Energía libre de Helholtz	8
1.2.2. Energía libre de Gibbs	8
1.2.3. Entalpía	9
1.3. Relaciones de Maxwell	9
2. Cambios de fase	9
2.1. Cambio de gas a líquido	10
2.2. Condensación	11
3. Procesos aleatorios	13
3.1. Probabilidad	13
3.1.1. Sucesos incompatibles	13
3.1.2. Sucesos compatibles	13
3.1.3. Procesos independientes	14
3.2. Permutaciones y combinaciones	14
3.3. Camino al azar discreto	14
3.4. Distribución de probabilidad	16
3.4.1. Momentos de una distribución de probabilidad	16
3.5. Camino al azar continuo	16
3.6. Entropía de Shannon	19
4. Ensembles	20
4.1. Introduction to ensembles	20
4.1.1. Ergodicidad	22
4.2. Ensemble microcanónico (o NVE ensemble)	23
4.3. Ensemble canónico (o NVT ensemble)	23
4.4. Ensemble gran canónico (o μVT ensemble)	23

5. Teorema del virial clásico	27
6. Teorema de equipartición	28
7. Ejemplos	29
7.1. Paramagnetismo clásico (canónico)	29
7.2. Gas ideal molecular (canónico)	30
7.3. Absorción (gran canónico)	31
8. Ecuación de Boltzmann y transporte	32
8.1. Distribución de Maxwell Boltzmann	35
8.2. Teorema H	36
8.3. Fenómenos de transporte	36
8.3.1. Introducción cualitativa	36
9. Falté a una clase	37
10. Viscosidad	38
11. Estadística cuántica	39
11.1. Ensamble microcanónico	41
11.2. Ensamble canónico	41
11.3. Ensamble gran-canónico	42
11.3.1. Gas ideal cuántico	42
12. Estadística de Fermi-Dirac	45
12.1. Gas no degenerado	48
12.2. Caso completamente degenerado (enanas blancas)	49
12.3. Paramagnetismo de Pauli	51
12.4. Diamagnetismo de Landau	53
12.5. Conductividad en metales	55
13. Estadística de Bose-Einstein	56
13.1. Gas de fotones	57
13.2. Gas de fonones	59
13.3. Condensado de Bose-Einstein	61
13.4. Superfluidos	65
13.4.1. Algo	66
13.5. Superconductores	67
14. Modelo de Ising	68
14.1. Aproximación del campo medio de Bragg-Williams	71
14.2. Aproximación de Bethe	75
14.3. Solución exacta de Ising en 1D	78
15. Fenómenos críticos	81
15.1. Parámetro de orden	83
15.2. Teoría fenomenológica de Landau	84
15.2.1. Teoría de Landau-Ginzburg	87
15.3. Hipótesis de invariancia de escala	88
16. Grupo de renormalización	90
16.1. Ising 2D	90

1. Repaso de termodinámica

La termodinámica es una teoría fenomenológica, o sea que sale de los experimentos. Es empírica. En consecuencia no puede estar mal, si violás a la termodinámica estás equivocado.

Parámetro termodinámico. Son cantidades macroscópicas que están definidas experimentalmente. Ejemplos son el volumen, la presión, la temperatura, campos eléctricos y magnéticos (macroscópicos).

Extensivos.

Intensivos.

En termodinámica clásica la temperatura es “lo que mide un termómetro”, y se define en forma experimental. No hay magia en la termodinámica clásica, no es energía cinética microscópica y bla bla bla.

Estado termodinámico. Está especificado por el conjunto de todos los parámetros termodinámicos que hay que explicitar para describir el sistema.

Estado de equilibrio. Es cuando los parámetros termodinámicos son constantes en el tiempo.

Parámetros de control. Son los que “yo controlo”, yo elijo qué hacer con estos parámetros para hacer que el sistema evolucione de un estado al otro. Creo que sería, por ejemplo, la temperatura en una cacerola que está sobre la hornalla. Me parece que serían las variables independientes pero con un nombre más bonito.

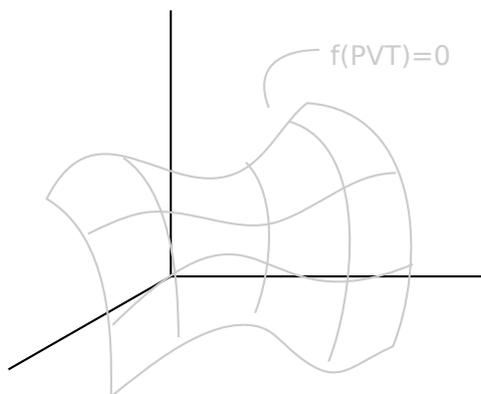
Ecuación de estado de una sustancia. Es una forma funcional para todos los parámetros termodinámicos del sistema.

Ejemplo

Supongamos un sistema con las variables P, V, T , entonces la ecuación de estado es una forma funcional de la forma

$$f(P, V, T) = 0 \rightarrow \text{Ecuación de estado}$$

Dicha ecuación de estado define una superficie



Primer principio. Como nunca podemos recuperar toda la energía de cuando calentamos un cacho de agua en forma de trabajo, entonces inventamos el calor para cuantificar la energía que perdemos. Se define entonces el calor, en forma clásica, como

$$Q \stackrel{\text{def}}{=} C \Delta T \rightarrow \text{Definición clásica de calor}$$

donde C es la capacidad calorífica. Cuando nosotros calentamos algo y no obtenemos trabajo a cambio (por ejemplo una cacerola de volumen fijo y hermética) entonces decimos que dicha energía se metió en forma de calor adentro del agüita.

El primer principio termina siendo entonces una ecuación contable que cierra el balance de la energía

$$\boxed{\Delta U = Q_{\text{absorbido}} + W_{\text{absorbido}}} \rightarrow \text{First principle}$$

Calor específico. (o capacidad calorífica) Se define como lo vimos en F4:

$$C_{\mathbb{X}} \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{\mathbb{X}}$$

donde \mathbb{X} es un determinado proceso en particular.

Proceso reversible. Cuando los procesos son reversibles entonces

$$\boxed{dU = \delta Q_{\text{absorbido}} + \delta W_{\text{absorbido}}} \rightarrow \text{Primer principio para proceso reversible}$$

Esto no lo entendí mucho, yo tenía en mente que la forma diferencial valía siempre y cuando eran reversibles simplemente teníamos la ventaja de que $\delta Q = T dS$ y todo eso.

Como dU es un diferencial exacto (por ser el diferencial de una función de estado) entonces lo podemos expandir. Pero necesitamos elegir algunos parámetros de control en base a los cuales expandirlo. Por ejemplo, supongamos que el gas con el que estamos jugando tiene dos potenciómetros que son uno para manejar temperatura y otro para el volumen. Entonces esos son nuestros parámetros de control y expandimos el diferencial de energía en el primer principio para obtener

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + P dV \\ &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + P \right) dV \end{aligned}$$

Ahora no sé bien qué estábamos haciendo pero mandó

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_V = \boxed{\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = C_V}$$

Este resultado (no trivial) nos dice que “la variación de U respecto de T a V constante necesariamente tiene que ser igual a C_V para todo sistema físico del universo”, y si encontrás un sistema que no satisface eso entonces el primer principio no es válido. Ojo que si el $\delta W \neq -P dV$ entonces la forma de la formulita puede cambiar con más términos.

Otra cosa que deducimos de ahí, sin usar nada de física microscópica, es que el calor es una forma de energía interna. La igualdad $\left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$ nos dice que la variación de temperatura producto de que metimos calor en un sistema es igual a la variación de energía interna. El calor entonces es una energía.

Si consideramos ahora como variables independientes a $U = U(P, T)$ entonces al expandir el dU en primer principio obtenemos

$$\delta Q = \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_T dP + \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_P dT + P \left(\left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T dP + \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P dT \right)$$

donde también se expandió dV en términos de P y T . Si ahora analizamos una evolución a presión constante lo que hacemos es

$$\left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_P = \boxed{\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_P + P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = C_P}$$

Este creo que sería otro resultado universal que tienen que satisfacer todos sistemas del universo, o bien la primera ley es falsa. Ojo que si el $\delta W \neq -P dV$ entonces la forma de la formulita puede cambiar con más términos.

Segundo principio. Siempre que soltamos un cuerpo, éste cae y al golpear el piso se calienta un cacho y se queda ahí.

Nunca jamás se vio a un objeto que está en el piso enfriarse y luego subir. Tenemos los dos enunciados que son:

Kelvin. No existe ninguna transformación termodinámica cuyo único efecto sea extraer calor de una fuente y lo convierta completamente en trabajo.

Clausius. No existe ninguna transformación cuyo único efecto sea extraer calor de un reservorio más frío y se lo entregue a uno más caliente.

El segundo principio prohíbe ciertas transformaciones no prohibidas por el primer principio. Si alguien llegara a encontrar que alguno de estos enunciados se violan por algún sistema, entonces ya está, se acaba la termodinámica.

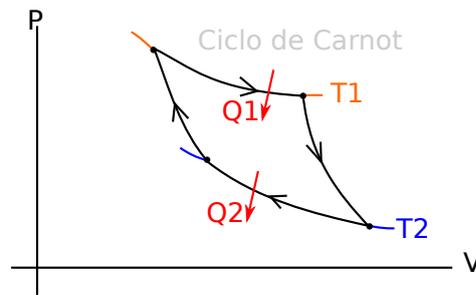
Fuente térmica. Es una fuente tan extensa que puede entregar y/o recibir calor sin modificar su temperatura.

Entropía. Se puede mostrar que el diferencial

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \text{Entropy}$$

es exacto.

Para recordar de dónde viene el concepto de entropía, supongamos un ciclo de Carnot como el siguiente



Como estamos en un ciclo cerrado entonces

$$\Delta U = 0$$

por ser una función de estado. Entonces, de acuerdo con el primer principio,

$$W_{\text{que puedo extraer}} = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$$

donde le metimos el signo a $Q_2 < 0$.

Por otro lado, como el gas es ideal entonces $U = U(T)$ entonces en las isotermas se tiene que $W = Q$. Entonces

$$\begin{aligned} Q_1 &= W_{A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} P dV \\ &= Nk_B T_1 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} \\ &= Nk_B T_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \end{aligned}$$

Para Q_2 se tiene lo mismo:

$$\begin{aligned} Q_2 &= W_{C \rightarrow D} \\ &\vdots \\ &= Nk_B T_2 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right) \end{aligned}$$

Para cerrar el ciclo buscamos las expresiones en las adiabáticas. Sabemos que se cumple en una adiabática que $TV^{\gamma-1} = \text{cte}$ por lo tanto

$$\begin{cases} T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \\ T_A V_A^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1} \end{cases} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

y para el gas ideal $\gamma = \frac{5}{3}$. Ahora si dividimos esas dos ecuaciones y consideramos que las isotermas nos hacen que $T_A = T_B$ y $T_C = T_D$ entonces sacamos dos relaciones bonitas para reemplazar en los logaritmos y obtenemos la típica expresión para el trabajo de la máquina de Carnot. Termina quedando

$$\begin{aligned} W &= Q_1 + Q_2 \\ &= Nk_B (T_1 - T_2) \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad \checkmark \end{aligned}$$

Observamos de este resultado que

$$Q_1 + Q_2 \neq 0 \quad \text{PERO!!!!} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

y esta segunda igualdad es la entropía.

Esto no es una demostración sino un simple caso particular que es el de la máquina de Carnot con gas ideal, pero se generaliza como lo vimos en F4.

Teorema de Clausius. En cualquier transformación cíclica \mathbb{X} se satisface que

$$\oint_{\mathbb{X}} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

donde la igualdad vale sólo cuando \mathbb{X} es una evolución reversible.

A partir de acá definimos la entropía como

$$S(B) - S(A) \stackrel{\text{def}}{=} \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{un camino reversible}} \rightarrow \text{Definition of entropy}$$

No lo pude seguir bien pero tenemos que

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{cualquier evolución}}$$

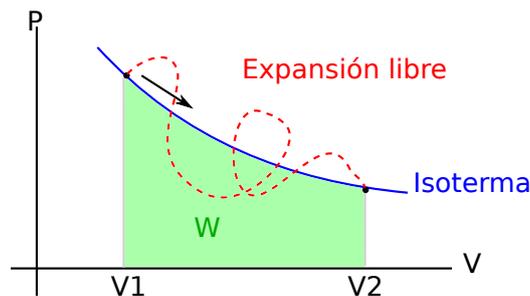
y lo que nos dice esto es que si el sistema está aislado, su entropía siempre aumenta o permanece constante.

Segundo principio más moderno. No puede existir ningún proceso termodinámico tal que en un sistema aislado disminuya su entropía.

Qué es la entropía. En términos de la termodinámica clásica, la entropía es una medida de la cantidad de energía que hay en un sistema pero que no se puede usar para hacer trabajo mecánico.

Ejemplo: Experiencia de Joule

Consideremos la expansión libre de un gas ideal (que necesariamente es isoterma, lo vimos en F4). El esquemita de la evolución es el siguiente



La evolución verdadera es irreversible entonces no la podemos dibujar, hace un camino rancio. Como $T = \text{cte}$ (esto es experimental parece, o al menos es lo que observó Joule) entonces necesariamente (para gas ideal) $\Delta U = 0$ y entonces según el primer principio tenemos que $Q = W = Nk_B T \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ donde W es el “trabajo que habría hecho el sistema si la evolución fuera reversible”.

La variación de entropía es entonces

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{baño térmico}} \\ &= \frac{Q}{T} + \Delta S_{\text{baño térmico}} \\ &= Nk_B \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \Delta S_{\text{baño térmico}} \end{aligned}$$

donde el baño térmico no es una fuente térmica (tiene masa finita) y su cambio de entropía es nulo porque no se intercambia calor entre el gas y el baño $\delta Q = 0$.

Entonces el aumento de la entropía representa ese trabajo bajo la curva que perdimos, que no podemos recuperar. Es decir que

$$W_{\text{perdido}} = T \Delta S$$

1.1. Consecuencias de la segunda ley

La segunda ley nos provee un diferencial exacto dS para reemplazar en δQ . Entonces podemos volver a hacer lo que hicimos antes de expandir los diferenciales. Una de las expresiones que habíamos obtenido eran

$$\delta Q = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + P \right) dV$$

por lo tanto, reemplazando $\delta Q = T dS$ se obtiene

$$dS = \underbrace{\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V}_{C_V} dT + \underbrace{\frac{1}{T} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_T + P \right)}_{\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T} dV \quad \boxed{A}$$

Como dS es un diferencial exacto entonces

$$dS \text{ es exacto} \Rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

y por lo tanto en lo anterior se tiene que cumplir

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial}{\partial V} \right|_T \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \right) &= \left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_V \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{P}{T} \right) \\ \text{nota 1 } \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} &= -\frac{1}{T^2} \left[\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + P \right] + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \\ &\vdots \end{aligned}$$

Nota 1: como U es función de estado entonces al hacer $\left. \frac{\partial}{\partial V} \right|_T \left(\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \right)$ no me tengo que preocupar con respecto a cual derivo primero y cuál mantengo constante, es lo mismo hacerlo en cualquier orden. Si se sigue con el despeje y se acomoda un poco entonces

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V - P$$

Si reemplazamos esto último en la ecuación a la que le puse \boxed{A} más arriba entonces se obtiene

$$\boxed{T dS = C_V dT + T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V dV}$$

Esta expresión también es de carácter 100% general y permite obtener el cambio en la entropía de un sistema a partir de conocer su ecuación de estado y su C_V . Son relaciones muy útiles en la práctica.

Si se toma a P y T como variables independientes entonces se termina obteniendo (haciendo cuentas similares) que

$$\boxed{T dS = C_P dT - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P dP}$$

Todas las ecuaciones que recuadramos hasta ahora son relaciones que deben ser cumplidas por toda teoría microscópica que hagamos con la mecánica estadística. Si no se cumple esto, entonces la teoría microscópica está mal o bien la termodinámica está mal.

1.2. Potenciales termodinámicos

Con la entropía está todo bien pero sólo nos sirve (o algo así) para sistemas aislados. Cuando tenemos sistema que no están aislados, entonces ahí usamos los potenciales termodinámicos.

De acuerdo con el primer y segundo principio lo natural es tomar

$$U = U(S, V) \rightarrow \text{Es lo más natural porque } dU = T dS - P dV$$

Cuando S y V son constantes el sistema está aislado:

$$\begin{cases} S = \text{cte} \\ V = \text{cte} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} dS = 0 \\ dV = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T dS = 0 \\ -P dV = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \delta Q = 0 \\ \delta W = 0 \end{cases} \Rightarrow \text{Sistema aislado}$$

y en este caso el sistema alcanza el equilibrio cuando S es máximo (aunque si $S = \text{cte}$ no sé cómo puede pasar, pero bueno...).

Los potenciales termodinámicos los obtenemos con una transformación de Legendre, sea

$$f = f(x, y)$$

entonces

$$df = u dx + v dy$$

Ahora tomamos

$$g(u, y) = f(x, y) - ux$$

y esto implica que

$$\begin{aligned} dg &= u dx + v dy - u dx - x dy \\ &= -x du + v dy \end{aligned}$$

La cosa de todos los potenciales termodinámicos es que para todo sistema, abierto o cerrado, siempre tengo algún potencial tal que en el equilibrio dicho potencial se maximiza en forma compatible con los vínculos del sistema. Y esto sale sólo del primer y segundo principio, sin entrar en ningún detalle microscópico.

1.2.1. Energía libre de Helmholtz

Se usa cuando queremos dejar fijos (o usar de parámetros de control) a T y V . Es decir, en $U = U(S, V)$ nuestros parámetros de control son S y V . Cuando la transformamos a F lo que hacemos es reemplazar T por V . Y se define como

$$F \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$$

y su diferencial resulta ser

$$dF = -S dT - P dV \rightarrow \text{Parámetros de control son } T \text{ y } V$$

¿Qué es la energía libre de Helmholtz? La energía libre de Helmholtz nos acota la cantidad de energía que tenemos disponible, en una transformación isotérmica, para hacer trabajo.

Para obtener este resultado vamos a analizar una transformación isotérmica. Si $T = \text{cte}$ entonces

$$\frac{Q}{T} \leq \Delta S \rightarrow \text{cuando } T = \text{cte}$$

Reemplazando esto en la primera ley

$$\begin{aligned} W &\leq -\Delta U + T\Delta S \\ &\leq -\Delta F \end{aligned}$$

Esto nos dice que

$$W_{\text{máximo que le puedo sacar}} = -\Delta F$$

Si además dejamos fijo el volumen entonces

$$W = 0 \quad \text{porque fijamos } V = \text{cte}$$

entonces

$$\Delta F \geq 0$$

y entonces el estado de equilibrio se alcanza para el mínimo de F .

1.2.2. Energía libre de Gibbs

Se obtiene cuando se pasa de S a T (o sea, se va primero desde $U(S, V)$ hacia $F(T, V)$) y luego se reemplaza como parámetro de control V por P . Esto es

$$G = F + PV$$

y entonces

$$dG = -S dT + V dP \rightarrow \text{Parámetros de control son } T \text{ y } P$$

En un sistema en no sé qué condiciones la energía libre de Gibbs nunca aumenta. Esto se ve porque si

$$\begin{cases} T = \text{cte} \Rightarrow W \leq \Delta F \\ P = \text{cte} \Rightarrow W = P\Delta V \end{cases} \Rightarrow P\Delta V + \Delta F \leq 0 \Rightarrow \boxed{\Delta G \leq 0}$$

1.2.3. Entalpía

Se define como

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + PV$$

y entonces su diferencial es

$$dH = \begin{cases} T dS + V dP \\ \delta Q + V dP \end{cases}$$

1.3. Relaciones de Maxwell

Son sólo relaciones diferenciales que se tienen que cumplir sí o sí, pero son muy útiles.

Del primer principio sabemos que $dU = T dS - P dV$ por lo tanto

$$\begin{cases} T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V \\ P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \end{cases}$$

Ahora, como U es una función de estado entonces sus derivadas segundas cruzadas tienen que ser iguales. Esto implica que

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_V \rightarrow \text{Una relación de Maxwell}$$

Otra se puede obtener a partir del diferencial de la entalpía: $dH = T dS + V dP$. Esto implica que

$$\begin{cases} T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P \\ V = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_S \end{cases}$$

y entonces nuevamente, como H es una función de estado entonces sus derivadas segundas cruzadas tienen que ser iguales y se obtiene (derivando lo anterior en forma cruzada)

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P \rightarrow \text{Otra relación de Maxwell}$$

Utilizando otros potenciales se obtienen otras relaciones. Por ejemplo con Helmholtz tenemos $dF = -S dT - P dV$ lo que implica que

$$\begin{cases} -S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \\ -P = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T \end{cases}$$

y entonces, haciendo lo mismo que antes de las derivadas cruzadas segundas,

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \rightarrow \text{Otra relación de Maxi}$$

La cuarta se obtiene con el diferencial de la energía libre de Gibbs $dG = -S dT + V dP$ por tanto

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = -S \\ \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T = V \end{cases}$$

y de acá se obtiene

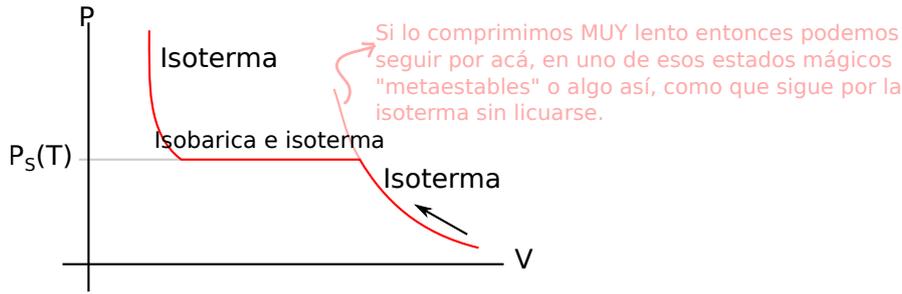
$$\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \rightarrow \text{La última relación de Maxwell}$$

2. Cambios de fase

Vamos a hacer cambios de fase desde el punto de vista puramente macroscópico. Lo único que vamos a hacer en referencia a lo microscópico es que vamos a usar N , el número de partículas. Esto es sólo para que las fórmulas nos queden iguales a las que vamos a obtener más adelante en el curso. Pero es termodinámica macroscópica a menos de un cambio de escala usando el número de Avogadro respecto a la masa molar, que es como lo hubieran hecho en el siglo 18.

2.1. Cambio de gas a líquido

Supongamos que tenemos un cacho de gas en un pistón cerrado. Lo empezamos a comprimir, la presión aumenta y en algún momento se comienza a licuar. La evolución es así:



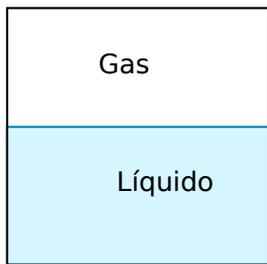
donde $P_S(T)$ es la *presión de saturación de vapor*. La temperatura es siempre la misma, la presión sólo es constante durante el cambio de fase.

Existe una ecuación empírica que le pega “bastante bien” que es la ecuación de Van der Vals (no sé cómo se escribe).

Como estamos a presión y temperatura constante, para analizar el cambio de fase vamos a usar al amigo Gibbs. Sabemos que la energía libre de Gibbs alcanzará un máximo por lo que vimos hace un rato (que no entendí bien).

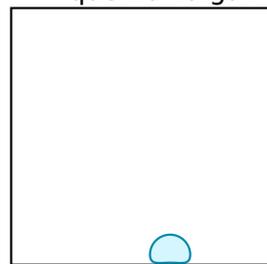
Lo único especial que vamos a asumir es que hay suficiente cantidad de líquido como para que la interfaz líquido-gas sea plana:

✓ Como la interfaz es plana entonces no hay tensión superficial



Mucho líquido y gas

✗ La tensión superficial hace que no valga no sé qué



Poco líquido

El hecho de estar en la situación de la izquierda nos permite poner

$$G_{\text{total}} = G_{\text{gas}} + G_{\text{líquido}}$$

Debido a que la cantidad de masa va variando entonces vamos a usar la energía de Gibbs por unidad de partícula, es decir que definimos

$$\begin{cases} g_{\text{gas}} = \frac{G_{\text{gas}}}{N_{\text{gas}}} & \equiv \mu_{\text{gas}} \rightarrow \text{es el potencial químico} \\ g_{\text{líquido}} = \frac{G_{\text{líquido}}}{N_{\text{líquido}}} & \equiv \mu_{\text{líquido}} \rightarrow \text{es el potencial químico} \end{cases}$$

Tenemos la restricción de que la cantidad de partículas no puede cambiar, es decir

$$N_{\text{total}} = N_{\text{gas}} + N_{\text{líquido}} = \text{cte}$$

lo cual implica que

$$\delta N_{\text{gas}} = -\delta N_{\text{líquido}}$$

Sabiendo además que

$$\begin{aligned} \delta G_{\text{total}} &= 0 \rightarrow \text{Porque } dG = -SdT + VdP \\ &= \delta G_{\text{líquido}} + \delta G_{\text{gas}} \\ \text{Por qué es así???} \rightarrow &= g_{\text{líquido}}\delta N_{\text{líquido}} + g_{\text{gas}}\delta N_{\text{gas}} \\ \delta N_{\text{gas}} = -\delta N_{\text{líquido}} \rightarrow &= (g_{\text{líquido}} - g_{\text{gas}})\underbrace{\delta N_{\text{líquido}}}_{\neq 0} = 0 \end{aligned}$$

y de acá se deduce que

$$g_{\text{líquido}} = g_{\text{gas}} \rightarrow \text{Condición de equilibrio}$$

porque $\delta N_{\text{líquido}} \neq 0$.

En el equilibrio (ver grafiquito) la presión es la presión de saturación

$$P_{\text{en equilibrio}} = P_S(T)$$

Ahora no sé, estamos mirando algo de que la derivada de G (o g , por unidad de partícula) no es constante a pesar de que G sí. Para esto usamos

$$\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_P = -\frac{S}{N} = -s$$

(la relación $\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = -S$ sale del diferencial de G). Ahora no sé qué hicimos pero encontramos que

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_P (g_2 - g_1) = -s_2 + s_1 < 0 \quad \begin{cases} 1 \equiv \text{líquido} \\ 2 \equiv \text{gas} \end{cases}$$

La otra derivada de G que está en su diferencial $\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T = V$ tampoco es constante, es decir

$$\left. \frac{\partial g}{\partial P} \right|_T = \frac{V}{N} = v$$

entonces obtenemos (no sé cómo)

$$\left. \frac{\partial}{\partial P} \right|_T (g_2 - g_1) = v_2 - v_1 > 0 \quad \begin{cases} 1 \equiv \text{líquido} \\ 2 \equiv \text{gas} \end{cases}$$

Según cómo son las derivadas de g las transformaciones se clasifican en de primer orden, de segundo, etc. Como en este caso las derivadas de primer orden tienen un salto (porque $v_2 \neq v_1$ y $s_2 \neq s_1$) entonces una clasificación posible es decir que este cambio de fase es de primer orden.

No puede ser, nunca entiendo este tema...

Ahora escribimos los diferenciales de los g_i

$$\begin{aligned} dg_1 &= dg_2 \\ -s_1 dT + v_1 dP &= -s_2 dT + v_2 dP \end{aligned}$$

No sé cómo de ahí obtenemos

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{g_1=g_2} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \rightarrow g_1 = g_2 \text{ es la condición de equilibrio}$$

De aquí obtenemos la ecuación de clausius clapeyron ya que $\delta s = \frac{\ell}{T}$ donde ℓ es el calor latente

$$\frac{dP_S(T)}{dT} = \frac{\ell}{T\Delta v}$$

2.2. Condensación

Este es el inicio del cambio de fase anterior. La condensación siempre empieza sobre una superficie, nunca se condensan en la nada las gotitas. Por ejemplo en la pared, en el parabrisas, etc. Y esto ocurre sin importar la temperatura de la superficie.

Las gotas que se forman no se pueden analizar con lo que hicimos anteriormente porque su superficie es curva y tienen tensión superficial. Esta tensión superficial puede hacer trabajo, entonces hay energía potencial almacenada en la superficie de la gota.

La única diferencia que tenemos que tener en cuenta ahora es que la energía libre de Gibbs (la usamos por lo mismo que en la parte anterior) tenemos que tener en cuenta la energía almacenada en la tensión superficial, es decir:

$$G = G_{\text{líquido}} + G_{\text{gas}} + \underbrace{G_{\text{tensión superficial}}}_{\gamma A}$$

donde γ es una constante que depende del líquido y A es el área de la gota (si hay muchas gotas es el área total de todas las gotas).

Ahora es igual, tenemos que extremar a G ya que será constante, igual que antes. Entonces

$$\begin{aligned}\delta G &= 0 \rightarrow \text{Porque } dG = -SdT + VdP \\ &= (g_1 - g_2)\delta N_1 + \gamma \frac{\partial A}{\partial N_1} \delta N_1 \quad \begin{cases} 1 \equiv \text{líquido} \\ 2 \equiv \text{gas} \end{cases}\end{aligned}$$

Ahora queremos calcular $\frac{\partial A}{\partial N_1}$ así que vamos a buscar $A = A(N_1)$. Si asumimos que las gotas son esféricas entonces

$$\begin{aligned}V &= \frac{4}{3}\pi r^3 \\ &= \frac{mN_1}{\rho_1}\end{aligned}$$

donde ρ_1 es la densidad y m la masa de cada molécula. De ahí se despeja

$$r = \left(\frac{3mN_1}{4\pi\rho_1}\right)^{1/3} \quad \text{y} \quad N_1 = \frac{4}{3}\pi r^2 \frac{\rho_1}{m}$$

y entonces

$$\begin{aligned}\frac{\partial A}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial N_1} &= 8\pi r \frac{1}{3} \left(\frac{3m}{4\pi\rho_1}\right)^{1/3} \frac{1}{N_1^{2/3}} \\ &= \frac{2m}{\rho_1 r}\end{aligned}$$

Volviendo a Gibbs tenemos que

$$\delta G = 0 = \left(g_1 - g_2 + \frac{\gamma 2m}{\rho_1 r}\right) \underbrace{\delta N_1}_{\neq 0}$$

y de aquí se obtiene la condición de equilibrio

$$g_2 - g_1 = \frac{2\gamma m}{\rho_1 r} \rightarrow \text{Condición de equilibrio para inicio de condensación}$$

Obsérvese que si $r \rightarrow \infty$ se recupera el resultado de la sección anterior, cuando tenemos una interfaz plana entre líquido-gas.

Ahora calculamos unas derivadas, no sé bien por qué. Debe ser algo similar a lo que hicimos antes. Se está terminando la clase y está haciendo todo charlado, imposible de seguir para mi pequeño cerebro. Me limito a copiar textual:

$$\left.\frac{\partial}{\partial P}\right|_T \Rightarrow m \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1}\right) = 2\gamma m \left(-\frac{1}{r\rho_1^2} \left.\frac{\partial \rho_1}{\partial P}\right|_T - \frac{1}{\rho_1 r^2} \left.\frac{\partial r}{\partial P}\right|_T\right)$$

(al parecer le aplicó $\left.\frac{\partial}{\partial P}\right|_T$ a la condición de equilibrio).

A continuación hacemos una aproximación: consideramos el hecho de que el líquido es aproximadamente incompresible, lo cual implica que su densidad no varía con la presión, es decir:

$$m \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1}\right) = 2\gamma m \left(-\frac{1}{r\rho_1^2} \left.\frac{\partial \rho_1}{\partial P}\right|_T - \frac{1}{\rho_1 r^2} \left.\frac{\partial r}{\partial P}\right|_T\right)$$

Por otro lado, también consideramos el hecho de que $\rho_{\text{líquido}} \gg \rho_{\text{gas}}$ por lo tanto

$$m \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1}\right) = 2\gamma m \left(-\frac{1}{\rho_1 r^2} \left.\frac{\partial r}{\partial P}\right|_T\right)$$

El término $\left.\frac{\partial r}{\partial P}\right|_T$ no se cancela por el hecho de que al aumentar la presión, el tamaño de la gota va a aumentar no porque varíe la densidad del líquido sino porque se “pegan” más moléculas de gas al líquido. Entonces aumenta el radio de la gota.

Si consideramos que el vapor es un gas ideal entonces $\rho_2 = \frac{mN_2}{V} = \frac{m}{k_B T} P$ y entonces

$$\left.\frac{\partial r}{\partial P}\right|_T = -\frac{k_B T}{m} \frac{\rho_1 r^2}{2\gamma P}$$

ahora integramos no sé qué

$$\gamma = -\frac{k_B T}{m} \frac{\rho_1 r^2}{2\gamma} \ln P + \text{cte} \Rightarrow P = A e^{\frac{2\gamma m}{\rho k_B T r}}$$

Considerando no sé qué, finalmente obtenemos que

$$P = P_S(T) e^{\frac{2\gamma m}{\rho k_B T r}}$$

donde P es la presión y $P_S(T)$ la presión de saturación. Este resultado nos dice que podemos tener equilibrios para presiones superiores a la presión de saturación P_S , cuando las gotitas tienen un radio r . Y esto es lo que explica la existencia de las nubes donde la humedad relativa es de 120 % aproximadamente.

3. Procesos aleatorios

Como no nos va a interesar conocer los estados microscópicos en detalle, sino que nos interesa la cosa a nivel microscópico, vamos a modelar todo lo microscópico como variables aleatorias.

Un ejemplo que ilustra esto es el movimiento browniano: las partículas de polen se mueven en forma aparentemente aleatoria. En realidad es determinístico, porque si conozco el movimiento de todas las moléculas del sistema, entonces puedo calcular el movimiento exacto de la partícula. Pero como no podemos saberlo (y no nos interesa) entonces lo consideramos aleatorio.

3.1. Probabilidad

Supongamos que realizamos un experimento n veces, y q veces obtengo A (A es un suceso). Definimos entonces la frecuencia del evento A como

$$f(A) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q}{n}$$

Si ahora hacemos muchas veces el experimento entonces obtenemos la probabilidad, es decir

$$\mathbb{P}(A) \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{n \rightarrow \infty} f(A)$$

A partir de esta definición es fácil notar que $\mathbb{P}(A)$ está acotada entre 0 y 1. Además es fácil notar que

$$\mathbb{P}(A) + \mathbb{P}(\bar{A}) = 1$$

3.1.1. Sucesos incompatibles

Se dice que dos sucesos A y B son incompatibles si el hecho de que ocurra uno implica que el otro no puede ocurrir. Supongamos que A ocurre a veces y B ocurre b veces. Entonces la frecuencia con que ocurre A o B es

$$f(A \text{ o } B) = \frac{a}{n} + \frac{b}{n}$$

Entonces en términos de la probabilidad tenemos que

$$\mathbb{P}(A \cup B) = \mathbb{P}(A) + \mathbb{P}(B) \iff A \text{ y } B \text{ son incompatibles}$$

Supongamos ahora que tenemos un conjunto de eventos A_1, A_2, \dots, A_N que son incompatibles. Entonces la generalización de lo anterior es simplemente

$$\mathbb{P}\left(\bigcup_{i=1}^n A_i\right) = \sum_{i=1}^n \mathbb{P}(A_i)$$

Acá anotó en el primer término $\mathbb{P}(\sum A_i)$, pero es más desprolijo eso.

3.1.2. Sucesos compatibles

Supongamos dos sucesos A y B que no son incompatibles, es decir que pueden ocurrir en simultáneo. Definimos entonces la frecuencia condicional de la siguiente forma: si B ocurre b veces y A ocurre a_b veces cuando ha ocurrido B , entonces

$$\begin{aligned} f(A|B) &= \frac{a_b}{b} \\ &= \frac{a_b/n}{b/n} \\ &= \frac{f(A \cap B)}{f(B)} \end{aligned}$$

La notación que vamos a usar es

$$f(A \cap B) \equiv f(A, B)$$

Se sigue automáticamente de lo anterior que

$$\mathbb{P}(A, B) = \mathbb{P}(B) \mathbb{P}(A|B)$$

Si ahora generalizamos esto a los eventos A_1, A_2, \dots, A_N esto es

$$\mathbb{P}(A_1, A_2, \dots, A_N) = \mathbb{P}(A_1) \mathbb{P}(A_2|A_1) \mathbb{P}(A_3|(A_1, A_2)) \dots \mathbb{P}(A_N|(A_1, A_2, A_3, \dots, A_{N-1}))$$

Existen ciertos procesos en los que

$$\boxed{\mathbb{P}(A_N|(A_1, A_2, \dots, A_{N-1})) = \mathbb{P}(A_N|A_{N-1})} \rightarrow \text{Cadena de Markov}$$

y dichos procesos se llaman *cadena de Markov*.

3.1.3. Procesos independientes

Cuando todos los procesos son independientes de lo anterior son independientes, entonces $\mathbb{P}(A|B) = \mathbb{P}(A)$ y así para todos. Entonces la probabilidad simplemente se multiplica. Es decir

$$\mathbb{P}(A, B) = \mathbb{P}(A) \mathbb{P}(B) \iff A \text{ y } B \text{ son independientes}$$

La generalización de esto es

$$\mathbb{P}\left(\bigcap_{i=1}^N A_i\right) = \prod_{i=1}^N \mathbb{P}(A_i) \iff \text{Son todos independientes}$$

Ejemplo: camino al azar discreto en grilla bidimensional Supongamos que la partícula puede ir hacia arriba, abajo, izquierda o derecha, siempre sobre una grilla cuadrículada. Entonces como es independiente que la partícula se mueva en una dirección o en la otra tenemos que

$$\mathbb{P}(X, Y) = \mathbb{P}(X) \mathbb{P}(Y)$$

por el hecho de que son independientes.

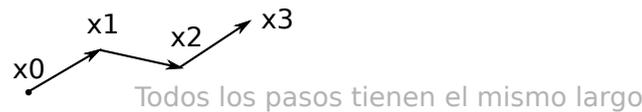
3.2. Permutaciones y combinaciones

Permutaciones Dada una lista de N elementos, entonces $N!$ es el número de permutaciones que significa “cuántas listas puedo armar simplemente cambiando el orden de los elementos, asumiendo que sí son distinguibles”.

Combinaciones Si tenemos una lista de N elementos y queremos elegir k elementos, ¿cuántas formas distintas tenemos de elegirlos?. Resulta que es la combinatoria y es $\binom{N}{k} = \frac{N!}{k!(N-k)!}$. Acá hizo la demostración de esta formulita. Supongo que se puede ver en cualquier libro.

3.3. Camino al azar discreto

Supongamos una partícula que se mueve al azar, en forma discreta. El hecho de que sea discreto significa que se mueve de punto a punto, por pasos que siempre tienen la misma longitud.



Cada uno de los pasos lo indicamos con X_i . La distancia que separa cada uno de los pasos es ℓ .

Vamos a analizar el caso en una única dimensión: la partícula se puede mover sólo a la derecha o a la izquierda. Supongamos que la partícula da N pasos en total, ya sea a la izquierda o a la derecha. En dicho caso la posición de la partícula será

$$x = m\ell \rightarrow \text{Posición final de la partícula}$$

donde $m \in [-N, N]$ es algún entero. Pero no podemos decir nada certero, ya que X es una variable aleatoria. Lo que sí nos podemos preguntar es por la probabilidad

$$p_N(m)$$

que es la probabilidad de que en el paso N la partícula se encuentre en la posición $m\ell$, es decir $\mathbb{P}(X = m\ell)$. NOTA: la ℓ que usamos más arriba es distinta de la que usamos después, creo. Se mezcló la notación.

Vamos a usar la letra n minúscula para indicar el número de experimento.

Supongamos que hacemos un experimento unidimensional y la partícula da n_ℓ pasos a la izquierda y n_r pasos a la derecha. Entonces podemos estimar la probabilidad de que la partícula dé un paso a la derecha o uno a la izquierda. Es decir

$$\begin{cases} \mathbb{P}(X_i = \text{izquierda}) = \ell = \frac{n_\ell}{n} \\ \mathbb{P}(X_i = \text{derecha}) = r = \frac{n_r}{n} \end{cases}$$

Por otro lado, la probabilidad de que dé justo n_ℓ pasos a la izquierda y n_r pasos a la derecha en algún orden particular

$$\mathbb{P}(\text{haga un camino particular con } n_\ell \text{ y } n_r) = r^{n_r} \ell^{n_\ell}$$

Lo anterior es sólo para algún orden en particular, un camino fijo que tiene n_ℓ y n_r .

Ahora no sé exactamente qué es lo que queremos calcular pero primero tenemos N opciones, en el segundo paso tenemos $N - 1$, en el siguiente $N - 2$ y así hasta que en el último paso tenemos una única opción. La cantidad distinta de forma en que podemos hacer no sé qué es entonces $N!$. “Tengo $N!$ formas (permutaciones) de ordenar una lista de N pasos”.

Por otro lado, como los pasos son indistinguible en el sentido de que sólo nos interesa que dé n_ℓ a la izquierda, sin importar el orden, y lo mismo hacia la derecha, entonces tengo $n_\ell!$ y $n_r!$ permutaciones (de no sé qué).

AHHH, estamos analizando cuántas formas distintas tenemos de que la partícula haga n_ℓ y n_r . La forma piola de hacerlo (y que es extensible a otros problemas) es armar una lista con n_ℓ pasos a la izquierda y n_r a la derecha. Luego decimos “cualquier permutación de esta lista nos lleva al mismo resultado”. Entonces nos preguntamos cuántas permutaciones podemos hacer de dicha lista. Terminamos obteniendo que

$$\mathbb{P}(\text{dé exactamente } n_\ell \text{ y } n_r) = \frac{r^{n_r} \ell^{n_\ell}}{n_r! n_\ell!}$$

¿Cuál es la probabilidad de dar N pasos y que me lleven a una distancia m ?, es

$$p_N(m) = \frac{N!}{n_r! n_\ell!} r^{n_r} \ell^{n_\ell}$$

Esto es porque

$$p_N(m) = (\text{Número de caminos que me llevan a la posición } m) \times \mathbb{P}(\text{haga un camino particular con } n_\ell \text{ y } n_r)$$

Esto es porque todos los caminos son equiprobables. La distribución que sigue $p_N(m)$ es la famosa binomial.

Ahora imponemos dos restricciones que sabemos por la forma en que se definió el problema:

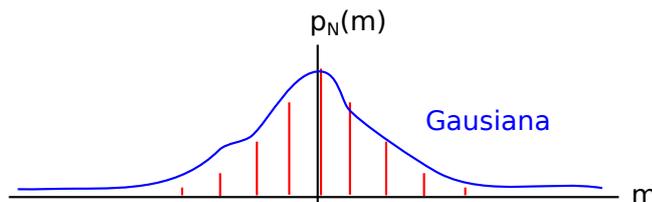
$$\begin{cases} m = n_r - n_\ell \\ N = n_r + n_\ell \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n_r = \frac{N+m}{2} \\ n_\ell = \frac{N-m}{2} \end{cases}$$

y entonces se obtiene

$$p_N(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} r^{\frac{N+m}{2}} (1-r)^{\frac{N-m}{2}}$$

Si ocurre que N y m no tienen la misma paridad (o sea que quedan factoriales de números con coma) entonces hay que convertirlos en función gamma. En realidad parece que son o ambos pares o ambos impares.

El gráfico de esto (una binomial) tiene una envolvente, para $N \rightarrow \infty$, que es una gaussiana:



3.4. Distribución de probabilidad

Para el caso discreto teníamos que $\sum_{\forall i} P(x) = 1$. Para el caso continuo vamos a tener

$$\int p(x) dx = 1$$

y entonces

$$p(x) \rightarrow \text{Densidad de probabilidad}$$

Acá anotó que $\begin{cases} p(x) \rightarrow \infty \\ dx \rightarrow 0 \end{cases} \Rightarrow p(x) dx$ es finito. Pero no sé, si $p(x)$ es una densidad de probabilidad entonces no es infinita.

También tenemos que

$$P(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx$$

debe ser (creo) la probabilidad de que x esté entre x_1 y x_2 .

3.4.1. Momentos de una distribución de probabilidad

Se dice que

$$\langle x^n \rangle = \int x^n p(x) dx$$

es el momento de orden n de la variable aleatoria x , donde $p(x)$ es la función de densidad de probabilidad de x .

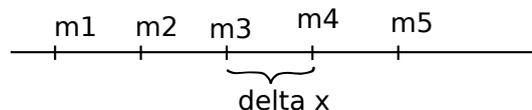
3.5. Camino al azar continuo

Ahora que ya terminamos de ver esto, voy a hacer un resumen de la notación que usamos:

- x_i son una secuencia de variables aleatorias que dicen el tamaño del paso i -ésimo, respecto del paso $i - 1$.
- $x \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{i=1}^N x_i$ es una variable aleatoria que mide la distancia total recorrida en los N pasos.
- $f(x_i)$ es la función de densidad de cada paso. En notación FIUBA sería $f_{x_i}(\xi)$ donde ξ es un simple parámetro (no uso x para que no se confunda con la variable aleatoria).
- $p(x)$ es la función de densidad de la variable aleatoria x . En notación FIUBA sería $f_x(\xi)$.

Vamos a analizar sólo el caso en una dimensión ya que si los desplazamientos en cada coordenada son independientes, luego será simplemente una superposición de tres caminos al azar unidimensionales.

Vamos a tener el siguiente esquemita



Vamos a tener una variable aleatoria continua x_i con $f(x_i)$ siendo dato. $f(x_i)$ es la densidad de probabilidad de cada paso individual

La distancia total recorrida va a ser

$$x = \sum_{i=1}^N x_i \rightarrow \text{Distancia total recorrida}$$

y la “probabilidad de encontrar la partícula entre x y $x + \delta x$ ” será ahora

$$\mathbb{P}(x \text{ esté entre } x \text{ y } x + \delta x) = p(x) dx$$

No sé bien qué es $p(x)$. Aparentemente es la función de densidad de la distancia total recorrida.

Acá anotó lo siguiente:

1. En el primer paso tenemos que la probabilidad de que estemos entre $(x_1, x_1 + dx)$ es $f(x_1) dx_1$.
2. En el segundo paso tenemos lo mismo $(x_2, x_2 + dx)$ es $f(x_1) dx_1$.

Como tenemos la restricción de que la distancia total es la sumatoria, es decir $x = \sum x_i$, entonces

$$p(x) dx = \int_{x_1} \int_{x_2} \dots \int_{x_N} f(x_1) dx_1 f(x_2) dx_2 \dots f(x_N) dx_N \delta \left(\sum_i x_i - x \right) dx$$

no sé qué es esa $\delta(\cdot)$ (creo que es una delta de Dirac), las integrales se hacen todas sobre \mathbb{R} . De esta cuenta podemos sacar $p(x)$. Vamos a usar una propiedad de la transformada de Fourier de la delta

$$\delta \left(\sum x_i - x \right) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} e^{ik(\sum x_i - x)} dk$$

por lo tanto

$$p(x) = \frac{1}{2\pi} \int e^{ikx} dx \int_{x_1} f(x_1) e^{ikx_1} dx_1 \dots \int_{x_N} f(x_N) e^{ikx_N} dx_N$$

Vamos a definir ahora

$$Q(k) = \int_{\mathbb{R}} f(s) e^{iks} ds$$

que no es más que la transformada de Fourier de la distribución microscópica f . En términos de Q la cuenta anterior es

$$p(x) = \frac{1}{2\pi} \int Q^N(k) e^{-ikx} dk$$

y este es un resultado muy groso porque nos dice que “la distribución de probabilidad de la distancia total no es más que la transformada de Fourier de la distribución de cada paso elevada a la N y luego antitransformada de todo eso”, es decir

$$p(x) = \mathcal{F}^{-1} \left\{ \mathcal{F} \{f(x)\}^N \right\}$$

Notemos que nosotros vamos a usar $N \sim 10^{23}$. Esto implica que, como $Q(k)$ es una función oscilatoria, $Q^N(k)$ va a “oscilar muy rápido” y entonces la contribución en la integral va a venir para los valores de k chicos. Los valores muy grandes oscilan tanto que no aportan nada. Es por ello que vamos a aproximar la integral para k chico. Esto es

$$\begin{aligned} Q(k) &\approx \int f(s) \left(1 + iks - \frac{1}{2}k^2s^2 + \dots \right) ds \rightarrow \text{Para } k \text{ chico} \\ &= \int f(s) ds + ik \int f(s) s ds - \frac{1}{2}k^2 \int s^2 f(s) ds \\ &= 1 + ik \langle s \rangle - \frac{k^2}{2} \langle s^2 \rangle + \dots \end{aligned}$$

Ahora vamos a tomar el logaritmo de Q^N y vamos a introducir la aproximación anterior:

$$\begin{aligned} \log Q^N &= N \log Q \\ &= N \log \left(1 + ik \langle s \rangle - \frac{k^2}{2} \langle s^2 \rangle + \dots \right) \end{aligned}$$

$$\text{Nos quedamos con } k \text{ chiquito y hacemos } \ln(1+x) \approx x - \frac{x^2}{2} \rightarrow \approx N \left(ik \langle s \rangle - \frac{k^2}{2} \langle s^2 \rangle + \frac{k^2}{2} \langle s \rangle^2 \right)$$

y entonces

$$\log Q^N = N \left(ik \langle s \rangle + \frac{k^2}{2} \langle \Delta s^2 \rangle \right)$$

o bien, usando la notación FIUBA

$$\log Q^N = N \left(ik \mathbb{E}[s] + \frac{k^2}{2} \mathbb{V}[s] \right)$$

En algún momento reemplazamos (no sé por qué) los pasos x_i por la letra s . Esto implica que

$$\langle s \rangle \equiv \langle x_i \rangle = \text{el valor medio de cada paso individual}$$

Recordemos que x_i era la variable aleatoria “paso i -ésimo”.

Reemplazando esto en la expresión que habíamos encontrado para $p(x)$ obtenemos

$$p(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} e^{-\alpha k^2 + \beta k} dk \quad \begin{cases} \alpha = \frac{N}{2} \langle \Delta s^2 \rangle \\ \beta = i(N \langle s \rangle - x) \end{cases}$$

$$= e^{\beta^2/4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

y ahora, des-reemplazando α y β tenemos que

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad \begin{cases} \mu = N \langle s \rangle = N\mathbb{E}[s] \\ \sigma^2 = N \langle \Delta s^2 \rangle = N\mathbb{V}[s] \end{cases} \quad \Leftrightarrow N \gg 1$$

Hemos encontrado entonces que, cuando $N \gg 1$, la distribución de las posiciones es gaussiana.

Este resultado es algo famoso del movimiento browniano ya que predice que la dispersión del movimiento crece como la raíz cuadrada del tiempo (no entendí por qué, pero parece que está implícito en lo anterior).

Otro resultado importante es el hecho de que no importa cómo se distribuyen los pasos individuales, es decir que no nos interesa $f(s)$. Sólo su varianza y valor medio, nada más. Esto no es más que un caso particular del *teorema central del límite*, cuando se suman muchas variables aleatorias idénticamente distribuidas e independientes, la variable sumada se distribuye como una normal ♡.

Ejemplo: camino al azar discreto

Vamos a hacer este porque es más difícil que el continuo. Vamos a calcular el desplazamiento medio del camino, es decir $\langle m \rangle$. Éste será

$$\langle m \rangle = \sum m P_N(m)$$

Pero en lugar de hacer dicha cuenta lo que vamos a hacer, que es mucho más fácil, es decir que el valor medio de m tiene que ser el valor medio de los pasos que dí hacia la derecha menos los que dí a la izquierda, esto es

$$\langle m \rangle = \langle n_r \rangle - \langle n_\ell \rangle$$

El valor medio de n_r a su vez es (?)

$$\langle n_r \rangle = \sum_{n_r=0}^N n_r \frac{N!}{n_r! n_\ell!} r^{n_r} \ell^{n_\ell}$$

Para hacer fácilmente la cuenta anterior vamos a hacer un truco que vamos a hacer bastante seguido en la materia: vamos a poner que esa expresión es la derivada de la densidad de la probabilidad (o algo así) es decir que vamos a hacer

$$n_r r^{n_r} = r \frac{\partial}{\partial r} r^{n_r}$$

y entonces

$$\begin{aligned} \langle n_r \rangle &= r \frac{\partial}{\partial r} \sum \frac{N!}{n_r! n_\ell!} r^{n_r} \ell^{n_\ell} \\ \text{Binomio de Newton en camino inverso} \rightarrow &= r \frac{\partial}{\partial r} (r + \ell)^N \\ &= r N \underbrace{(r + \ell)^{N-1}}_1 \end{aligned}$$

y entonces

$$\langle n_r \rangle = rN$$

De forma análoga tenemos que

$$\langle n_\ell \rangle = \ell N$$

y entonces obtenemos finalmente

$$\langle m \rangle = n(r - \ell) \quad \checkmark$$

3.6. Entropía de Shannon

Nos dice “cuánta indeterminación hay en una distribución de probabilidad”. La vamos a definir como lo hizo el gran Shannon

$$S = - \sum_{i=1}^N p_i \log p_i$$

donde $p_i = \mathbb{P}(X = x_i)$. En física vamos a usar logaritmos en base e , es decir naturales.

Ejemplo: variable uniforme

Supongamos que $p_i = 1/N$. Entonces

$$\begin{aligned} S &= - \sum \frac{1}{N} \ln \left(\frac{1}{N} \right) \\ &= \sum \frac{1}{N} \ln N \\ &= \ln N \end{aligned}$$

Este resultado nos dice que una moneda tiene un entropía menor que un dado.

Una propiedad muy interesante de esta entropía es que cuando $N \rightarrow \infty$ se vuelve extensiva, al igual que la entropía termodinámica \checkmark . Una forma de visualizar esto es suponer un sistema con dos dados, entonces la cantidad de resultados posibles es $N = 36 - 6$ porque existen 36 formas en que pueden caer los dados y 6 de ellas son iguales (por ejemplo el 1,1 es lo mismo si lo invertimos). A medida que $N \rightarrow \infty$ el peso de los estados “idénticos” se vuelve cada vez más despreciable y entonces la entropía de Shannon se vuelve aditiva.

Hay otra propiedad interesante pero que no nos la va a decir ahora, sino que vamos a ir haciendo cuentas para descubrirla al final y sorprendernos. Supongamos un sistema en el que las probabilidades no son iguales, es decir un sistema que no es equiprobable. También supongamos uno que sí es equiprobable, es decir que tenemos

$$\begin{cases} p_i \rightarrow \text{Equiprobable} \\ p'_i \rightarrow \text{No equiprobable} \end{cases}$$

La diferencia de entropías entre ambos sistemas será

$$\begin{aligned} S_{\text{equiprobable}} - S_{\text{no equiprobable}} &= - \sum p_i \ln p_i + \sum p'_i \ln p'_i \\ \text{porque antes vimos que } - \sum \frac{1}{N} \ln \left(\frac{1}{N} \right) = \ln N &\rightarrow = \sum p'_i \ln (p'_i N) \\ &= - \sum p'_i \ln N \end{aligned}$$

Ahora usamos que $\ln x \leq x - 1$ (la prueba es hacer el gráfico) y entonces obtenemos (despejando un toque) que $\ln x \geq 1 - \frac{1}{x}$. Esto implica que

$$\begin{aligned} S_{\text{equiprobable}} - S_{\text{no equiprobable}} &\geq \sum p'_i \left(1 - \frac{1}{p'_i N} \right) \\ &= \underbrace{\sum p'_i}_1 - \underbrace{\sum \frac{1}{N}}_1 \\ &= 0 \end{aligned}$$

lo cual implica que

$$\boxed{S_{\text{equiprobable}} \geq S_{\text{no equiprobable}}} \rightarrow \text{Maximum entropy for uniform distribution}$$

Este es un resultado muy interesante: nos dice que para un espacio muestral definido la distribución con más entropía es aquella que es más equiprobable.

Para variables continuas tenemos que la variable que tiene más entropía, cuando el espacio muestral son todos los reales, es la gaussiana. La demostración no la copié porque me perdí. El resultado importante es

$$\boxed{S_{\text{gaussiana}} \geq S_{\text{no gaussiana}}} \quad \text{cuando el espacio muestral es } \mathbb{R}$$

4. Ensambls

Sólo sirven para sistemas en el equilibrio.

Ensamble. Un ensamble es un conjunto de muchas copias de un mismo sistema, todas en el mismo estado macroscópico mas no microscópico y al mismo tiempo (o sea una foto, el tiempo está quieto). Todas las copias están en estados de equilibrio (Gibbs 1902).

La teoría que se desarrolle a partir de los ensambles nos será de utilidad cuando los sistemas sean ergódicos (creo) (ver más adelante sección sobre ergodicidad), en caso contrario no se aplica. Por suerte casi todos los sistemas son ergódicos.

4.1. Introduction to ensembles

Si tenemos un sistema con N partículas entonces sus ecuaciones de movimiento serán

$$\text{Sistema con } N \text{ partículas} \rightarrow \begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \end{cases}$$

Cada partícula tiene tres componentes q y tres componentes p , por lo tanto tenemos $6N$ grados de libertad. Si el sistema está aislado entonces

$$\text{Sistema aislado} \Rightarrow \mathcal{H} = \text{cte}$$

y además $\mathcal{H} = \text{energía}$.

El problema se puede ver o bien como un único punto que se mueve en un espacio de $6N$ dimensiones o bien como una colección de N puntos en un espacio de 6 dimensiones:

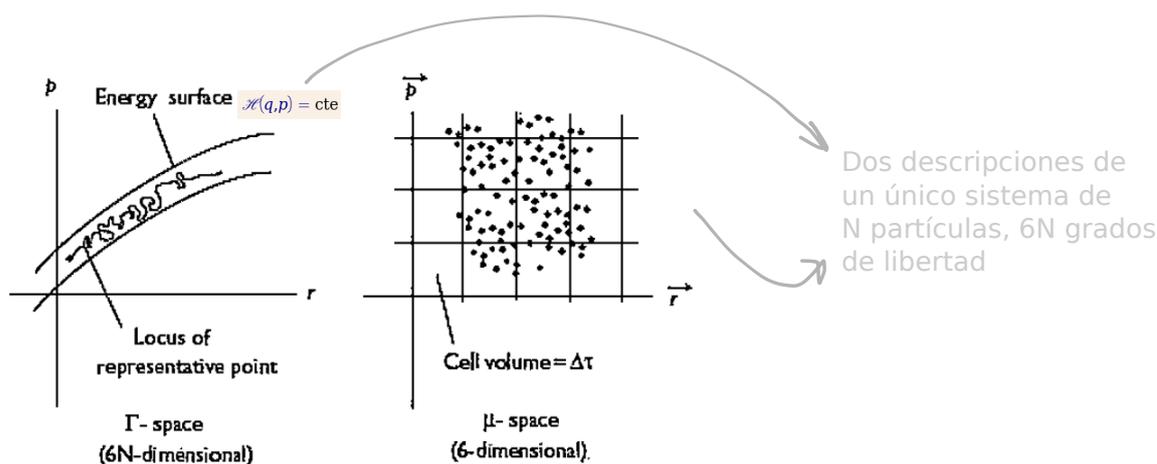
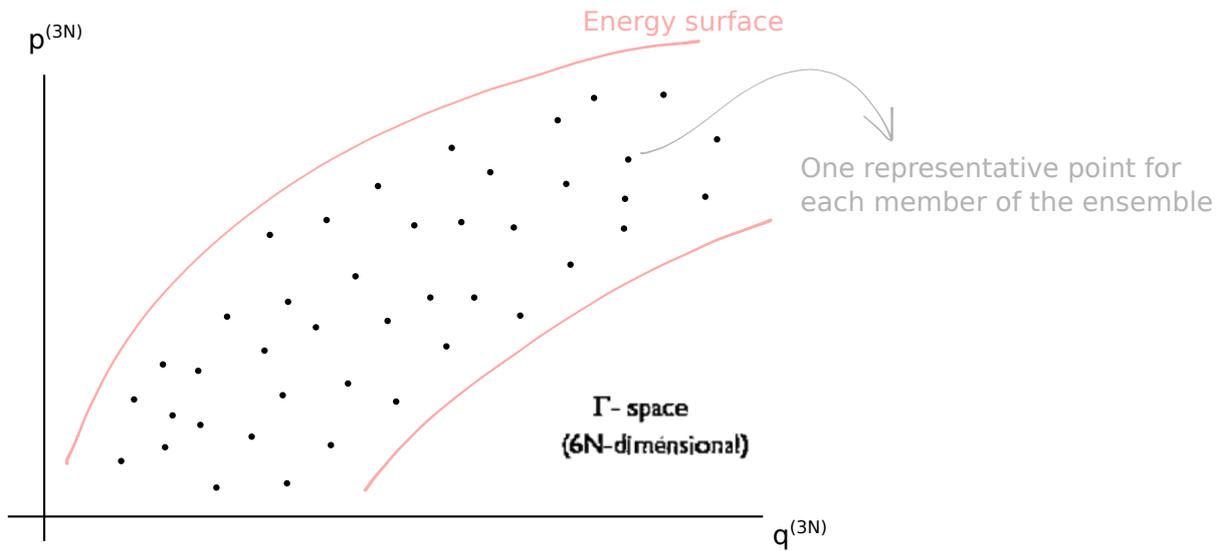


Figure 5.2 In Γ -space, the history of an N -particle system is represented by one trajectory on a $(6N - 1)$ -dimensional energy surface. In μ -space, it is represented by a cloud of N points in a 6D space.

Tomado de "Introduction to Statistical Physics - Huang".

Para fabricar el ensamble lo que hacemos es replicar el sistema de N partículas muchas veces, todas ellas en estados compatibles con los vínculos macroscópicas. Entonces vamos a tener, en el Γ -space:



Como dice “Introduction to Statistical Physics - Huang” en la sección 5.5, “the basis of the statistical method is the assumption that the time averaging (over the system) can be replaced by an average over a suitably chosen collection of systems called a statistical ensemble”. Teniendo esto en cuenta, entonces, si existe alguna cantidad física A que depende de la posición del sistema en el Γ -space, es decir

$$A(q, p)$$

entonces su valor medio temporal coincidirá con el valor medio tomado a lo largo de las distintas copias del ensamble (acá es clave la ergodicidad, creo)

$$\langle A \rangle = \begin{cases} \langle A \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T A(q^{(3N)}, p^{(3N)}) dt & \text{Promedio temporal. Esta es la posta, pero no la podemos calcular.} \\ \mathbb{E}[A] = \frac{1}{\eta} \sum_{i=1}^{\eta} A_i & \text{Promedio de } A \text{ a lo largo de los elementos del ensamble.} \end{cases}$$

donde η es la cantidad de réplicas que hacemos del sistema para formar el ensamble y $A_i = (q_i^{(3N)}, p_i^{(3N)})$ es el valor de f para cada miembro del sistema.

Para poder hacer la cuenta $\langle A \rangle = \frac{1}{\eta} \sum A_i$ se define la función de densidad de estados

$$\rho(q^{(3N)}, p^{(3N)}, t) \rightarrow \text{Densidad de estados en el punto } (q^{(3N)}, p^{(3N)}) \text{ del } \Gamma\text{-space}$$

de modo tal que

$$\mathbb{P}(\text{de encontrar al sistema original en } (q, q + dq; p, p + dp)) = \frac{\rho(q, p, t) dq dp}{\int \rho dq dp}$$

donde $q \equiv q^{(3N)}$ y lo mismo para p . Las variables aleatorias son entonces (a mi entender) las $6N$ coordenadas Q_i y P_i (mayúsculas para indicar que son variables aleatorias) y su función de densidad conjunta es

$$f_{Q,P}(q, p) = \frac{\rho(q, p, t)}{\int \rho dq dp} \rightarrow \text{Densidad conjunta}$$

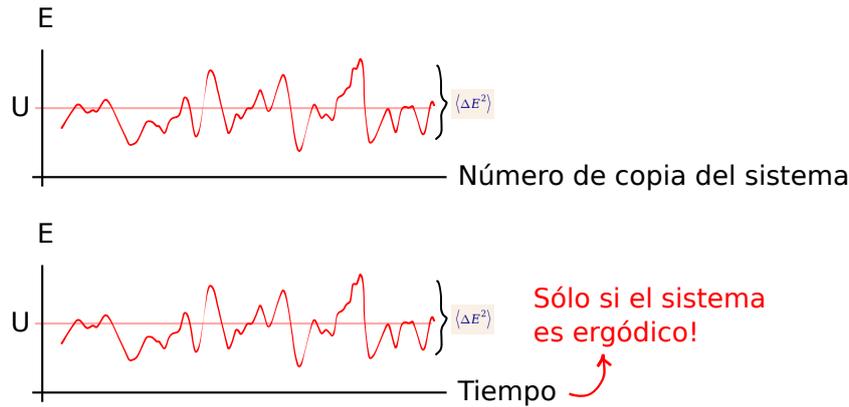
donde todas las Q, q, P y p son $Q^{(3N)}$. Considerando esto entonces es evidente que el valor medio de la cantidad física $A = A(Q, P)$ (nota¹) será (debido a que A es una función determinística de las variables aleatorias Q y P):

$$\begin{aligned} \mathbb{E}[A(Q, P)] &\stackrel{\text{def}}{=} \int A(q, p) f_{Q,P}(q, p) dq dp \\ &= \frac{\int A \rho dq dp}{\int \rho dq dp} \end{aligned}$$

¹Variables aleatorias Q, P hacen que A también sea aleatoria.

4.1.1. Ergodicidad

A nosotros nos gustaría que se pueda poner al tiempo en el eje x :



pero esto sólo ocurrirá para algunos sistemas llamados *ergódicos*. En estos sistemas se cumple que

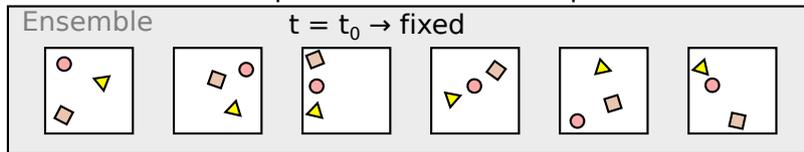
$$\langle \mathbb{X} \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \mathbb{X} dt = \frac{1}{V} \int_V \mathbb{X} dV \iff \text{El sistema es ergódico} \rightarrow \text{Creo, no estoy seguro}$$

Ejemplo de sistema no ergódico: oscilador armónico.

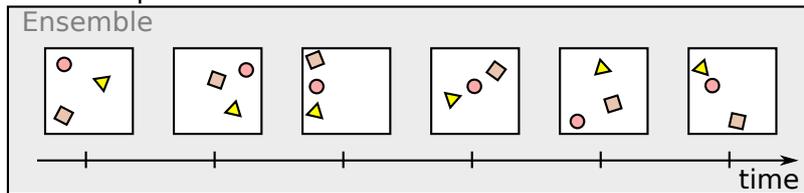
La ergodicidad está demostrada para MUY pocos sistemas, para el resto simplemente se asume. Un gas de esferas rígidas que interactúan con potencial de Coulomb está demostrado que es ergódico, pero para la mayoría de los casos simplemente se asume la ergodicidad y se vé qué pasa.

Según Wikipedia² un sistema ergódico “is one that, broadly speaking, has the same behavior averaged over time as averaged over the space of all the system’s states in its phase space”. La parte subrayada habla justamente de las copias idénticas del ensemble. En un sistema ergódico, la evolución temporal se da entre distintos elementos del ensemble.

Different replications of the system in different fixed states all compatible with macroscopic restrictions:



If the system is **ergodic** then its time evolution is given by some sequence of the members of the ensemble:



Mi interpretación de la ergodicidad

Creo que la ergodicidad se podría considerar de la siguiente manera: dado un sistema de N partículas y una magnitud física A que depende exclusivamente de los $6N$ grados de libertad del sistema, $A = A(q, p)$, entonces su promedio temporal será

$$\langle A \rangle = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(q(t), p(t)) dt$$

con T lo suficientemente grande como para que $\langle A \rangle$ no varíe más.

²<https://en.wikipedia.org/wiki/Ergodicity>

Por otro lado, si nos armamos un ensamble del sistema (es decir que proponemos que las variables q y p ahora son variables aleatorias Q y P) que tienen una función de densidad conjunta de probabilidad dada por

$$f_{Q,P}(q,p) = \frac{\rho(q,p)}{\int \rho dq dp}$$

entonces el valor medio de la cantidad física $A = A(Q, P)$ será

$$\mathbb{E}[A(Q, P)] = \int A(q, p) f_{Q,P}(q, p) dq dp$$

Entonces

$$\text{El sistema es ergódico} \iff \langle A \rangle = \mathbb{E}[A(Q, P)]$$

Teniendo esto en cuenta, para aquellos sistemas ergódicos podremos predecir la evolución del valor medio de las cantidades que medimos a nivel macroscópico, es decir $\langle A \rangle$, si conocemos cómo es el funcionamiento microscópico del sistema que da origen a $f_{Q,P}(q, p, t)$

$$\langle A \rangle(t) = \mathbb{E}[A(Q, P)](t)$$

4.2. Ensamble microcanónico (o NVE ensamble)

Se utiliza para describir sistemas aislados. En consecuencia N , V y E están fijos. Vamos a considerar (creo que por comodidad) que $U \in (E, E + dE)$.

Consideramos como hipótesis lo más sencillo: que todos los microestados son equiprobables. Esto implica que la densidad de puntos representativos en el Γ -space será uniforme:

$$\begin{aligned} \rho(q, p) &= \rho(\mathcal{H}(q, p)) \\ &= \begin{cases} \alpha & \text{si } \mathcal{H}(p, q) \in (E, E + dE) \\ 0 & \text{En otro caso} \end{cases} \\ &= \delta_D(\mathcal{H}(p, q) - E) \end{aligned}$$

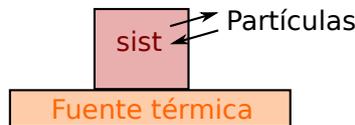
Entonces, la función de densidad de probabilidad $f_{Q,P}(q, p)$ será

$$f_{Q,P}(q, p) = \frac{\alpha}{\alpha \int_{\mathcal{H} \in (E, E + dE)} dq dp} \mathbf{1}_{\{\mathcal{H} \in (E, E + dE)\}}$$

4.3. Ensamble canónico (o NVT ensamble)

4.4. Ensamble gran canónico (o μVT ensamble)

Es el que corresponde al sistema no aislado térmicamente ni tampoco químicamente (es decir que el número de partículas cambia):



Ahora vamos a tener, a diferencia de los ensambles anteriores (falté a esa clase)

- n Número de copias del sistema
- N_j Número de partículas de cada copia
- ϵ_i Energía de cada copia

Vamos a tener que la cantidad n_{ij} va a ser la cantidad de copias que tenemos con N_j partículas y ϵ_i partículas.

El primer vínculo que tenemos es el siguiente:

$$\sum_{i,j} n_{ij} = n$$

Si sumo todas las copias, entonces tengo que obtener el número total de copias...

Otro vínculo es

$$\sum_{i,j} n_{ij} \epsilon_i = E_{\text{total}} = nU$$

donde U es la energía media de no sé qué (creo que la energía media de cada copia).

El último vínculo que tenemos es con el número de partículas que es

$$\sum_{ij} n_{ij} N_j = n\bar{N}$$

Entonces los vínculos del gran canónico son

$$\text{Vínculos del gran canónico} \rightarrow \begin{cases} \sum_{ij} n_{ij} = n \\ \sum_{ij} n_{ij} \epsilon_i = nU \\ \sum_{ij} n_{ij} N_j = n\bar{N} \end{cases}$$

Ahora queremos encontrar el equilibrio usando esos vínculos. Para ello vamos a trabajar con la multiplicidad. Vamos a ver cuántas formas tenemos de meter las partículas en las cajitas, etc etc, haciendo combinatorias. Haciendo la misma cuenta que la vez pasada (falté ☺) la multiplicidad resulta

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{n!}{n_{11}! n_{12}! n_{13}! \dots n_{21}! n_{22}! \dots} \\ &= \frac{n!}{\prod_{ij} n_{ij}!} \end{aligned}$$

Para buscar el equilibrio vamos a maximizar la multiplicidad, es decir que el estado de equilibrio es el que tiene mayor cantidad de configuraciones microscópicas compatibles con los vínculos macroscópicos. Es sencillamente el estado más probable.

Vamos a trabajar, por comodidad, con el logaritmo de la multiplicidad. Tenemos entonces

$$\ln \Gamma = \ln n! - \sum_{ij} \ln n_{ij}!$$

$$\text{Aproximación de Stirling} \rightarrow \approx n(\ln n - 1) - \sum_{ij} n_{ij}(\ln n_{ij} - 1)$$

Es válido considerar que tanto n como todos los n_{ij} son grandes ya que “siempre puedo agrandar n lo suficiente hasta que los n_{ij} se hagan lo suficientemente grandes”.

Vamos, ahora sí, a maximizar $\ln \Gamma$. La variación es (usa multiplicadores de Lagrange, un multiplicador α para cada vínculo)

$$\delta \left[\ln \Gamma - \alpha \left(\sum n_{ij} - n \right) - \beta \left(\sum n_{ij} \epsilon_i - nU \right) - \gamma \left(\sum n_{ij} N_j - n\bar{N} \right) \right] = 0$$

Como el número de copias n está fijo entonces “se va”. Operando (estoy un poco perdido) se obtiene

$$\delta \left[\ln \Gamma - \alpha \left(\sum n_{ij} - n \right) - \beta \left(\sum n_{ij} \epsilon_i - nU \right) - \gamma \left(\sum n_{ij} N_j - n\bar{N} \right) \right] = \sum_{ij} \delta n_{ij} (\ln n_{ij} + \alpha + \beta \epsilon_i + \gamma N_j) = 0$$

(acá hubo un tema con los signos, de usar los mismos de la clase pasada y no sé qué así que puede haber algo que no cierre). Despejando no sé qué y pasando exponencial se obtiene

$$\begin{aligned} \bar{n}_{ij} &= e^{-\alpha - \beta \epsilon_i - \gamma N_j} \\ &= c e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j} \end{aligned}$$

Los multiplicadores de Lagrange α y β son los que obtuvieron la clase pasada, vamos a usar los mismos. Sólo resta encontrar γ .

Ahora mandó

$$p_{ij} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j}}{Z} \quad \text{con } Z = \sum_{ij} e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j}$$

donde Z es la función de partición y p_{ij} es la probabilidad de encontrar al sistema en no sé qué cosa.

Lo único que nos falta ahora es imponer el vínculo nuevo (el de N_j) para calcular el γ . “La función de partición es lo único que necesitamos para calcular el estado de equilibrio”. La función de partición nos sirve para calcular los valores medios, en particular nos pueden interesar U y \bar{N} . El valor medio de la energía es

$$U = \frac{\sum_{ij} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j}}{\sum_{ij} e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j}}$$

(parece que lo anterior no es más que $U = \sum \epsilon_i p_i$ donde p_i es la probabilidad). Ahora usamos esa fórmula mágica que también estaba en F4 de la derivada respecto a beta:

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\sum_{ij} e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j} \right) \right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \end{aligned}$$

Ahora hacemos lo mismo para el número medio de partículas

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \frac{\sum N_j e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j}}{\sum e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j}} \\ &\vdots \\ &= -\frac{\partial}{\partial \gamma} \ln Z \end{aligned}$$

Vemos ahora que esto tiene un pinta que da para generalizar, siempre el valor medio de una cantidad (U , \bar{N} , etc) termina siendo la ∂ con respecto a algún multiplicador de lagrange del $\ln Z$. Siempre pasará eso. Y además los multiplicadores de lagrange son variables conjugadas de ciertas variables termodinámicas, por ejemplo $\beta \propto \frac{1}{T}$ y con γ pasará algo similar.

Para encontrar la relación entre γ y alguna variable termodinámica lo que tenemos que hacer es asociar ese ensamble a algún potencial termodinámico. Vamos a armar un potencial que va como el logaritmo de la función de partición:

$$\begin{aligned} q &= \ln Z \\ &= \ln \left(\sum e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j} \right) \end{aligned}$$

Como tenemos tres vínculos macroscópicos (los del principio) entonces q tendrá dependencia con tres variables. Vamos a considerar

$$q = q(\beta, \gamma, \epsilon_i)$$

donde ϵ_i es simplemente uno de los ϵ_i (no, parece que son todos los ϵ_i ... No entiendo). Considerando esto entonces el diferencial será

$$\begin{aligned} dq &= \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial \gamma} d\gamma + \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_i} d\epsilon_i \\ &= \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial \gamma} d\gamma + -\beta \sum_{ij} \frac{e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j}}{\sum_{ij} e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j}} d\epsilon_i \\ &= -U d\beta - \bar{N} d\gamma - \beta \sum_{ij} \frac{\bar{n}_{ij}}{n} d\epsilon_i \end{aligned}$$

donde en el último paso dijo que usó algo de la normalización de p_{ij} en el último término.

Ahora pasamos algunos términos al otro lado y lo escribimos así

$$\begin{aligned} d(q + U\beta + \bar{N}\gamma) &= \beta dU + \gamma d\bar{N} - \frac{\beta}{n} \sum \bar{n}_{ij} d\epsilon_i \\ &= \beta \left(dU + \frac{\gamma}{\beta} d\bar{N} - \frac{1}{n} \sum_{ij} \bar{n}_{ij} d\epsilon_i \right) \\ &= d(q + U\beta + \bar{N}\gamma) \end{aligned}$$

y ahora sí esto $\beta \left(dU + \frac{\gamma}{\beta} d\bar{N} - \frac{1}{n} \sum_{ij} \bar{n}_{ij} d\epsilon_i \right) = d(q + U\beta + \bar{N}\gamma)$ es parecido a la primera ley de la termodinámica: $dU + \delta W - \mu d\bar{N} = \delta Q$.

Imponiendo que sean iguales tenemos que

$$\frac{\gamma}{\beta} = \mu \Rightarrow \boxed{\gamma = -\frac{\mu}{k_B T}}$$

y es justo lo que buscábamos, encontrar qué variable termodinámica física representa el multiplicador de Lagrange γ . Además tenemos que los diferenciales de trabajo y calor son

$$\begin{cases} \delta W = -\frac{1}{n} \sum_{ij} n_{ij} d\epsilon_i \\ \beta dQ = d(q + U\beta + \bar{N}\gamma) = \frac{dS}{k_B} \end{cases}$$

Ahora vamos a integrar la segunda de las ecuaciones para hacer no sé qué. Lo que obtenemos es

$$\begin{aligned} q &= \frac{S}{k_B} - U\beta - \bar{N}\gamma \\ &= \frac{TS - U + \mu\bar{N}}{k_B T} \end{aligned}$$

El último término $\mu\bar{N} = G$ es la energía libre de Gibbs (ver en las primeras clases cuando hicimos cambio de fase). La energía libre de Gibbs es, por definición, $G = U - TS + PV$. Al meter eso en la ecuación anterior obtenemos (y reemplazar $q = \ln Z$)

$$\boxed{k_B T \ln Z = PV} \rightarrow \text{Gran canónico}$$

La ecuación anterior nos permite conocer la ecuación de estado de nuestro sistema conociendo simplemente la función de partición \checkmark .

Ya sabemos cómo calcular la entropía, la ecuación de estado, el trabajo, el calor, etc. para el gran canónico. Vamos a calcular los demás potenciales sólo por completitud.

Se define la *fugacidad* de un sistema como

$$\gamma = -\frac{\mu}{k_B \beta} \rightarrow \begin{aligned} z &\stackrel{\text{def}}{=} e^{-\gamma} \\ &= e^{\mu\beta} \end{aligned}$$

que no es más que un cambio de variable respecto del potencial químico, son lo mismo. Entonces

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{ij} z^{N_j} e^{-\beta \epsilon_i} \\ \text{what?} \rightarrow &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N \end{aligned}$$

donde $Q_N = \sum_i e^{-\beta} \sum \frac{p_i^2}{2m}$ (creo). Lo importante de esta cuenta es que nos dice que el gran canónico es la suma de muchos ensambles canónicos, cada uno con un número distinto de partículas.

Haciendo no sé qué tenemos que

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln Z - \frac{\mu\bar{N}}{T} + \frac{U}{T} \\ ? &= \frac{U - F}{T} \end{aligned}$$

y entonces

$$F = \mu\bar{N} - PV$$

y haciendo algunas cosas más que no tengo idea qué son llegó a que

$$\boxed{F = -k_B T \ln \frac{Z}{z^{\bar{N}}}} \rightarrow \text{Helmholtz}$$

Para ver cuándo es válido el sistema gran canónico vamos a buscar que las fluctuaciones de energía y en el número de partículas sean pequeñas. La cuenta para la energía no la vamos a hacer porque es igual a la que hicimos la clase pasada (yo falté ☹). Sólo vamos a hacer la de número de partículas. Es decir que vamos a ver cuándo la relación entre todo esto estadístico y la termodinámica es válida.

La fluctuación del número de partículas la obtenemos de la siguiente forma:

$$\bar{N} = \frac{\sum N_j e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j}}{\sum e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_i}}$$

Entonces

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{N}}{\partial \gamma} &= -\frac{\sum N_j^2 e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j}}{\sum e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_i}} + \frac{(\sum N_j \dots) \dots}{\dots} \\ &= -\langle N^2 \rangle + \langle N \rangle^2 \\ &= -\langle \Delta N^2 \rangle \end{aligned}$$

Vamos ahora a ver qué tan grandes son las fluctuaciones $\langle \Delta N^2 \rangle$ en comparación con otras magnitudes macroscópicas. El volumen específico es $v \stackrel{\text{def}}{=} \frac{V}{N}$. Entonces $\bar{N} = \frac{V}{v}$ por lo tanto

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \bar{N}}{\partial v} \right|_V &= V \left. \frac{\partial (1/v)}{\partial v} \right|_{T,V} \\ ? &= -\frac{V}{v^2} \left. \frac{\partial V}{\partial \mu} \right|_{T,V} \\ &= -\frac{\bar{N}^2}{V} \left. \frac{\partial v}{\partial \mu} \right|_{T,V} \end{aligned}$$

donde $\mu = \gamma k_B T$. Juntando todo obtenemos

$$\frac{\langle \Delta N^2 \rangle}{\bar{N}^2} = -\frac{k_B T}{V} \left. \frac{\partial v}{\partial \mu} \right|_{T,V}$$

Vamos a reescribir un cachito el μ (potencial químico) para que aparezca un coeficiente más lindo. Por definición tenemos que $du = dg$ ($g = \frac{G}{N}$, energía libre de Gibbs intensiva) y sabemos que $dg = -S dT + v dP$ por lo tanto si T es constante tenemos que $d\mu = d dP$ y entonces

$$\begin{aligned} \frac{\langle \Delta N^2 \rangle}{\bar{N}^2} &= -\frac{k_B T}{V} \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T \\ &= \frac{k_B T}{V} k_T \end{aligned}$$

donde k_T es el coeficiente de compresibilidad isotérmica. Cuando aumentamos el número de partículas tenemos que

$$\frac{k_B T}{V} k_T \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$

porque k_B es constante, T no depende del número de partículas, k_T es una propiedad del medio (o sea que no depende de N) y V aumenta con el número de partículas (porque es extensivo).

En un cambio de fase puede pasar que lo anterior no $\rightarrow 0$ sino que $\rightarrow \infty$ porque el número de partículas no está fijo, entonces en los cambios de fase hay que usar el gran canónico.

5. Teorema del virial clásico

Dijeron el enunciado del teorema así en el aire y no lo pude anotar. Algo así como que el valor medio dos veces de la energía cinética es igual a la potencial, o algo así.

Vamos a considerar un sistema de partículas confinadas en el espacio cuyo hamiltoniano es

$$\mathcal{H} = \sum \frac{p_i^2}{2m} + V(q)$$

donde q es el array de coordenadas. Además tenemos que $V \xrightarrow{q_i \rightarrow \infty} \infty$ lo cual implica que las partículas están confinadas a una región del espacio.

Vamos a calcular el valor medio de lo siguiente

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\int d^{3N} p d^{3N} q x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} e^{-\beta \mathcal{H}}}{\int d^{3N} p d^{3N} q e^{-\beta \mathcal{H}}}$$

donde x_i es alguna de las coordenadas q o p (estamos usando el potencial canónico o gran canónico, no sé, porque todos dan el mismo resultado). La primera integral es:

$$\begin{aligned} \int d^{3N} p d^{3N} q x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} e^{-\beta \mathcal{H}} &= -\frac{1}{\beta} \int d^{3N} p d^{3N} q x_i \frac{\partial}{\partial x_j} (e^{-\beta \mathcal{H}}) \rightarrow \text{Chain rule} \\ \text{Integración por partes} \rightarrow &= -\frac{1}{\beta} \underbrace{\int d^{3N} p d^{3N} q \frac{\partial (x_i e^{-\beta \mathcal{H}})}{\partial x_j}}_{\text{Divergencia Gauss}} + \frac{1}{\beta} \int d^{3N} p d^{3N} q e^{-\beta \mathcal{H}} \underbrace{\frac{\partial x_i}{\partial x_j}}_{\delta_{ij}} \end{aligned}$$

el término que se canceló es porque es como una divergencia de Gauss de electro entonces como $e^{-\beta \mathcal{H}} \rightarrow 0$ en los infinitos entonces todo eso da cero porque el volumen es infinito. Además la delta de Kroneker necesita que x_i y x_j sean ambos p o q , si $x_i = q_i$ y $x_j = p_j$ también me da cero.

Entonces tenemos que

$$\begin{aligned}\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle &= \frac{1}{\beta} \frac{\int d^{3N} p d^{3N} q e^{-\beta \mathcal{H}} \delta_{ij}}{\int d^{3N} p d^{3N} q e^{-\beta \mathcal{H}}} \\ &= \frac{\delta_{ij}}{\beta}\end{aligned}$$

por lo tanto

$$\boxed{\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = k_B T \delta_{ij}} \rightarrow \text{Teorema del virial}$$

Ejemplo

Supongamos un sistema que tiene $x_i = x_j = q_i$ (o algo así, no entiendo lo que estamos haciendo) y que $V = V(q_1, q_2, \dots, q_N)$. Entonces

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^{3N} \left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle &= 3N k_B T \\ - \sum_{i=1}^{3N} \langle q_i F_i \rangle &= \rightarrow F_i \text{ es la fuerza} \\ - \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle &= \rightarrow \mathbf{q}_i \text{ y } \mathbf{F}_i \text{ son los vectores} \\ -W_{\text{total}} &= \end{aligned}$$

entonces tenemos que $W_{\text{trabajo total}} = 2 \underbrace{\frac{3}{2} k_B T}_{E_{\text{cinética}}}$ es el teorema del virial que vimos en F4... No estaría entendiendo...

6. Teorema de equipartición

Consideremos un hamiltoniano que depende de $\mathcal{H} = \mathcal{H}'(p_i, q_i) + \alpha_j x_j^2$ donde \mathcal{H}' no depende de x_j y hay un término cuadrático. Vamos a calcular el valor medio

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \langle \mathcal{H}' \rangle + \langle \alpha_j x_j^2 \rangle$$

y al hacer la cuenta tenemos que

$$\begin{aligned}\langle \alpha_j x_j^2 \rangle &= \frac{\alpha_j \int d^{3N} p d^{3N} q x_j^2 e^{-\beta \mathcal{H}}}{\int d^{3N} p d^{3N} q e^{-\beta \mathcal{H}}} \\ &= \alpha_j \frac{\int \prod_{i \neq j} dp_i dq_i e^{-\beta \mathcal{H}'} \int x_j^2 e^{-\beta \alpha_j x_j^2} dx_j}{\int \prod_{i \neq j} dp_i dq_i e^{-\beta \mathcal{H}'} \int e^{-\beta \alpha_j x_j^2} dx_j} \\ &= \frac{1}{2\beta} \\ &= \frac{k_B T}{2}\end{aligned}$$

Esto significa que la contribución a la energía de cada término cuadrático del hamiltoniano es justamente de $\frac{k_B T}{2}$, o bien

$$\boxed{\langle \alpha_j x_j^2 \rangle = \frac{k_B T}{2}} \rightarrow \text{Teorema de equipartición}$$

Ejemplo: gas ideal

En el gas ideal el hamiltoniano es simplemente $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$ por lo tanto $U = \frac{3}{2} N k_B T$.

Ejemplo: gas de moléculas diatómicas

En este caso el hamiltoniano es

$$\mathcal{H}_{\text{gas diatómico}} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{j=1}^{3N} \frac{1}{2} \left(I_1 (\omega_j^{(1)})^2 + I_2 (\omega_j^{(2)})^2 \right)$$

donde $\omega^{(1)}$ y $\omega^{(2)}$ son la velocidad angular en cada uno de los ejes de rotación. Entonces en este caso tenemos que $U = \frac{5}{2} k_B T$.

Ejemplo: sólido clásico

Para el sólido el hamiltoniano es

$$\mathcal{H}_{\text{sólido clásico}} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} k q_i^2$$

donde k es la constante de los resortes (no la de Boltzman) y ese hamiltoniano es en el sistema de coordenadas de los modos normales (o algo así, no recuerdo bien. Sino quedan términos cruzados y no recuerdo qué más).

7. Ejemplos**7.1. Paramagnetismo clásico (canónico)**

Lo primero que anotó es

$$Q = Q_1^N$$

y CREO que eso significa que la función de partición de todo el sistema Q es la función de partición de una única de las partículas Q_1 elevada a la N . Pero no estoy seguro, no sólo llegué 5 mins tarde y no escuché qué era eso sino que no entiendo mucho lo que están haciendo. Así que tómese con pinzas.

Supongamos que el hamiltoniano está dado por $\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{H}$ donde $\boldsymbol{\mu}_i$ es el momento magnético dipolar de cada partícula. Si todas las partículas tienen el mismo momento magnético dipolar y \mathbf{H} es el mismo en todos lados entonces

$$\mathcal{H} = \mu H \sum_{i=1}^N \cos \theta_i$$

donde θ_i es el ángulo entre \mathbf{H} y $\boldsymbol{\mu}_i$.

Como estamos en el ensemble canónico entonces

$$Q_1 = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta e^{\beta \mu H \cos \theta}$$

donde no sé qué es nada de todo eso... Dicha integral se resuelve y se obtiene

$$\begin{aligned} Q_1 &= 2\pi \int_{-1}^1 d \cos \theta e^{\beta \mu H \cos \theta} \\ &= \frac{2\pi}{\beta \mu H} (e^{\beta \mu H} - e^{-\beta \mu H}) \end{aligned}$$

Parece que Q_1 es la función de partición. Algo así dijo.

Con esto se puede calcular la magnetización según

$$\langle M \rangle = N \mu \langle \cos \theta \rangle$$

No sé de dónde salió eso. Parece que como son no interactuantes (las partículas) entonces $\langle M_{\text{total}} \rangle = N \langle M_{\text{una partícula}} \rangle$ y POR eso queda lo anterior. Siguiendo la cuenta tenemos que

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= N \mu \frac{\int d\phi \sin \theta d\theta \cos \theta e^{\beta \mu H \cos \theta}}{\int d\phi \sin \theta d\theta e^{\beta \mu H \cos \theta}} \\ &= \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial H} (\ln Q_1) \end{aligned}$$

Hay muchas formas de plantear la derivada anterior. En particular elegimos hacerlo ∂_H para que quede igual que la energía libre de Helmholtz.

7.2. Gas ideal molecular (canónico)

El hamiltoniano de este gas es

$$\mathcal{H} = \sum \mathcal{H}_i$$

porque las moléculas son no interactuantes (creo). A su vez cada hamiltoniano de cada molécula es

$$\mathcal{H}_i = \mathcal{H}_{\text{traslación}} + \mathcal{H}_{\text{rotación}} + \mathcal{H}_{\text{vibración}}$$

La función de partición de todo el gas será

$$\begin{aligned} Q_{\text{todo el gas}} &= Q_{\text{una única molécula}}^N \\ &= Q_1^N \end{aligned}$$

por lo que vimos en las clases que yo justo falté ☹. A su vez la función de partición de una única molécula será

$$Q_1 = Q_{\text{traslación}} Q_{\text{rotación}} Q_{\text{vibración}}$$

La función de traslación de un gas la hicimos dos veces: cuando analizamos los ensembles microcanónico y canónico (son los que yo falté, la peor clase para faltar ☹).

La energía libre de Helmholtz es

$$\begin{aligned} F &= -Nk_B T \ln Q \\ &= -Nk_B T (\ln Q_T + \ln Q_R + \ln Q_V) \\ &= F_T + F_R + F_V \end{aligned}$$

donde Q_T es de traslación, Q_R de rotación, etc.

Además sabemos que

$$C_V = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V$$

Vamos a analizar las partes de Q que no tenemos: rotación y vibración.

Rotación

Necesitamos la energía de un rotador rígido. Vamos a hacer el caso cuántico. La energía de cada nivel es

$$\epsilon_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)$$

donde I es el momento de inercia y j es el número cuántico. Estos niveles sabemos que tienen degeneración y que es

$$g_j = 2j + 1$$

Listo, ya tenemos todo lo que precisábamos de la cuántica. Ahora sólo hay que calcular la función de partición.

¿A qué temperatura comenzarán a excitarse los niveles de rotación? Bueno, la energía mínima que pueden tener los rotadores es cuando están con $j = 0$, y comenzarán a excitarse cuando la energía térmica tenga el valor suficiente como para llevarlas al nivel $j = 1$ o más. Entonces podemos definir una temperatura de rotación que será $k_B T_R = \epsilon_1$. Para temperaturas $T > T_R$ los modos de rotación estarán excitados y contribuirán al teorema de equipartición.

La función de partición (ensemble canónico) es

$$\begin{aligned} Q_R &= \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j} \rightarrow \text{Función de partición canónico} \\ &= \sum_j (2j+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)} \end{aligned}$$

Ahora usamos una aproximación: consideramos

$$T \gg T_R$$

y entonces, como $j \gg 1$, vamos a aproximar la sumatoria por una integral y hacer $j+1 \approx j$. Entonces

$$\begin{aligned} Q_R &\approx \int_0^{\infty} 2j e^{-\frac{\beta \hbar^2}{2I} j^2} dj \\ &\vdots \\ &= \frac{2k_B I T}{\hbar^2} \end{aligned}$$

Reemplazando esto en lo de antes tenemos que la energía libre de Helmholtz debido a la rotación es

$$F_R = -Nk_B T \ln \left(\frac{2k_B T}{\hbar^2} \right)$$

y el C_V de rotación es

$$C_{V R} = Nk_B$$

que es justamente lo que esperaríamos según el teorema de equipartición para una molécula con dos grados de rotación. También notamos que para temperaturas altas ($T \gg T_R$) este $C_{V R}$ está bien, pero si la temperatura es comparable o menor que T_R entonces ya sabemos que eso está mal.

Vibración

Los niveles de energía para un vibrador cuántico son

$$\epsilon_i = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

y no hay degeneración.

Podemos definir, igual que antes, una temperatura de vibración tal que $k_B T_V = \epsilon_i$. Pasa lo mismo que antes, para que los modos de vibración se exciten tiene que ser $T > T_V$.

Ahora la función de partición es

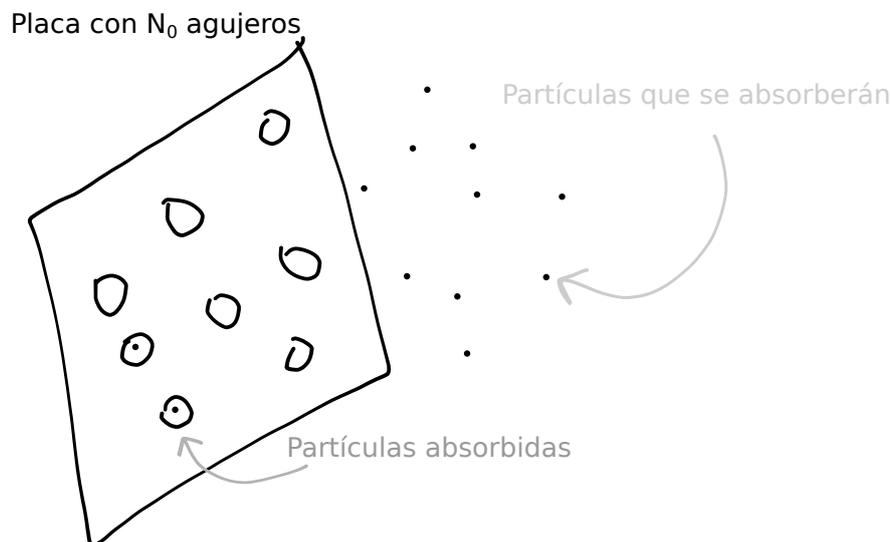
$$\begin{aligned} Q_V &= \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j} \\ &= \sum_j e^{-\beta \hbar \omega (j + \frac{1}{2})} \\ &= e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \sum_j e^{-\beta \hbar \omega j} \\ \text{Serie geométrica} \rightarrow &= \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \end{aligned}$$

Ahora tenemos que la energía libre de Helmholtz es bla bla bla y el C_V de vibración

$$C_{V V} = Nk_B T \frac{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)}$$

7.3. Absorción (gran canónico)

Supongamos que tenemos una placa con N_0 agujeros y no sé qué hacemos pero absorbe partículas de alguna forma... Creo que cada agujero puede absorber una y sólo una partícula de gas que está volando:



Lo único que precisamos saber es la función trabajo de la placa. Como N no está fijo, este es un caso ideal para el gran canónico. La función de partición del gran canónico es

$$Z = \sum_{\{N_i\}} e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$$

donde $\{N_i\}$ significa “sobre todas las configuraciones posibles para los N_i . Como éste es difícil de contar, vamos a hacer algunos trucos para convertirlo en el problema de los espines. Vamos a introducir la cantidad s_j definida como

$$s_j = \begin{cases} 1 & \text{Si el agujero está ocupado} \\ 0 & \text{Si está desocupado} \end{cases}$$

Entonces

$$Z = \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta(-\epsilon \sum_{j=1}^{N_0} s_j - \mu \sum_{j=1}^N s_j)}$$

donde ϵ ahora es la función trabajo, o μ , no lo sé. Lo que hicimos fue algo así como un cambio de variables que mucho no entendí. Parece que estamos siendo ultra laxos con la notación y esto hay que laburarlo a mano. Es una notación abstracta para hacer el conteo... Lo que estamos haciendo ahora es lo que siempre es complicado: el conteo. Mandó ahora

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{s_i\}} e^{\beta(\epsilon + \mu) \sum_{j=1}^{N_0} s_j} \text{ No veo el pizarrón} \\ &= \sum_{\{s_i\}} \prod_{j=1}^{N_0} e^{\beta(\epsilon + \mu) s_j} \\ &= \sum_{s_1=0,1} e^{\beta(\epsilon + \mu) s_1} \sum_{s_2=0,1} e^{\beta(\epsilon + \mu) s_2} \dots \end{aligned}$$

y finalmente (?)

$$Z = \left(1 + e^{\beta(\epsilon + \mu)}\right)^{N_0}$$

Ahora no sé qué estamos calculando pero mandó

$$\begin{aligned} q &= \ln Z \\ &= N_0 \ln \left(1 + e^{\beta(\epsilon + \mu)}\right) \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} \bar{N} &= -\frac{\partial q}{\partial \mu} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial q}{\partial \mu} \end{aligned}$$

por lo tanto el número medio de agujeros ocupados es

$$\bar{N} = \frac{N_0}{1 + e^{-\beta(\epsilon + \mu)}}$$

Esto nos dice que cuando $T \rightarrow \infty$ la placa absorbe $\frac{N_0}{2}$, es decir que la mitad de los agujeros están ocupados y la mitad libres. Para bajas temperaturas todos los agujeros se llenan. Es una especie de competencia entre la temperatura y la absorción.

8. Ecuación de Boltzmann y transporte

Lo que vamos a ver sirve para calcular sistemas que no están en equilibrio. Sirve para ver cómo hacemos para llegar al equilibrio. La teoría cinética de Boltzmann nos permite obtener los fenómenos de transporte. El problema es que la ecuación de Boltzmann se deriva para sistemas con muchas partículas, por lo tanto sólo sirve para sistemas extensos. Además, debido a las aproximaciones que hay que hacer, sirve sólo para sistemas diluidos, no se aplica a sistemas fuertemente interactuantes.

La función que vamos a usar para describir todo es una función de distribución de probabilidad f . Sólo que ahora, a diferencia de en el caso de los ensembles, va a depender también del tiempo. Es decir

$$f = f\left(q^{(3)}, p^{(3)}, t\right)$$

de modo tal que

$$\mathbb{P}(\text{el sistema esté en } q^{(3)} + dq^{(3)}, p^{(3)} + dp^{(3)} \text{ en el tiempo } t) = f(q^{(3)}, p^{(3)}, t) dq^{(3)} dp^{(3)}$$

Lo que sí, vamos a normalizarla a N y no a 1, es decir

$$\int f dq^{(3)} dp^{(3)} = N \neq 1$$

O sea es una distribución de probabilidad que integra a N .

Ahora vamos a trabajar en lo que llamé el μ -space (ver página 20). El teorema de Liouville nos permite asegurar que aquello que es en el tiempo t_0 una función de distribución que normaliza a N , es decir $f(q, p, t_0)$, lo seguirá siendo en todos los demás tiempos. Es decir que

$$\int f(t_1) dq dp = \int f(t_2) dq dp \Leftarrow \text{Liouville}$$

no depende de los tiempos t_1 ni t_2 . Esto se debe a que las ecuaciones de movimiento están dadas por las ecuaciones de Hamilton.

Lo que vamos a buscar es una ecuación de movimiento para la distribución de probabilidad $f(q, p, t)$. Cuando tengamos dicha ecuación, ya está. Somos Dios.

Supongamos que tenemos una única partícula en la posición \mathbf{r} y con el momento \mathbf{p} . Entonces, en el momento $t + \delta t$ la partícula va a ir a parar a $\mathbf{r} + \frac{\mathbf{p}}{m}\delta t$, el momento será $\mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t$ donde \mathbf{F} es la fuerza y el tiempo a $t + \delta t$.

Supongamos ahora, en lugar de una partícula, un elemento de volumen (del espacio de fases) dentro del cual se encuentra nuestra partícula. Entonces la evolución de dicho elemento de volumen será igual al de la partícula. Entonces (no termino de entender bien por qué)

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = f\left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{p}}{m}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t\right)$$

Esto significa que si no hay colisiones, entonces f no varía.

Lo anterior es si no tenemos en cuenta las posibles colisiones entre las propias partículas del sistema. Si tenemos en cuenta las colisiones entre las partículas entonces

$$f\left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{p}}{m}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t\right) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{colisión}} \delta t$$

Vamos a hacer una aproximación de Taylor para el primer término:

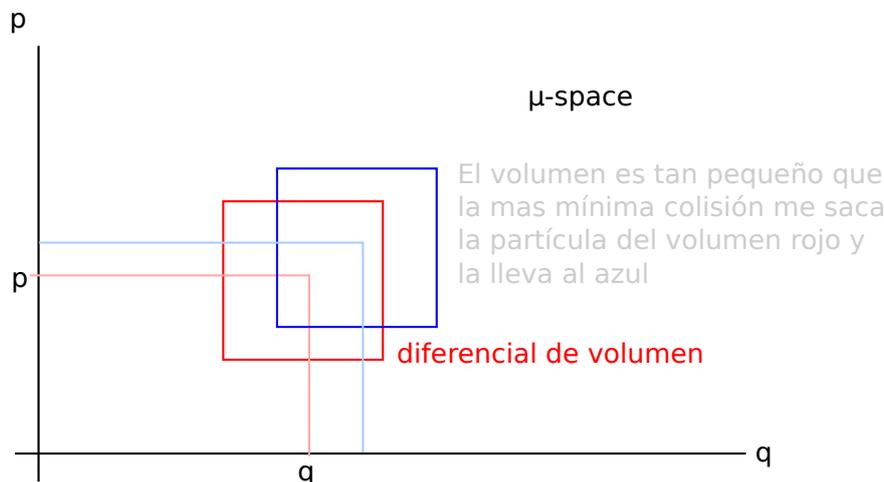
$$f\left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{p}}{m}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t\right) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \frac{\partial f}{\partial t}\delta t + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\mathbf{p}}{m}\delta t + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \cdot \mathbf{F}\delta t$$

Al reemplazar esta expansión de Taylor en lo anterior obtenemos

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{p}}\right) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{colisión}}$$

Nótese que si las partículas no interactúan entre sí entonces $\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{colisión}} = 0$, pero esto no implica que $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ ya que puede cambiar por su propia inercia (el término $\frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{r}}$) o bien por fuerzas externas macroscópicas (término $\mathbf{F} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{p}}$).

Para calcular el término de colisiones volvemos a considerar el espacio de fases y consideramos un diferencial de volumen



Debido a que los diferenciales de volumen son tan pequeños, la más mínima colisión me saca una partícula del diferencial rojo y me la lleva al azul. Entonces

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{colisión}} = (\bar{R} - R) \delta t$$

donde \bar{R} es la cantidad de partículas que entran al volumen por colisiones y R el número de partículas que salen del volumen producto de colisiones, en un diferencial de tiempo δt . La ecuación anterior es porque f integra a N , entonces la variación de f en un pequeño volumen tiene que coincidir con la diferencia entre las que entran y las que salen de dicho volumen, es decir $\bar{R} - R$.

El número de colisiones en $(t, t + \delta t)$ en las que una partícula está *inicialmente* en $\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}$ y $\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}$ es

$$R \delta t d\mathbf{r} d\mathbf{p}$$

Del mismo modo se tiene que

$$\bar{R} \delta t d\mathbf{r} d\mathbf{p}$$

es el número de colisiones en $(t, t + \delta t)$ en las que una partícula está *finalmente* en $\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}$ y $\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}$.

Creo que lo anterior es $R \delta t d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ es el número de colisiones de partículas que están adentro y terminan afuera del volumen y $\bar{R} \delta t d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ es el número de colisiones de partículas que estaban afuera y terminan adentro del volumen.

Acá tomamos la hipótesis de que el gas es diluido; consideramos que dentro del diferencial hay suficientes pocas partículas como para que no colisionen entre sí y suficientemente muchas tal que podemos hacer estadística. O algo así, es medio difuso todo esto.

Ahora vamos a calcular R y \bar{R} . Vamos a hacer el caso clásico que es lo que hizo Boltzmann, pero si lo quisiéramos hacer cuántico parece que es “bastante fácil también”. Vamos a considerar que el gas está formado por esferas rígidas. Consideremos dos esferas con radio a_1 y a_2 y nos preguntamos qué tiene que pasar para que choquen. Si queremos que dichas dos partículas colisionen dentro de un tiempo δt entonces tiene que ocurrir lo siguiente:



es decir, tienen que estar las dos dentro del volumen del cilindro dibujado, o sea

$$|\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \delta t \underbrace{b db d\varphi}_{\sigma(\Omega)}$$

donde $\sigma(\Omega)$ es la sección eficaz o el parámetro de impacto o algo así, en función del ángulo sólido Ω según $\sigma(\Omega) = \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$. Entonces tenemos que

$$V_{\text{donde pueden ocurrir colisiones con la partícula 1}} = |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \delta t \sigma d\Omega$$

Ahora necesitamos que dentro de dicho volumen exista otra partícula. Entonces la probabilidad de que haya una colisión en dicho volumen es la probabilidad conjunta de que la partícula 1 y la 2 estén en el mismo volumen, es decir

$$\mathbb{P}(\text{de que las partículas 1 y 2 estén en el volumen dibujado con momentos } \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_i + d\mathbf{p}_i) = F_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) d\mathbf{r} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2$$

Teniendo esto en cuenta, el número de choques será igual a la probabilidad de encontrar a dos partículas con los impulsos correctos y al mismo tiempo dentro del volumen que calculamos antes, entonces

$$R \delta t d\mathbf{r} d\mathbf{p} = d\mathbf{r} d\mathbf{p}_1 \int_{\mathbf{p}_2} F_{12} |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \sigma d\Omega d\mathbf{p}_2 \delta t$$

Ahora viene la hipótesis mágica más importante, que nos permite escribir la F_{12} en términos de cosas que conocemos. Lo que Boltzmann dijo es “si asumimos que las partículas están completamente descorrelacionadas antes y después del choque (o sea que las partículas sólo interactúan durante el choque) entonces...”. Vamos a asumir entonces que

$$F_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2) \rightarrow \text{Hipótesis de caos molecular}$$

donde $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ es la función de densidad de probabilidad de encontrar a una partícula en $(\mathbf{r}, \mathbf{p}), (\mathbf{r}, \mathbf{p}) + (d\mathbf{r}, d\mathbf{p})$. Esto también es una hipótesis de gas diluido ya que consideramos que está suficientemente diluido como para que la interacción se dé sólo en un pequeño instante durante el choque.

Para abreviar vamos a anotar

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1) &= f_1 \\ f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2) &= f_2 \end{aligned}$$

Tenemos entonces que

$$R = \int |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| f_1 f_2 \sigma d\Omega d\mathbf{p}_2$$

Ahora nos falta calcular \bar{R} , pero no vamos a hacer lo mismo sino que directamente mandamos

$$\bar{R} = \int |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| f'_1 f'_2 \sigma d\Omega d\mathbf{p}_2$$

donde $f'_i = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_i)$ con \mathbf{p}'_i no sé qué es.

Finalmente reemplazamos todo esto en la ecuación de Boltzmann y obtenemos

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{p}} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \int d\mathbf{p}_2 d\Omega |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega) (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \rightarrow \text{Ec. de Boltzmann}$$

Esta ecuación tiene como soluciones particulares a los estados estacionarios, sistemas de transporte como transmisión de calor, etc. Además tiene la particularidad de que es irreversible en el tiempo.

8.1. Distribución de Maxwell Boltzmann

Es la solución de la ec. de Boltzmann en el caso de equilibrio. Vamos a asumir que tenemos un gas ideal libre de fuerzas externas. Entonces $\mathbf{F} = \mathbf{0}$. Como estamos en el equilibrio entonces $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$. Además, en ausencia de fuerzas externas el gas ideal es homogéneo, por lo tanto $\vec{\nabla}_{\mathbf{r}} f = 0$. Entonces, el equilibrio implica que

$$\int d\mathbf{p}_2 d\Omega |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega) (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) = 0$$

lo cual implica que

$$f'_1 f'_2 = f_1 f_2$$

porque todo lo demás no puede ser cero (parece que existen otras formas de que eso dé cero, pero hay que empezar a pedir cosas muy raras. Lo más natural es pedir lo que nosotros pedimos). Esto es lo mismo que pedir que la función de distribución $f_1 f_2$ no cambia antes y después del choque, que es justo lo que habíamos pedido en la hipótesis de caos molecular (creo).

Tomamos logaritmo de ambos lados y entonces

$$\ln f'_1 + \ln f'_2 = \ln f_1 + \ln f_2$$

Debido a que f no depende de \mathbf{r} ni de t (ver primer párrafo) entonces

$$\underbrace{\ln f_1(\mathbf{p}'_1) + \ln f_2(\mathbf{p}'_2)}_{\text{después del choque}} = \underbrace{\ln f_1(\mathbf{p}_1) + \ln f_2(\mathbf{p}_2)}_{\text{antes del choque}}$$

Esto ocurrirá sólo si el log f es una función lineal de una magnitud conservada (no entendí bien por qué) como la energía y el impulso. Es porque dicha igualdad es una igualdad de una cantidad antes del choque y después del choque, una cantidad que se tiene que conservar, es decir de la forma

$$G(\text{antes del choque}) = G(\text{después del choque})$$

Cada uno de los términos tiene que ser una magnitud conservada en el choque. Entonces

$$\ln f = -\beta E + \alpha + \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{p}$$

(ponemos $-\beta$ simplemente por comodidad luego).

Ahora imponemos que $\boldsymbol{\gamma} = \mathbf{0}$ (vector) ya que como la función de distribución es isotrópica y homogénea entonces no puede haber una dirección privilegiada, es decir que $\boldsymbol{\gamma} = 0$. Por otro lado la energía es $E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ y entonces

$$\ln f = -\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \alpha$$

y entonces resulta que

$$f = Ce^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}}$$

Para encontrar la constante de normalización c usamos el hecho de que f integra a N , es decir

$$N = CV \int d\mathbf{p} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}}$$

donde V no sé qué es. Entonces

$$f^{(0)} = \frac{N}{V} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} \rightarrow \text{Maxwell-Boltzmann}$$

donde $f^{(0)}$ es la solución en el equilibrio.

Para obtener β lo que hacemos es calcular

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} N k_B T$$

que no sé de dónde sale dicha igualdad (teorema de equipartición?) y entonces hacemos

$$\int E f(\mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \frac{1}{2} N k_B T$$

reemplazando $E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ se obtiene

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

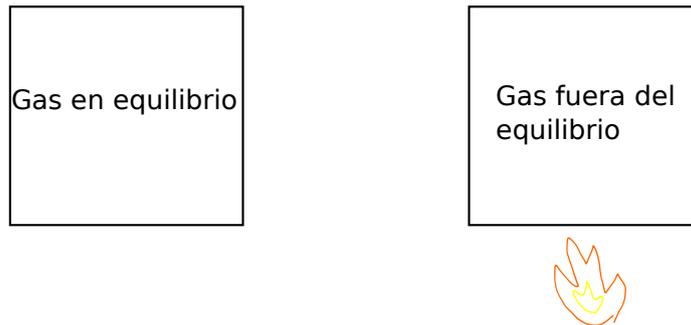
8.2. Teorema H

Es el que dice que la solución de la ecuación de Boltzmann evoluciona hacia las soluciones de máxima entropía. No hace falta que sepamos la demostración super general del Huang para esta materia, con saber que existe ya estamos.

8.3. Fenómenos de transporte

8.3.1. Introducción cualitativa

Supongamos que tenemos al sistema en una solución que no es la de equilibrio, de la forma $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + f^{(0)}$ donde $f^{(0)}$ es la solución en el equilibrio. Un ejemplo sería que si tenemos un gas en equilibrio, le acercamos un cacho de fuego. Al principio lo que pasará es que se sale del equilibrio por un rato hasta que lo vuelve a alcanzar:



Vamos a trabajar con dos cantidades que nos van a interesar

$$\begin{cases} \lambda & \text{Camino libre medio} \\ \tau & \text{Tiempo entre colisiones} \end{cases}$$

Como las partículas están descorrelacionadas entre choques, hacen movimientos de MRU hasta que chocan. Esto implica que el tiempo τ y λ se relacionan segur

$$\tau = \frac{\lambda}{|\mathbf{v}|}$$

donde

$$|\mathbf{v}| = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

es la velocidad media que es la velocidad más probable y se obtiene en el máximo de probabilidad usando la distribución de Maxwell Boltzmann.

Cada vez que hay un choque se se termina el camino libre medio entre dos partículas. Entonces también podemos escribir

$$\tau = \frac{n}{2N_{\text{colisiones}}} \quad \begin{cases} n = \frac{N}{V} \\ N_{\text{colisiones}} \text{ es por unidad de volumen y de tiempo} \end{cases}$$

El 2 es porque cada choque termina dos caminos libres medios. Porque cada choque involucra sólo dos partículas.

Usando lo de teoría cinética podemos calcular el número de colisiones $N_{\text{colisiones}}$. Como ahora no nos interesa sólo el que chocan con la partícula 1 (como hicimos antes) sino que buscamos todos los choques del sistema entonces

$$N_{\text{colisiones}} \approx \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \sigma f_1 f_2$$

(la integral anterior es entre todos los pares de partículas del sistema, porque “cualquier choque me sirve”). El Ω no lo puse porque es sólo una constante luego de integrar en todo el volumen, o algo así dijo. Considerando no sé qué cosa ocurre que la integral anterior queda

$$\begin{aligned} N_{\text{colisiones}} &\approx \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \sigma f_1 f_2 \\ &\approx \frac{\sigma n^2}{m} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^3 \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 |\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1| e^{-\frac{\beta}{2m}(\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2)} \end{aligned}$$

donde lo que asumimos es que estamos fuera del equilibrio, pero no muy lejos. No sé cómo hizo la cuenta anterior... Para resolver la integral usa un cambio de variables que es

$$\begin{cases} \mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \\ \mathbf{p} = \frac{\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1}{2} \end{cases}$$

entonces la integral queda

$$\begin{aligned} \frac{\sigma n^2}{m} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^3 \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 |\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1| e^{-\frac{\beta}{2m}(\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2)} &= \frac{\sigma n^2}{m} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^3 \int d\mathbf{P} e^{-\frac{\beta \mathbf{P}^2}{2m}} \int d\mathbf{p} |\mathbf{p}| e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} \\ &= \frac{2n^2 \sigma}{\sqrt{\pi m \beta}} \end{aligned}$$

Reemplazando ahora la velocidad media $|\mathbf{v}| \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ obtenemos

$$N_{\text{colisiones}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} n^2 \sigma |\mathbf{v}|$$

Ahora metemos eso en las ecuaciones de τ y λ y obtenemos

$$\begin{cases} \lambda = \frac{\sqrt{\pi/8}}{n\sigma} \\ \tau = \frac{\sqrt{\pi/8}}{n\sigma |\mathbf{v}|} \end{cases}$$

Nótese que como λ no depende de $|\mathbf{v}|$ entonces no depende de la temperatura, esto es algo loco. El τ sí depende de la temperatura a través de $|\mathbf{v}|$.

Ejemplo numérico

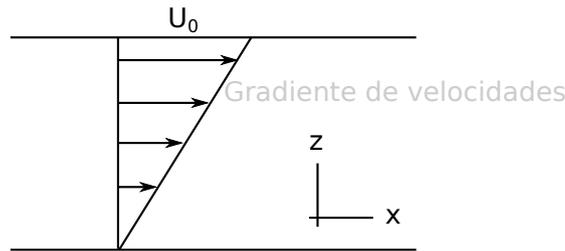
Supongamos un gas de esferas rígidas de radio 1 amstrong a una temperatura de 300 K y una presión de 1 atm. Entonces se obtiene $\begin{cases} \lambda \approx 10^{-5} \text{ cm} \\ \tau \approx 10^{-10} \text{ s} \end{cases}$.

9. Falté a una clase

$$n(x, t) = \int f d^3v \rightarrow \text{densidad de partículas por unidad de volumen}$$

10. Viscosidad

Acabo de llegar (tres minutos tarde) y la clase pasada falté. Así que no sé bien qué está haciendo. Al parecer estamos haciendo lo mismo que la clase pasada pero cambiando una cosa. Mandó lo siguiente:



$u_z = u_y = 0$, $u_x(z)$, $\frac{\partial u_x}{\partial z} \neq 0$. No sé qué es u . ¿Será la velocidad? Mandó ahora:

$$T_{zx} = \langle \rho v_x v_z \rangle \stackrel{\text{def}}{=} -\mu \frac{\partial u}{\partial z}$$

$$T_{zx} = m \int (f^{(0)} + f^{(1)}) v_x v_z d^3v \quad v \text{ es la velocidad}$$

Ahora tenemos (algo de Maxwell Boltzmann)

$$f^{(0)} = n \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\beta m}{2} [v_x^2 - u_x^2 + u_y^2 + u_z^2] \right)$$

puso lo siguiente $v_x^2 - u_x^2 = v_x^{th} = U_x$. Ahora

$$f^{(1)} = -\tau v_z \frac{\partial f^{(0)}}{\partial z}$$

$$\text{Regla de la cadena } \frac{\partial f^{(0)}}{\partial z} = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial U_x} \frac{\partial U_x}{\partial z} \rightarrow = -\tau v_z \frac{\partial f^{(0)}}{\partial U_x} \frac{\partial u_x}{\partial z}$$

y

$$\mu \frac{\partial u_x}{\partial z} = m\tau \frac{\partial u_x}{\partial z} \int \frac{\partial f^{(1)}}{\partial U_x} v_x v_z^2 d^3v$$

$$\text{Cambio variable } \rightarrow \begin{cases} U_x = v_x - u_x \\ dU_x = dv_x \\ v_x = U_x + u_x \end{cases} \rightarrow = m\tau \int \frac{\partial f^{(0)}}{\partial U_x} (U_x - u_x) v_z^2 dU_x dv_y dv_z$$

$$\text{Integración por partes } \rightarrow = m\tau \underbrace{\int \frac{\partial}{\partial U_x} (f^{(0)} (U_x + u_x) v_z^2) dU_x}_{(f^{(0)} \times (U_x + u_x) v_z^2) \Big|_{U_x=-\infty}^{+\infty} = 0} dv_y dv_z - m\tau \underbrace{\int f^{(0)} v_z^2 dU_x}_{\langle n v_z^2 \rangle} dv_y dv_z$$

donde el término que da cero es porque $f^{(0)} \Big|_{U_x=-\infty}^{+\infty} = 0$.

Entonces tenemos (?)

$$\mu = \tau m \langle n v_z^2 \rangle$$

Ahora tenemos (por equipartición) que $\frac{m}{2} \langle v_z^2 \rangle = \frac{k_B T}{2}$ por lo tanto

$$\mu = \tau n k_B T$$

Usando lo que usamos la clase pasada (falté) de que el tiempo entre colisiones es

$$\tau = \sqrt{\frac{m}{k_B T}} \frac{1}{n\sigma} \rightarrow \text{Tiempo entre colisiones}$$

entonces nos queda que el coeficiente de viscosidad es

$$\boxed{\mu = \frac{\sqrt{m k_B T}}{\sigma}}$$

donde σ es la sección eficaz de las particulitas. Este resultado vale sólo para un gas, no para un líquido. Es evidente ya que nos dice que la viscosidad aumenta con la temperatura, pero para el aceite de cocina esto es al revés.

11. Estadística cuántica

La principal diferencia con todo lo que veníamos haciendo hasta ahora es que las partículas son indistinguibles, más que el hecho de que los niveles de energía sean discretos.

Hay que tener una precaución importante a la hora de armar los ensambles estadísticos, debido a la interferencia. En el caso clásico, sacar una pelota roja de una caja no me afecta a lo que pasa en otra caja. En cuántica, además de pedir que los miembros del ensamble sean todos equiprobables, vamos a pedir que no exista correlación entre ellos. Las copias son copias con probabilidades clásicas, es decir que no son superposiciones de estados cuánticos ni cosas raras, no hay interferencia entre las copias de mi sistema. Vamos a agarrar un experimento cuántico, lo repetimos miles de millares de veces, y nos fijamos los resultados. Con estos resultados armamos los ensambles: si la mitad de las veces el electrón está en un estado y la otra mitad en otro, entonces con eso nos armamos los ensambles.

Supongamos un fotón. Puede tener spin up, spin down, o bien estar en una combinación de ambos. No es lo mismo tener en una bolsa dos fotones, uno up y uno down tal que la probabilidad de que salga cada uno sea 50 %, que tener un fotón en un estado mezclado con 50 % de probabilidad de cada spin.

Lo que necesitamos básicamente es que las copias no interactúen entre sí.

Necesitamos armar una función equivalente a la densidad de estados $\rho(p, q)$. Vamos a usar la notación bra-ket. Un estado puro está descrito por un ket

$$\begin{aligned} |\psi\rangle & \text{ ket, define un estado cuántico de un sistema} \\ \langle\phi| & \text{ bra, es un funcional lineal que se aplica a los ket} \end{aligned}$$

de modo tal que al aplicar un bra sobre un ket se obtiene un número, que es el producto interno

$$\langle\phi|\psi\rangle = \text{product interno} \in \mathbb{C}$$

Si $\langle\phi|$ es un estado y $|\psi\rangle$ es el estado cuántico de nuestro sistema entonces

$$\mathbb{P}(\text{de que el sistema } \psi \text{ sea encontrado en el estado } \phi) = |\langle\phi|\psi\rangle|^2$$

Vamos a introducir al ket posición

$$|\mathbf{r}\rangle \rightarrow \text{ket posición}$$

de modo tal que la función de onda que nosotros conocemos es

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\psi\rangle \rightarrow \text{Función de onda en representación de posición}$$

(todo ket tiene un bra en el espacio dual, es como eso de los vectores y los covectores).

Usando esto tenemos que la probabilidad de hace unos renglones es

$$\begin{aligned} \langle\phi|\psi\rangle &= \langle\phi|\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}|\psi\rangle \\ &= \int \phi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3r \rightarrow \text{Es la notación de F4} \end{aligned}$$

Por ejemplo lo siguiente

$$\langle\mathbf{r}|\hat{A}|\psi\rangle = \hat{A}\psi(\mathbf{r})$$

y entonces

$$\begin{aligned} \langle\mathbf{r}|\hat{p}|\psi\rangle &= \hat{p}\psi(\mathbf{r}) \\ &= -i\hbar\vec{\nabla}\psi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Si queremos el valor medio de un observable entonces

$$\bar{A} = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \rightarrow \text{Valor medio cuántico}$$

El valor medio cuántico NO ES el valor medio de la mecánica estadística. El valor medio de los ensambles es

$$\langle A \rangle = \sum p_i A_i$$

donde p_i es la probabilidad el estado con A_i . Cuando metamos la cuántica vamos a tener que

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum p_i \bar{A}_i \\ &= \sum p_i \langle\psi_i|\hat{A}|\psi_i\rangle \end{aligned}$$

Vamos a definir el operador densidad de la siguiente forma

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad \text{tal que} \quad \sum_i p_i = 1$$

(obsérvese que es un operador porque $\langle \psi_i | \psi_i \rangle \neq |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$).

Supongamos una base ortonormal $\{|n\rangle\}$, entonces podemos tomar

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{\rho} | m \rangle &= \rho_{nm} \rightarrow \text{Matriz del operador} \\ &= \sum_i p_i \underbrace{\langle n | \psi_i \rangle \langle \psi_i | m \rangle}_{\text{Son números}} \end{aligned}$$

donde n y m son elementos de la base ortonormal. Entonces podemos escribir al operador como

$$\hat{\rho} = \sum_{nm} \rho_{nm} |n\rangle \langle m|$$

que básicamente es un cambio de base.

Algunas aclaraciones importantes (que se ven en teórica 2) son las siguientes:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}] \rightarrow \text{Liouville}$$

y es la versión cuántica de Liouville. La otra propiedad importante es que si estamos en el estado estacionario entonces

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}] = 0 \rightarrow \text{Conmutan en el estado estacionario} \odot$$

Debido a que conmuta, entonces $\hat{\rho}$ es diagonal en la base de los estados cuánticos de $\hat{\mathcal{H}}$. Esto es, si $\{|n\rangle\}$ es la base de autoestados del Hamiltoniano, entonces

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n |n\rangle \langle n| \rightarrow \text{Es diagonal en estado estacionario en base de } \hat{\mathcal{H}}$$

Además tenemos que

$$p_n = \rho_{nn}$$

Por otro lado, si las fases son al azar (sólo vale para estados mezcla, no sé bien qué es) entonces ρ_{mn} es siempre diagonal. No sé por qué pero ahora mandó lo siguiente

$$\langle n | \psi_i \rangle \langle \psi_i | m \rangle = a_n^{(i)} a_m^{(i)*}$$

donde no usamos más que el hecho de que $\langle n | \psi_i \rangle$ es un número complejo por ser un producto escalar y lo mismo para el otro. No sé por qué pero tenemos lo siguiente

$$\begin{aligned} \langle n | \psi_i \rangle \langle \psi_i | m \rangle &= a_n^{(i)} a_m^{(i)*} \\ &= |a|^2 e^{i(\theta_n^{(i)} - \theta_m^{(i)})} \end{aligned}$$

Si las fases se distribuyen todas al azar entonces no sé qué es lo que pasa. Parece que al sumar sobre todos los miembros del ensamble es así

$$\sum_{i \in \text{ensamble}} \langle n | \psi_i \rangle \langle \psi_i | m \rangle = \sum_{i \in \text{ensamble}} |a|^2 e^{i(\theta_n^{(i)} - \theta_m^{(i)})} \rightarrow N_{\text{ensamble}} |a|^2 \delta_{mn}$$

(la cuenta anterior no la anotó el docente, me parece que es lo que quiere decir). O sea, cuando las fases θ se distribuyen todas al azar en nuestro ensamble, entonces el $e^{i(\dots)}$ apunta siempre en direcciones random y en la suma total se termina cancelando, SALVO cuando $n = m$ que siempre dará 1.

¿Cómo se usa el operador $\hat{\rho}$? Hacemos lo siguiente: el valor medio de la magnitud A en los ensambles es

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_i p_i \bar{A}_i \\ &= \sum_i p_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle \\ &= \sum_i p_i \langle \psi_i | n \rangle \langle n | \hat{A} | m \rangle \langle m | \psi_i \rangle \\ &= \sum_{m,n} \rho_{mn} \langle n | \hat{A} | m \rangle \\ &= \sum_{m,n} \rho_{mn} A_{mn} \rightarrow \text{Es como un valor medio común} \odot \end{aligned}$$

$$\text{Cuando } \hat{\rho} \text{ es diagonal} \rightarrow = \text{Traza}(\hat{\rho} \hat{A})$$

Nótese que

$$\text{Traza}(\hat{\rho}) = \begin{cases} 1 \\ N \\ \Gamma \end{cases}$$

o sea que puedo elegir a cuánto normalizo las probabilidades. Entonces vamos a tener que

$$\langle A \rangle = \frac{\text{Traza}(\hat{\rho}\hat{A})}{\text{Traza}(\hat{\rho})}$$

Una fórmula que no sé bien qué es

$$\langle F(A) \rangle = \text{Traza}(\hat{\rho}F(\hat{A}))$$

donde creo que F es una función cualquiera.

11.1. Ensamble microcanónico

Todos los estados son equiprobables. Esto se impone haciendo que la densidad de estados sea igual para todo los estados. En cuántica lo vamos a hacer de la siguiente forma

$$\hat{\rho} = \sum p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

una matriz diagonal (creo) tal que

$$\sum p_i = 1$$

y p_i , para que sea equiprobable, vamos a tener que

$$p_i = \begin{cases} \text{cte} & \text{si } E_i \in (E, E + \delta E) \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

donde E_i es la energía del nivel i . Esa constante es justamente la inversa de la multiplicidad, es decir

$$p_i = \frac{1}{\Gamma(E)}$$

Por otro lado

$$\Gamma(E) = \begin{cases} \Gamma & \text{si } \text{tr}(\hat{\rho}) = 1 \\ \text{tr}(\hat{\rho}) & \text{si } \text{tr}(\rho) = \Gamma \end{cases}$$

(esto último es sólo notación, no es una forma de calcular Γ . No entiendo, no sé para qué lo puso. Por las dudas lo anoto.).

11.2. Ensamble canónico

En el ensamble canónico la distribución de probabilidad es

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \frac{\sum e^{-\beta E_i} |\psi_i\rangle \langle \psi_i|}{Q} \\ &= \frac{e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}}{Q} \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \end{aligned}$$

donde Q es la función de partición (es un numerito) y vale

$$\begin{aligned} Q &= \sum_i e^{-\beta E_i} \\ &= \text{Tr}(e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}) \end{aligned}$$

Si los $|\psi_i\rangle$ son una base entonces queda (?) (algo de operador identidad dijeron)

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}})}$$

Acá uno fue valiente y se animó a preguntar algo así como “qué significa $e^{\text{un operador?}}$ ”. La cosa es así

$$e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} = 1 - \beta \hat{\mathcal{H}} + \dots \rightarrow \text{Taylor}$$

por lo tanto

$$\begin{aligned} e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} |\psi_i\rangle &= (1 - \beta \hat{\mathcal{H}} + \dots) |\psi_i\rangle \\ \hat{\mathcal{H}} |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle &\rightarrow = (1 - \beta E_i + \dots) |\psi_i\rangle \end{aligned}$$

11.3. Ensamble gran-canónico

El operador $\hat{\rho}$ va a conmutar con $\hat{\mathcal{H}}$ y con \hat{N} (operador número de partículas). Entonces

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu \hat{N})}}{Z}$$

donde Z es la función de partición y vale

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{i,j} e^{-\beta(E_i - \mu N_j)} \\ &= \text{Tr} \left(e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu \hat{N})} \right) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N \end{aligned}$$

donde $z = (no\ sé)$ es la fugacidad. Lo de la traza es medio turbio. Al parecer es una única matriz e i y j están los dos en la diagonal, no sé. No entiendo.

Por último, el valor medio de una cantidad es

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \langle A \rangle_N$$

que significa “el valor medio en el canónico para distintas cantidades de partículas”.

11.3.1. Gas ideal cuántico

Vamos a usar el gran canónico sólo porque la cuenta es más fácil, en cuántica.

Partículas idénticas

Supongamos un sistema con N partículas que no interactúan entre sí, cada una en un nivel de energía n_j (creo). El estado del sistema va a estar descrito por

$$|\psi\rangle = |n_1\rangle |n_2\rangle \dots |n_N\rangle$$

Vamos a definir el operador de permutación \hat{P}_{ij} que lo que hace es intercambiar las partículas en los niveles n_i y n_j . De modo tal que invierte el orden:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= |n_1\rangle |n_2\rangle \dots |n_i\rangle \dots |n_j\rangle \dots |n_N\rangle \\ \hat{P}_{ij} |\psi\rangle &= |n_1\rangle |n_2\rangle \dots |n_j\rangle \dots |n_i\rangle \dots |n_N\rangle \end{aligned}$$

Como en cuántica las partículas son indistinguibles, entonces

$$\hat{P}_{ij} |\psi\rangle = \alpha |\psi\rangle$$

donde $\alpha = e^{i \times \text{algo}}$ es una fase global. Por otro lado, si aplicamos el operador \hat{P}_{ij} dos veces entonces debemos recuperar el estado original. Entonces $\hat{P}_{ij}^2 = \hat{1}$ es la identidad. Esto implica que

$$\hat{P}_{ij} |\psi\rangle = \pm |\psi\rangle$$

De acá se sigue que todo sistema con más de una partícula será simétrico o antisimétrico frente a las permutaciones entre dos partículas. Es decir que existirán

$$\begin{cases} |\psi\rangle_S & \text{Bosones, espín entero} \\ |\psi\rangle_A & \text{Fermiones, espín semientero} \end{cases}$$

Una función simétrica, en forma generalizada, será

$$|\psi\rangle_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\text{permutaciones}} |n_1\rangle |n_2\rangle \dots |n_N\rangle$$

$$\stackrel{\text{def}}{=} |n_1 \dots n_N\rangle_+$$

y la función de onda antisimétrica será

$$|\psi\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\text{permutaciones}} \delta_p |n_1\rangle |n_2\rangle \dots |n_N\rangle$$

$$\stackrel{\text{def}}{=} |n_1 \dots n_N\rangle_-$$

donde $\delta_p = \begin{cases} 1 & \text{si la permutación es entre un número par de partículas} \\ -1 & \text{si la permutación es entre un número impar de partículas} \end{cases}$.

De lo anterior se deduce el principio de exclusión de Pauli (que no es un principio) ya que si dos fermiones están en el mismo estado entonces $|\psi\rangle_A = 0$.

Mini ejemplo con dos estados antes de hacer el gas ideal

Supongamos un sistema de dos partículas en el que cada una puede tener sólo dos niveles de energía y son fermiones. Entonces hay un único estado disponible y es aquel en que las dos tienen energías distintas. Es decir

$$|\psi\rangle = \frac{|+\rangle |-\rangle - |-\rangle |+\rangle}{\sqrt{2}}$$

En cambio, para bosones vamos a tener tres estados que son

$$|\psi\rangle = \frac{|+\rangle |-\rangle + |-\rangle |+\rangle}{\sqrt{2}}, |+\rangle |+\rangle, |-\rangle |-\rangle$$

No le terminé de entender la notación, qué significan las comas que separan cada estado? Son las distintas posibilidades que tenemos para ψ ?

Si las partículas fueran clásicas entonces tendríamos cuatro estados

$$|+\rangle |+\rangle, |+\rangle |-\rangle, |-\rangle |+\rangle, |-\rangle |-\rangle$$

ya que son distinguibles.

Ahora sí: gas ideal cuántico

Supongamos un sistema con niveles de energía ϵ_i . Cada nivel de energía va a tener una ocupación n_i que es “cuántas partículas hay en el nivel n_i ”. Los vínculos del sistema son

$$\text{Vínculos} \rightarrow \begin{cases} \sum n_i = N \\ \sum \epsilon_i n_i = E \end{cases}$$

Lo anterior es idéntico al caso clásico. Ahora vamos a aplicar la diferencia cuántica: el valor de n_i es

$$n_i \in \begin{cases} \{0, 1\} & \text{si son fermiones} \\ \{0, 1, 2, \dots\} & \text{si son bosones} \end{cases}$$

(no tuvimos en cuenta el espín y otras cosas). Según qué tipo de partículas tengamos entonces las estadísticas que vamos a tener son la de Fermi-Dirac o la de Bose-Einstein.

Tenemos que la función de partición gran-canónica es

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_i\}, \sum n_i=N} z^N e^{-\beta \sum \epsilon_i n_i}$$

donde la segunda sumatoria es sobre todas las combinaciones posibles de los n_i tales que suman N y z es la fugacidad. La cuenta sigue

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_i\}, \sum n_i=N} \prod_i (ze^{-\beta\epsilon_i})^{n_i}$$

(no tengo idea qué hicimos ahí). El subíndice i corre sobre todos los niveles de energía, que pueden ser finitos o infinitos.

Esa doble sumatoria en la que, para todas las partículas posibles sumamos los distintos niveles de ocupación con dicha cantidad de partículas, es lo mismo que sumar sobre todos los posibles valores de ocupación. Esto es

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \prod_i (ze^{-\beta\epsilon_i})^{n_i} \\ &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots (ze^{-\beta\epsilon_1})^{n_1} (ze^{-\beta\epsilon_2})^{n_2} \dots \\ &= \sum_{n_1} (ze^{-\beta\epsilon_1})^{n_1} \sum_{n_2} (ze^{-\beta\epsilon_2})^{n_2} \dots \\ &= \prod_i \sum_{n_i} (ze^{-\beta\epsilon_i})^{n_i} \end{aligned}$$

Ahora, dependiendo de si tenemos fermiones o bosones la cuenta sigue distinta. En el caso de fermiones tenemos que $n_i \in \{0, 1\}$ mientras que para los bosones tenemos que $n_i \in \mathbb{N}_0$. Entonces tenemos que

$$Z = \begin{cases} \prod_i (1 + ze^{-\beta\epsilon_i}) & \text{fermiones} \\ \prod_i \frac{1}{1 - ze^{-\beta\epsilon_i}} & \text{bosones} \end{cases}$$

(nota sobre la fugacidad³) donde para los bosones usamos la “fórmula de Gauss”, que no sé cuál es pero se usó.

Usando ahora que, para un gas ideal,

$$q = \ln Z = \frac{PV}{k_B T}$$

entonces tenemos que

$$\frac{PV}{k_B T} = \begin{cases} \sum_i \ln(1 + ze^{-\beta\epsilon_i}) & \text{Fermiones} \\ - \sum_i \ln(1 - ze^{-\beta\epsilon_i}) & \text{Bosones} \end{cases}$$

es la ecuación de estado del gas ideal. Lo anterior se puede compactar de la siguiente forma

$$\boxed{\frac{PV}{k_B T} = a \sum_i \ln(1 + aze^{-\beta\epsilon_i}) \quad a \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} 1 & \text{fermiones} \\ -1 & \text{bosones} \end{cases}} \rightarrow \text{Ec. de estado}$$

(nota sobre fugacidad⁴).

El factor de ocupación (o algo así dijo, creo) es

$$\begin{aligned} \bar{N} &= z \frac{\partial q}{\partial z} \\ &= \sum_i \frac{ze^{-\beta\epsilon_i}}{1 + aze^{-\beta\epsilon_i}} \\ &= \sum_i \frac{1}{\frac{e^{\beta\epsilon_i}}{z} + a} \end{aligned}$$

³Como la función de partición debe ser positiva, entonces $Z = \begin{cases} \prod_i (1 + ze^{-\beta\epsilon_i}) & \text{fermiones} \\ \prod_i \frac{1}{1 - ze^{-\beta\epsilon_i}} & \text{bosones} \end{cases}$ ahí requerimos que la fugacidad para los bosones

tiene que ser menor que un cierto valor para que no quede negativa.

⁴Aquí también se observa que es necesario que la fugacidad sea menor a un determinado valor para que esto no diverja. Lo mismo que ocurría en la nota al pie anterior en la función de partición.

y

$$\begin{aligned}
 U &= -\frac{\partial q}{\partial \beta} \\
 &= \sum_i \frac{\epsilon_i}{\frac{e^{\beta \epsilon_i}}{z} + a}
 \end{aligned}$$

y además no sé qué no entiendo nada bajón

$$\begin{aligned}
 \langle n_i \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_i\}} z^N e^{-\beta \sum \epsilon_i n_i} \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \underbrace{\ln Z}_q \\
 &= \frac{1}{\frac{e^{\beta \epsilon_i}}{z} + a}
 \end{aligned}$$

Ahora creo que está haciendo un cambio de variables, en lugar de hacerlo en función del nivel i -ésimo lo escribe en función de la energía, que es

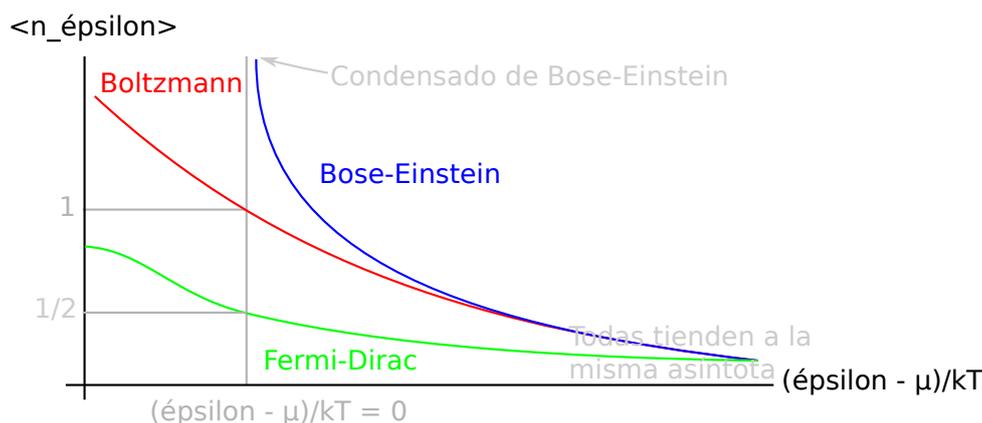
$$\begin{aligned}
 \langle n_\epsilon \rangle &= \frac{1}{\frac{e^{\beta \epsilon}}{z} + a} \\
 &= \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} + a} \quad a \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} 1 & \text{fermiones} \\ 0 & \text{bosones} \end{cases}
 \end{aligned}$$

Observamos que para energías grandes nos queda

$$\langle n_\epsilon \rangle \xrightarrow{\text{energías grandes}} e^{-\frac{(\epsilon - \mu)}{k_B T}} \checkmark \rightarrow \text{Estadística clásica del gas ideal}$$

es decir que recuperamos la estadística de Boltzmann.

Por otro lado vemos que para los bosones, cuando $a = -1$, tenemos que cuando $\frac{\epsilon - \mu}{k_B T} \rightarrow 0$ se obtiene $\langle n_\epsilon \rangle \rightarrow \infty$. Es decir que tenemos lo siguiente:



Ahora es una clase nueva como dos semanas después, porque se juntó el parcial más las consultas más bla bla bla. En el gráfico anterior observamos que si no hay nada que lo prohíba (lo vamos a ver en algunas clases) si elegimos $\mu = \epsilon$ entonces todas las partículas, infinitas, pueden estar en el mismo nivel de energía, el más bajo. Eso es lo que se llama un condensado de Bose-Einstein (superconductor, superfluido, etc).

12. Estadística de Fermi-Dirac

Vamos a arrancar con la ecuación de estado de un gas ideal. Nosotros tenemos (de lo anterior) que

$$\frac{PV}{k_B T} = a \sum \ln(1 + aze^{-\beta \epsilon_i})$$

Para encontrar una ecuación de estado en la que $\frac{PV}{k_B T} = f(N)$ donde N es el número de partículas lo que vamos a hacer es tratar de despejar no sé qué de $\langle n_\epsilon \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} + a}$ y meterlo en lo anterior, o algo así. Mandó lo siguiente

$$\frac{PV}{k_B T} = \sum_i \ln \left(1 + z e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \right)$$

Pensemos en una partícula en un pozo infinito. Si el tamaño del pozo es comparable con la longitud de onda de la partícula entonces la energía estará claramente cuantizada. Ahora, si la caja es muy grande en comparación con la longitud de onda de la partícula (como es el caso para un gas en una botella) entonces podemos considerar que los niveles de energía forman aproximadamente un continuo. Entonces la sumatoria anterior la podemos pensar como una integral sobre el espacio de fases:

$$\sum_{\forall \text{ niveles de energía}} \approx \frac{V}{h^3} \int d^3 p \rightarrow \text{Cuando } V \rightarrow \infty$$

donde no hemos considerado el factor $\frac{1}{N!}$ de partículas indistinguibles por el hecho de que ya lo consideramos en algún momento anterior cuando comenzamos con estadística cuántica.

Entonces la ecuación de estado es

$$\frac{PV}{k_B T} = \frac{V}{h^3} \int d^3 p \ln \left(1 + z e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)$$

y mandó (?)

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{4\pi}{h^3} \int d^3 p \ln \left(1 + z e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)$$

Haciendo lo mismo con no sé qué (o algo así) obtuvo

$$\frac{1}{v} = \frac{N}{V} = \frac{4\pi}{h^3} \int d^3 p \frac{1}{z^{-1} \exp\left(\beta \frac{p^2}{2m}\right) + 1}$$

Entonces queremos resolver lo siguiente

$$\begin{cases} \frac{P}{k_B T} = \frac{4\pi}{h^3} \int d^3 p \ln \left(1 + z e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right) \\ \frac{N}{V} = \frac{4\pi}{h^3} \int d^3 p \frac{1}{z^{-1} \exp\left(\beta \frac{p^2}{2m}\right) + 1} \end{cases}$$

Ahora vamos a hacer un cambio de variables y vamos a definir lo siguiente

$$\begin{aligned} f_{5/2}(z) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln \left(1 + z e^{-x^2} \right) \\ \text{Magic} \rightarrow &= \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell-1} z^\ell}{\ell^{5/2}} \end{aligned}$$

que es la “función de Fermi-Dirac cinco medios”. Haciendo un cambio de variables astuto entonces la vamos a usar para resolver lo anterior.

Vamos a definir también la

$$\begin{aligned} f_{3/2}(z) &= z \frac{\partial f_{5/2}}{\partial z} \\ &= \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell-1} z^\ell}{\ell^{3/2}} \end{aligned}$$

Entonces todo el choclo que queremos resolver lo podemos escribir de forma sencilla así:

$$\begin{cases} \frac{P}{k_B T} = \frac{4\pi}{h^3} \int d^3 p \ln \left(1 + z e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right) \\ \frac{N}{V} = \frac{4\pi}{h^3} \int d^3 p \frac{1}{z^{-1} \exp\left(\beta \frac{p^2}{2m}\right) + 1} \end{cases} = \begin{cases} \frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \\ \frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \end{cases}$$

donde $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$ es la longitud de onda térmica⁵.

Antes de seguir vamos a introducir el espín. Las partículas con diferentes espines no interactúan. Entonces es como duplicar todo. La degeneración en función del espín de las partículas es g (el número después lo veremos). Entonces vamos a agregarla así:

$$\begin{cases} \frac{P}{k_B T} = \frac{g}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \\ \frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \end{cases}$$

Ahora no sé qué está anotando con exactitud, pero creo que es la función esa especial en el caso genérico que sale de tabla

$$\begin{cases} f_\nu(z) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell-1} z^\ell}{\ell^\nu} \\ z \frac{\partial f_\nu}{\partial z} = f_{\nu-1}(z) \end{cases}$$

Ahora calculamos la energía del gas (creo) haciendo lo siguiente

$$\begin{aligned} U &= - \left. \frac{\partial q}{\partial \beta} \right|_{z, V} \\ &\vdots \\ &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(g \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \right) \\ \lambda \text{ es lo único que es } \lambda = \lambda(T) \rightarrow &= \dots \\ &= \frac{3}{2} k_B T \frac{gV}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \\ \frac{gV}{\lambda^3} = \frac{1}{N f_{3/2}(z)} \rightarrow &= \frac{3}{2} N k_B T \frac{f_{5/2}}{f_{3/2}} \\ &= \frac{3}{2} PV \checkmark \end{aligned}$$

observamos que obtuvimos lo mismo que para un gas ideal clásico, después dependerá de cómo depende $P = P(V)$.

Para lo que sigue vamos a numerar lo siguiente y hacer referencias (tenía que borrar el pizarrón)

$$\begin{cases} \frac{P}{k_B T} = \frac{g}{\lambda^3} f_{5/2}(z) & (1) \\ \frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda^3} f_{3/2}(z) & (2) \\ \frac{3}{2} PV = U & (3) \end{cases}$$

Ahora calculamos el C_V que es

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \dots = \left[\frac{15}{4} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{5/2}(z)} \right] N k_B$$

que es distinto al del gas ideal que era $C_V = \frac{3}{2} N k_B$ o algo así, deberíamos recuperarlo en algún límite.

Todo esto es para encontrar las ecuaciones de estado para este gas de fermiones, aún seguimos buscando eso.

⁵Esto tiene que ver con la longitud de onda de De Broglie al parecer...

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{De Broglie}} &= \frac{h}{p} \\ \text{Partícula libre } \rightarrow &= \frac{h}{\sqrt{2mE}} \\ \text{Gas ideal } E = \frac{3}{2} k_B T \rightarrow &= \dots \\ &= 2\pi \sqrt{\frac{\hbar^2}{3mk_B T}} \end{aligned}$$

por lo tanto $\lambda_{\text{térmica}} \approx \lambda_{\text{De Broglie}}$.

12.1. Gas no degenerado

En el caso de un gas degenerado esperamos que el mismo se comporte como un gas ideal para temperaturas muy altas, densidades muy bajas (para que los fermiones no interactúen mediante el ppio de exclusión). En términos de los parámetros microscópicos vamos a precisar que

$$\frac{\lambda^3}{v} \ll 1$$

donde $v = \frac{V}{N}$ es el volumen específico, lo cual nos impone que las partículas van a estar muy separadas (o sea densidad muy baja). Bajo todas las condiciones anteriores deberíamos obtener el límite clásico.

Para pedir $\lambda^3/v \ll 1$ vamos a usar la expresión (2) (ver más arriba) y entonces

$$\frac{\lambda^3}{v} = g f_{3/2}(z) \ll 1$$

g es la degeneración de espín y tendrá algún valor (uno, dos, cuatro, etc), o sea que $g \geq 1$. Entonces lo que tiene que ser chico es $f_{3/2}$. Entonces

$$f_{3/2}(z) \ll 1$$

A partir de la definición de $f_{3/2}$ tenemos que

$$f_{3/2}(z) = z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} - \dots$$

La única forma de que eso sea chico es que

$$z \ll 1 \rightarrow \text{Para gas de Fermi-Dirac no degenerado}$$

Este resultado está bueno porque nos salva de depender de los parámetros del sistema para saber si está o no degenerado. Simplemente sabiendo que z es muy chica ya está \checkmark .

Entonces

$$\frac{\lambda^3}{vg} = z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots$$

y podemos invertir lo anterior de la siguiente forma

$$z \approx \frac{\lambda^3}{vg} + \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\lambda^3}{vg} \right)^2 + \dots \quad \text{Sólo para } z \ll 1$$

donde reemplazamos z^2, z^3, \dots por el término de orden cero, o algo así... Es una cosa media rara así en el aire. Lo anterior lo podemos escribir como

$$z \approx \frac{\lambda^3}{vg} \left(1 + \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\lambda^3}{vg} + \dots \right)$$

Ahora igualamos lo anterior con no sé qué, o lo reemplazamos en no sé dónde. Mandó que de (1) (ver más arriba) tenemos

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{g}{\lambda^3} \left(z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots \right)$$

y donde dice z vamos a poner la expansión anterior. Entonces obtenemos

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{v} \left[1 + \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\lambda^3}{vg} + \dots - \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{gv} (1 + \dots)^2 + \dots \right]$$

por lo que

$$\begin{aligned} \frac{PV}{Nk_B T} &= 1 + a \frac{\lambda^3}{gv} + \dots \\ &= \sum (-1)^{\ell-1} a_\ell \left(\frac{\lambda^3}{gv} \right)^{\ell-1} \end{aligned}$$

Esto tiene que ver con Van der Waals. El original es una expresión empírica al parecer, y no es más que un caso particular de la expansión del virial. Esto es poner correcciones en la ecuación de estados teniendo en cuenta las interacciones de las partículas.

Observamos que si $\lambda^3/gv \ll 1$ entonces $PV = Nk_B T$ nos queda el gas ideal \checkmark .

12.2. Caso completamente degenerado (enanas blancas)

Para este caso vamos a necesitar temperaturas bajas, densidades altas. Esto es equivalente a pedir que

$$\frac{\lambda^3}{v} \gg 1$$

En este caso estamos diciendo que la longitud de onda térmica de las partículas es comparable con todo el “envase”. En el caso de la enana blanca tenemos que la longitud de onda térmica puede ser del tamaño de toda la estrella. Las funciones de onda están todas solapadas en el espacio.

Como $\frac{\lambda^3}{v} \gg 1$ entonces $z \gg 1$ (la fugacidad). Lo que habría que hacer (que no lo vamos a hacer porque es un cuenterío inmenso) es tomar esto $\begin{cases} \frac{P}{k_B T} = \frac{g}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \\ \frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \end{cases}$ y expandirlo en términos de $\frac{1}{\log z}$ o algo así (está en el apéndice del Pathria). Entonces tenemos que las expansiones son

$$f_{3/2}(z) = \frac{4(\ln z)^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} + \dots \right] \rightarrow \text{Sommerfeld}$$

que no es más que un cambio de variables muy tedioso, o algo así. Entonces de (2) tenemos que

$$\frac{\lambda^3}{gv} = \frac{4(\ln z)^{3/2}}{3\sqrt{\pi}}$$

por lo tanto (despejando y reemplazando $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$)

$$\begin{aligned} \ln z &= \left(\frac{3}{4}\right)^{2/3} \pi^{1/3} \frac{2\pi\hbar^2\beta}{(gv)^{2/3} m} \\ &= \beta\epsilon_F \end{aligned}$$

donde

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{gv}\right)^{2/3}$$

es la energía de Fermi. Entonces podemos despejar

$$\epsilon_F = k_B T \ln z \quad (4)$$

o bien

$$z = e^{\beta\epsilon_F} \rightarrow \text{Fugacidad cuando } T \rightarrow 0$$

De lo anterior al parecer sacamos que ϵ_F es el potencial químico del sistema cuando la temperatura es cero. No es la única interpretación para ϵ_F , existen otras que las iremos viendo después.

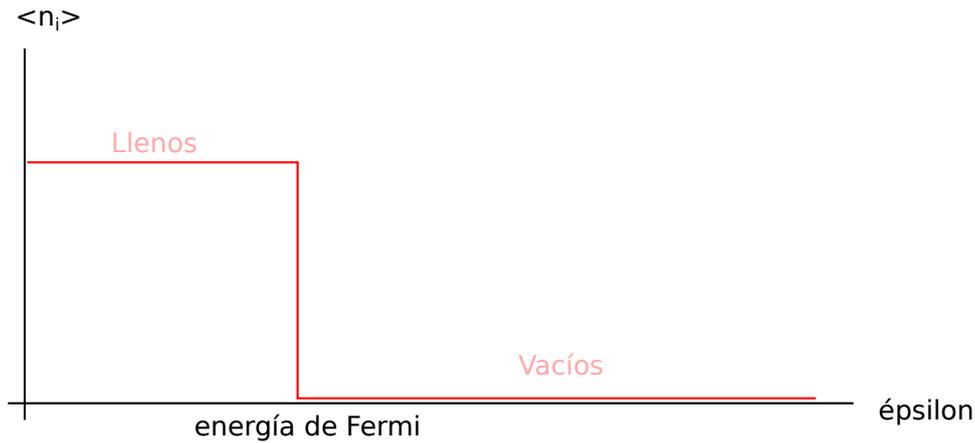
Veamos ahora la ocupación media de cada nivel, es decir cuántas partículas tenemos en cada nivel. Esto es

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \epsilon_F)} + 1}$$

donde es la misma expresión que teníamos antes sólo que como estamos a $T = 0$ reemplazamos μ por ϵ_F . Como estamos a $T = 0$ entonces $\beta \rightarrow +\infty$ por lo tanto

$$\langle n_i \rangle \xrightarrow{\beta \rightarrow +\infty} \begin{cases} 0 & \text{Si } \epsilon_i > \epsilon_F \\ 1 \text{ o } g & \text{Si } \epsilon_i < \epsilon_F \end{cases}$$

Por lo tanto observamos que “el número medio de partículas del nivel i es, para $T \rightarrow 0$, vacío si $\epsilon_i > \epsilon_F$ y lleno si $\epsilon_i < \epsilon_F$ ”, es decir:



Se puede definir un impulso de Fermi y una temperatura de Fermi según

$$\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} \quad \epsilon_F = k_B T_F$$

Una consecuencia muy importante de esto es que un gas de fermiones va a ejercer presión inclusive para temperatura cero ya que como sólo una única partícula (o g partículas) puede estar en el nivel fundamental, entonces todas las demás tendrán $p > 0$ por lo tanto ejercerán presión.

Todo lo anterior parece que es a orden cero. Si consideramos un orden más, entonces tenemos que hacer toda la magia esa de invertir la expansión haciendo esa cosa rara que hicimos hace un rato. Ahora tenemos que

$$\frac{\lambda^3}{g\nu} = \frac{4 (\ln z)^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} \right]$$

Usando (4) entonces lo anterior lo podemos invertir (haciendo un poco de magia también) como

$$k_B T \ln z = \frac{\epsilon_F}{\left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} \right]^{2/3}}$$

$$\text{Taylor} \rightarrow \approx \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right) + \dots \right]$$

Ahora usamos lo siguiente

$$f_{5/2}(z) = \frac{8}{15\pi^{1/2}} (\ln z)^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} + \dots \right] \rightarrow \text{Sommerfeld para } f_{5/2}$$

Ahora de (3) usamos

$$U = \frac{3}{5} N k_B T \ln z \left[1 + \frac{\pi^2}{2} (\ln z)^{-2} + \dots \right]$$

$$\text{Usamos no sé qué} \rightarrow = \boxed{\frac{3}{5} N \epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] = U}$$

Lo anterior ya es la energía para un gas de Fermi muy degenerado. De ahí se deduce que el calor específico es

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{N k_B^2 T}{\epsilon_F} \rightarrow \text{Gas de fermiones a } T \rightarrow 0$$

Este calor específico satisface el problema que había el siglo pasado de que tiene que tender a cero para que la entropía sea cero y no diverja ♡.

Ahora podemos calcular la presión para este gas

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$$

$$= \boxed{\frac{2}{5} \frac{N}{V} \epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] = P}$$

que es la ecuación de estado para un gas de Fermi a bajas temperaturas. Observamos que

$$P \xrightarrow{T \rightarrow 0} \frac{2}{5} \frac{N}{V} \epsilon_F \neq 0$$

como habíamos mencionado antes.

La entropía es

$$S = \frac{\pi}{2} \frac{N k_B^2 T}{\epsilon_F} + \dots \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \checkmark$$

Observamos que si bien las partículas no estarán todas en el estado fundamental la entropía sí tiende a cero. Esto es porque a la entropía le interesa el “estado fundamental del gas”, no el de las partículas.

12.3. Paramagnetismo de Pauli

Vamos a suponer un gas de fermiones de muchas partículas (no nos interesa cuántas partículas) en el gran canónico. Por ello no nos preocupará N . Por ejemplo un gas de electrones libres dentro de un conductor.

El paramagnetismo es el fenómeno que hace que el campo magnético aumente adentro de un material. El hamiltoniano de electromagnetismo es

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$$

donde \mathbf{A} es el potencial vector y $\boldsymbol{\mu}$ el momento magnético dipolar. El término $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$ es el que da origen al paramagnetismo ya que hace que los momentos magnéticos $\boldsymbol{\mu}$ traten de orientarse igual que \mathbf{H} . El término cinético, $\frac{q}{c} \mathbf{A}$, es el que da origen al diamagnetismo. Por lo tanto todos los materiales tienen una componente paramagnética y diamagnética. Lo más común es que gane la diamagnética y por eso son más comunes los materiales diamagnéticos.

Por otro lado también observamos que se puede analizar el diamagnetismo y el paramagnetismo por separado ya que

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{diamagnetismo}} + \mathcal{H}_{\text{paramagnetismo}}$$

por lo tanto como no están acoplados los podemos considerar por separado.

Vamos a analizar

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$$

En alguna clase previa vimos que la susceptibilidad magnética era

$$\chi_{\text{clásica}} = \frac{N \mu^2}{k_B T}$$

pero tiene el problema de que $\chi_{\text{clásica}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \infty$ lo cual no coincide con la experimentación. Para ver bien qué pasa es que vamos a aplicar estadística cuántica.

Supongamos que tenemos partículas con espín $1/2$. Entonces, la energía de cada partícula podrá ser

$$E_{\pm} = \frac{p^2}{2m} \mp \mu H$$

Obsérvese la relación entre los signos \pm y \mp .

Si la temperatura es cero entonces los niveles que están llenos son todos hasta la energía de Fermi ϵ_F . Entonces se satisface (para el último nivel)

$$\epsilon_F = \underbrace{\frac{p_{\text{de las partículas del último nivel}}^2}{2m}}_{E_{\text{cinética más grande}}} \mp \mu H$$

o bien

$$E_{\text{cinética}} = \epsilon_F \pm \mu H$$

(nota⁶). Es decir que la energía cinética de las partículas va entre cero y el valor anterior.

Vamos a aplicar ahora estadística de Fermi-Dirac. Nosotros teníamos que

$$\frac{N_{\pm}}{V} = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^{\infty} p^2 dp \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_{\pm}} + 1}$$

donde N_{\pm} es $+$ para las partículas con $+\mu$ y $-$ para las partículas con $-\mu$ (nota⁷), y a cada una le corresponde una energía ϵ_{\pm} distinta dada por $E_{\text{cinética}} = \epsilon_F \pm \mu H$. Como estamos a temperatura cero entonces $\beta \rightarrow +\infty$ y queda la distribución cuadrada como la siguiente:

⁶Lo anterior es lo que escribió en el pizarrón, que creo que es la “energía cinética más grande”. Lo correcto creo que sería poner $E_{\text{cinética}}$ de cualquier partícula $\leq \epsilon_F \pm \mu H$.

⁷O sea, N_+ es el número de partículas con espín $+$ y N_- el número de partículas con espín $-$.



Entonces

$$\frac{1}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} + 1} = \begin{cases} 1 & \text{Si } \epsilon < \epsilon_F \\ 0 & \text{En otro caso} \end{cases}$$

por lo que la integral resulta

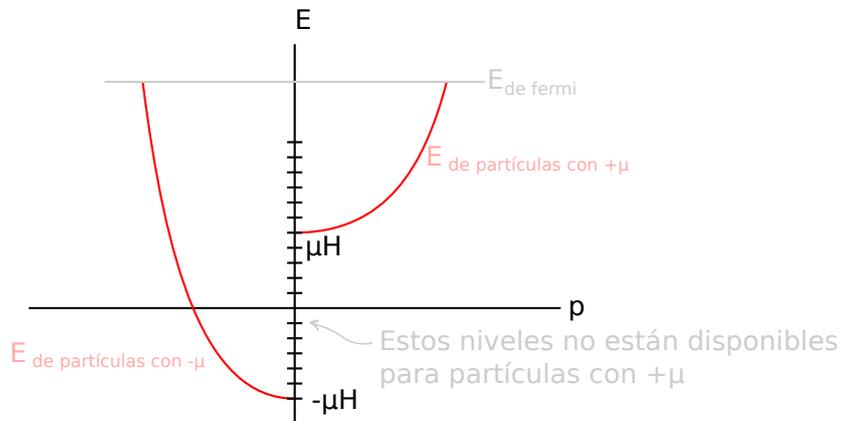
$$\begin{aligned} \frac{N_{\pm}}{V} &= \frac{4\pi}{h^3} \frac{p_{\text{máximo}}^3}{3} \leftarrow p_{\text{máximo}} \pm \text{ es el que corresponde a } E_{\text{cinética}} = \epsilon_F \pm \mu H \\ &= \frac{4\pi}{3h^3} (2mE_{\text{cinética máxima}})^{3/2} \end{aligned}$$

Ahora reemplazó por $E_{\text{cinética}} = \epsilon_F \pm \mu H$ y entonces

$$N_{\pm} = \frac{4\pi V}{3h^3} (\epsilon_F \pm \mu H)^{3/2}$$

No estoy entendiendo mucho pero tenemos lo siguiente:

El eje p es positivo hacia ambos lados. Se dibujó así sólo para que no se pisen los gráficos.



La magnetización de la muestra es

$$\begin{aligned} M &= \mu(N_+ - N_-) \\ &= \frac{4\pi\mu V}{3h^3} (2m)^{3/2} [(\epsilon_F + \mu H)^{3/2} - (\epsilon_F - \mu H)^{3/2}] \end{aligned}$$

Para calcular la susceptibilidad magnética la cuenta es (parece que se ve en teo 1, o quizá lo vimos en F3, no recuerdo)

$$M = M_0 + \underbrace{\frac{\partial M}{\partial H}}_{\chi} \Big|_{B=0} H + \dots$$

La otra definición de susceptibilidad (no sé de dónde sale) que debería dar lo mismo es

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{1}{V} \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} \\ \text{Hacemos L'Hopital} \rightarrow &= \frac{4\pi\mu^2}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{1/2} \end{aligned}$$

Recordamos ahora que la energía de Fermi es $\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{gV} \right)^{2/3}$ por lo que la susceptibilidad termina quedando (se reemplazó que $g = 2s + 1$ vale 2 para espín $1/2$)

$$\chi(T = 0 \text{ K}) = \frac{3}{2} \frac{N\mu^2}{\epsilon_F}$$

Vemos que este resultado es distinto al clásico, ya que el clásico tendía a infinito mientras que el cuántico tiene un valor bien definido. Esto se debe al principio de exclusión de Pauli que no permite que todas las partículas del material estén en el mismo nivel de energía y con él momento magnético apuntando en la misma dirección (es lo del gráfico anterior).

12.4. Diamagnetismo de Landau

Vamos a suponer un gas de partículas sometidas a un campo magnético externo. Suponemos que las partículas no tienen momento magnético (o que lo hemos analizado por separado como hicimos en la sección anterior). Vamos a considerar el hamiltoniano de cada partícula que es

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2$$

Si consideramos un campo magnético $\mathbf{B} = B\hat{z}$ entonces tenemos que $\mathbf{A} = \frac{B}{2} (x\hat{x} - y\hat{y})$ ya que si le calculamos el rotor nos da el \mathbf{B} ✓. Entonces el hamiltoniano nos queda

$$\mathcal{H} = \frac{p_z^2}{2m} + \frac{1}{2m} \left[\left(p_x - \frac{qB}{2c} y \right)^2 + \left(p_y + \frac{qB}{2c} x \right)^2 \right]$$

El primer término $\frac{p_z^2}{2m}$ es el de una partícula libre en z . Esto está bien, a lo largo del eje z no hacen nada por que $\mathbf{B} = B\hat{z}$.

Los otro términos $\frac{1}{2m} \left[\left(p_x - \frac{qB}{2c} y \right)^2 + \left(p_y + \frac{qB}{2c} x \right)^2 \right]$ son los de un oscilador armónico clásico (no lo veo, pero parece que es obvio). Parece que si se le aplica Hamilton-Jacobi a ese término se obtienen las ecuaciones $\begin{cases} \dot{x} = \frac{qB}{2cm} y \\ \dot{y} = -\frac{qB}{2cm} x \end{cases}$ que es un sistema acoplado pero que si lo despejamos nos da un único oscilador armónico clásico.

Los niveles de energía del hamiltoniano son entonces

$$E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar\omega \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \quad \ell \in \mathbb{N}_0$$

con $\omega = \frac{qB}{mc}$ donde la primera parte creo que tiene que ver con la energía cinética de la partícula libre y lo segundo es el oscilador cuántico. Ahora viene la degeneración que no es nada trivial y es difícil.

Algo que vimos la clase pasada que ahora no recuerdo qué es es lo siguiente:

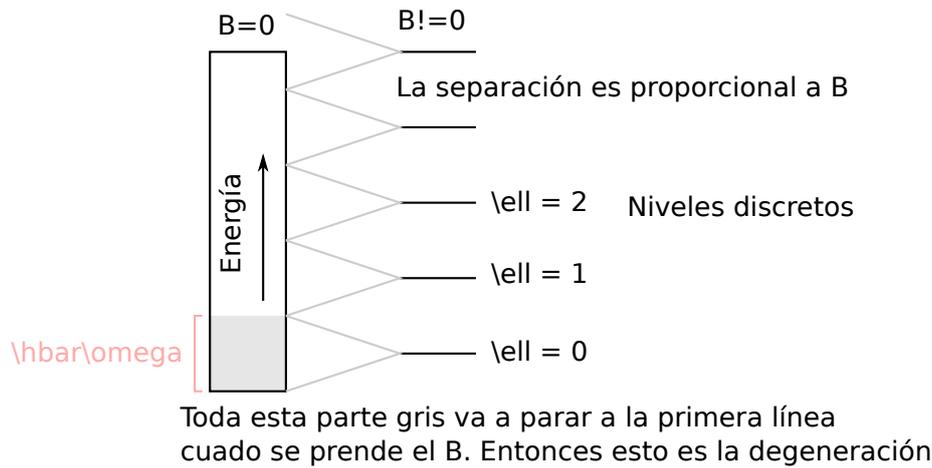
$$\begin{aligned} q &= \ln Z \\ &= \sum_i \ln(1 + ze^{-\beta\epsilon_i}) \end{aligned}$$

OJO QUE ESA q NO ES LA CARGA; NO SÉ QUÉ ES. Ahora tenemos que ser cuidadosos porque en z tenemos una cosa continua (porque la partícula está libre) y en x e y no. Entonces tenemos que ser cuidadosos cuando hacemos el pasaje a la integral, o algo así. Mandó lo siguiente

$$\sum_{p_z} \rightarrow \frac{L}{h} \int dp_z$$

donde L se obtiene de hacer la integral sobre todo el volumen de z , creo.

Para las otras dimensiones, x e y , hay que ser cuidadosos con la degeneración. Si $\mathbf{B} = 0$ entonces tenemos partículas libres. A medida que pendemos el campo los niveles se discretizan y la separación entre cada nivel está dada por $\hbar\omega \propto B$ por lo tanto la degeneración sale como en el siguiente dibujo



Entonces (esto está siendo medio inentendible ya)

$$\sum_{p_x, p_y} 1 \rightarrow \frac{L^2}{h^2} \int dp_x dp_y$$

$$\text{Paso a polares} \rightarrow = \frac{L^2}{h^2} 2\pi \int p_{\perp} dp_{\perp}$$

$$= \frac{L^2}{h^2} \pi p_{\perp} \Big|_{\ell}^{\ell+1}$$

donde $p_{\perp}^2 = p_x^2 + p_y^2$. La flecha $\sum_{p_x, p_y} \rightarrow \int \dots$ significa “tiende a cuando el volumen tiende a infinito”. Además $p_{\perp} \Big|_{\ell}^{\ell+1}$ significa “evaluar eso en el p correspondiente al nivel ℓ y el nivel $\ell + 1$ ”. Si multiplicamos y dividimos por $2m$ entonces nos aparece la energía

$$\frac{L^2}{h^2} \pi p_{\perp} \Big|_{\ell}^{\ell+1} = \frac{\pi L^2}{h^2} 2m \frac{q\hbar B}{mc} \left(\ell + 1 + \frac{1}{2} - \ell - \frac{1}{2} \right) \leftarrow ?$$

$$= L^2 \frac{qB}{hc} = g \rightarrow \text{Degeneración}$$

No me gusta cómo está explicando esto. Es muy confuso y como que ni sé bien qué está pasando. Ahora terminamos la cuenta de

$$q = \ln Z$$

$$\text{degeneración} = \frac{L^2 qB}{hc} = \frac{L}{h} \int_{\mathbb{R}} dp_z \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{L^2 qB}{hc} \right) \ln \left(1 + z \exp \left(-\beta \left(\frac{p_z^2}{2m} + \hbar\omega \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \right) \right) \right)$$

$$= \frac{\overbrace{L^3}^V}{hc} qB \int dp_z \sum_{\ell} \ln \left(1 + z \exp \left(-\beta \left[\frac{p_z}{2m} + \hbar\omega \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \right] \right) \right)$$

Para resolver eso vamos a usar la fórmula de Euler-Maclaurin (mate cuatro o cálculo numérico)

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} f \left(\ell + \frac{1}{2} \right) = \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{24} f'(0)$$

y entonces se obtiene (?)

$$q = \frac{V}{h^3} \frac{qB}{hc} \left[\int_{\mathbb{R}} dp_z \int dx \ln \left[1 + z \exp \left(-\beta \left(\frac{p_z^2}{2m} + \hbar\omega x \right) \right) \right] - \frac{\beta \hbar\omega}{24} \int_{\mathbb{R}} dp_z \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \frac{p_z^2}{2m} + 1}} \right]$$

Ahora vamos a hacer dos cambios de variables que son

$$\begin{cases} x' = Bx \\ dx' = B dx \end{cases} \quad \begin{cases} y = \beta \frac{p_z^2}{2m} \\ dy = y^{1/2} \sqrt{\frac{2\beta}{m}} dp_z \end{cases}$$

Entonces, al hacer los cambios de variables lo anterior se convierte en

$$q = \frac{V}{h^2} \frac{qB}{c} \left\{ \frac{1}{B} \int_{\mathbb{R}} dp_z \int dx' \ln \left[1 + z e^{-\beta \left(\frac{p_z^2}{2m} + \frac{\hbar q}{mc} x' \right)} \right] - \frac{\beta \hbar \omega}{12} \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \int_0^\infty \frac{y^{-1/2} dy}{z^{-1} e^y + 1} \right\}$$

$$= q_1 + q_2$$

Ahora como q_1 no depende de z entonces no contribuye a la susceptibilidad (o algo así) entonces no nos interesa. El q_2 sí nos interesa. Es

$$q_2 = -\frac{(\mu_B B)^2}{6h^3} \beta^{1/2} \pi V (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{y^{-1/2} dy}{z^{-1} e^y + 1}$$

$$= -\frac{(\mu_B B)^2}{6h^3} \beta^{1/2} (2\pi m)^{3/2} V f_{1/2}(z)$$

donde $\mu_B = \frac{q\hbar}{2mc}$. Ahora no sé por qué pero usamos algo de que q era no sé qué cosas y mandó

$$q = \frac{S}{k_B} + \mu\beta\bar{N} - \beta U$$

por lo tanto

$$\chi = \frac{1}{\beta B} \left. \frac{\partial q}{\partial B} \right|_{V,T,z}$$

por lo tanto

$$\chi_{\text{diamagnético}} = -\frac{(2\pi m)^{3/2} \mu_B^2 V}{3h^2 \beta^{1/2}} f_{1/2}(z)$$

Efectivamente obtuvimos que el $\chi < 0$ por lo tanto la sustancia es diamagnética. Además vemos que $\chi \propto \mu_B$ por lo tanto siempre suele ser muy chico y por eso el término paramagnético suele ganar al diamagnético.

Otra cosa importante es que el diamagnetismo es un efecto puramente cuántico. Esto puede verse en el hecho de que $\mu_B \propto \hbar$ por lo tanto si $\hbar \rightarrow 0$ entonces $\chi_{\text{diamagnético}} \xrightarrow{\hbar \rightarrow 0} 0$ (los h^2 que dividen se cancelan con unos h que están adentro de la $f_{1/2}$ aparentemente).

12.5. Conductividad en metales

Los electrones libres en un conductor se mueven en forma libre tal como un gas de fermiones. Tenemos que

$$\sigma = \frac{j_z}{E}$$

$$= \frac{q}{E} \int v_z f d^3p$$

donde lo único que sé qué es es E el campo eléctrico y f la distribución de Boltzmann. Parece que hacemos la aproximación del tiempo de relajación y tenemos que la solución de equilibrio es

$$f^{(0)} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} + 1}$$

por lo tanto en la ecuación de Boltzmann nos queda

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \vec{\nabla} f^{(0)} + \mathbf{F} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{v}} f^{(0)} = -\frac{f^{(1)}}{\tau}$$

por lo tanto

$$f^{(1)} = -\tau q E \frac{\partial f^{(0)}}{\partial p_z}$$

Ahora reemplazamos eso en σ y obtenemos

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{q}{E} \int p_z \left(f^{(0)} + f^{(1)} \right) d^3p \\ &= -\tau q E \frac{q}{mE} \int p_z \frac{\partial f^{(0)}}{\partial p_z} d^3p \\ &\vdots \quad \text{Integrar por partes...} \\ &= \frac{\tau q^2}{m} \int f^{(0)} d^3p \\ &= \frac{nq^2\tau}{m}\end{aligned}$$

donde el término que se cancela en el primer renglón es por que p_z es impar y $f^{(0)}$ es par. Entonces

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m}$$

Observamos que la cuenta es prácticamente la misma que para el caso clásico. Lo que cambia es respecto a τ . No estoy entendiendo nada, pero está diciendo algo de que el τ tiene que ver con la velocidad más probable que es cero y no sé qué problema trae eso. Parece que se define el tiempo medio entre colisiones usando la velocidad de las partículas que tienen la energía de Fermi.

13. Estadística de Bose-Einstein

En un momento hace algunas clases atrás encontramos que la ecuación de estado para bosones era

$$\frac{PV}{k_B T} = - \sum_i \ln(1 - ze^{-\beta\epsilon_i})$$

en el gran canónico (creo). Haciendo no sé qué⁸ se obtiene

$$\frac{PV}{k_B T} = - \ln(1 - z) - \frac{4\pi V}{h^3} \int dp p^2 \ln\left(1 - ze^{-\beta\frac{p^2}{2m}}\right)$$

En lo anterior separamos los modos con $p = 0$ antes de pasar al continuo ya que son singulares y de otro modo no los hubiéramos contado, ya que se escapan de la integral.

Haciendo lo mismo con el volumen específico (tal como lo hicimos con Fermiones) obtenemos

$$\begin{aligned}\frac{1}{v} = \frac{N}{V} &= \frac{1}{V} \sum \frac{1}{z^{-1}e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} - 1} \\ &= \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{4\pi}{h^3} \int \frac{p^2 dp}{z^{-1}e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} - 1}\end{aligned}$$

Una vez superados los pasos anteriores parece que la estadística de Bose-Einstein sigue igual que la estadística de Fermi-Dirac. Queremos despejar z en función del volumen específico o z en función de $\frac{PV}{k_B T}$ y reemplazarlo en la otra, para así obtener la ecuación de estado. Como esto no es sencillo entonces vamos a hacer varios trucos mágicos como hicimos en el otro caso (Fermi-Dirac).

Vamos a hacerlo rápido. Vamos a escribir

$$\begin{cases} \frac{P}{k_B T} = -\frac{1}{V} \ln(1 - z) - \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \\ \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \end{cases}$$

donde $g_i(z)$ son funciones mágicas como las $f_i(z)$ en Fermi-Dirac. No sé bien por qué pero se deduce de alguna forma que

$$\frac{1}{V} = \frac{N_0}{V} \Rightarrow N_0 = \frac{z}{1-z}$$

⁸Parece que estamos haciendo algo que es igual que en Fermi-Dirac por lo que dije. Están hablando algo de pasar al límite continuo, pero no recuerdo bien qué vimos la clase pasada.

donde N_0 es el número de partículas en el estado fundamental.

Las funciones g son

$$\begin{aligned} g_{5/2}(z) &= -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - ze^{-x^2}) \\ &= \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^{\ell}}{\ell^{5/2}} \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} g_{3/2}(z) &= z \frac{\partial g_{5/2}(z)}{\partial z} \\ &= \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^{\ell}}{\ell^{3/2}} \end{aligned}$$

La diferencia ahora es que las g no convergen para todo valor de z ya que todos los términos son positivos. Esto requiere que $z \in (0, 1)$ (a diferencia que en Fermi-Dirac que convergen para todo z).

Ahora podemos calcular la energía según

$$\begin{aligned} U &= - \left. \frac{\partial q}{\partial \beta} \right|_{z, V} \\ &= \boxed{\frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) = U} \end{aligned}$$

donde q es algo relacionado con la función de partición, no sé. A continuación se puede usar el mismo truco que usamos para Fermi-Dirac que es escribir a $g_{5/2} =$ algo que se despeja de acá: $\frac{P}{k_B T} = -\frac{1}{V} \ln(1-z) - \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z)$ entonces se obtiene que cuando $\lambda^3 \ll V$ o algo así entonces $U = \frac{3}{2} PV$.

Altas temperaturas

Esperamos recuperar el gas ideal clásico. Como queremos temperaturas altas entonces $z \ll 1$ (no sé por qué). Al orden más bajo podemos aproximar

$$\begin{aligned} g_{5/2}(z) &\approx z \\ g_{3/2}(z) &\approx z \end{aligned}$$

Para el logaritmo también podemos desprestigiar términos. Entonces en $\left\{ \begin{array}{l} \frac{P}{k_B T} = -\frac{1}{V} \ln(1-z) - \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \\ \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \end{array} \right.$ se obtiene que

$PV = Nk_B T$ haciendo lo mismo que la clase pasada (la vez pasada lo hicimos en detalle, hoy no).

Si queremos mantener términos de orden superior para $g_{5/2}$ y $g_{3/2}$ entonces (haciendo lo mismo que la clase pasada) se obtiene

$$\frac{PV}{Nk_B T} = \sum_{\ell=1}^{\infty} a_{\ell} \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{\ell-1}$$

donde esa suma es la expansión del virial que tendrá otros términos a_{ℓ} distintos a Fermi-Dirac.

Observamos que a temperaturas altas no hay magia, todo lo que se obtiene es lo que ya sabíamos con la termodinámica clásica.

Antes de seguir con el límite de bajas temperaturas vamos a analizar dos casos importantes.

13.1. Gas de fotones

Es un montón de fotones dentro de una caja. El ejemplo típico es el cuerpo negro. Supongamos entonces la típica caja negra con un pequeñísimo agujero en un lado, llena de fotones en equilibrio térmico en el interior.

La energía de cada fotón es

$$E = \hbar\omega$$

donde

$$\omega = c|\mathbf{k}|$$

donde c es la velocidad de la luz y \mathbf{k} el vector de onda (electromagnetismo) entonces

$$E = cp$$

La energía de N fotones es

$$E = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \hbar \omega n_{\mathbf{k}, \sigma}$$

donde σ son las polarizaciones y \mathbf{k} los números de onda que hay.

Los fotones tienen una propiedad peculiar que es la siguiente: supongamos dos fotones de frecuencia ω . Ahora supongamos un único fotón con frecuencia 2ω . En ambos casos tenemos la misma energía. Entonces el costo de crear un fotón de frecuencia 2ω o dos fotones de frecuencia ω es el mismo. Esto hace que el vínculo sobre la energía E no imponga ninguna clase de vínculo sobre N . Entonces el potencial químico de los fotones es nulo

$$\mu_{\text{fotones}} = 0$$

El hecho de que $\mu = 0$ hace que el ensamble canónico y el gran canónico sean idénticos.

Vamos a escribir el ensamble canónico para el gas de fotones. La función de partición es

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{\{n_{\mathbf{k}, \sigma}\}} e^{-\beta E_i} \\ &= \sum_{\{n_{\mathbf{k}, \sigma}\}} \exp\left(-\beta \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \hbar \omega n_{\mathbf{k}, \sigma}\right) \\ &= \prod_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_n e^{-\beta \hbar \omega n} \\ &= \prod_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = Z_{\text{gran canónica}} \leftarrow \text{Con } z = 1 \end{aligned}$$

entonces

$$\begin{aligned} q &= \ln Z \\ &= -\sum_{\mathbf{k}, \sigma} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \\ \sigma \in \{\text{izquierda, derecha}\}, \text{creo...} \rightarrow &= -2 \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \\ \text{Esto no sé de dónde era} \rightarrow &= \frac{PV}{k_B T} \quad (1) \end{aligned}$$

Ahora calculamos la energía con

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial q}{\partial \beta} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{2\hbar \omega}{e^{-\beta \hbar \omega} - 1} \\ \langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{2}{e^{-\beta \hbar \omega} - 1} \rightarrow &= \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega \langle n_{\mathbf{k}} \rangle \quad (2) \end{aligned}$$

Los fotones no tienen condensado de Bose-Einstein porque no existen fotones con energía igual al potencial químico, es decir fotones con energía cero (recordar que $\mu_{\text{fotones}} = 0$). Esto hace que no exista condensado de fotones, a pesar de que algunos dicen que un láser lo es sólo para que les publiquen su artículo en la revista Nature.

Ahora vamos a hacer el límite de volumen muy grande, $V \rightarrow \infty$. La energía en este caso tiende a

$$\begin{aligned} U &\xrightarrow{V \rightarrow \infty} 2 \frac{4\pi V}{h^3} \int p^2 dp \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \\ &\vdots \\ p = \frac{\hbar \omega}{c} \rightarrow &= \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \end{aligned}$$

Si pasamos dividiendo el volumen entonces

$$\frac{U}{V} = \int_0^{\infty} d\omega u(\omega, T)$$

donde u es la densidad de energía (el espectro) que vale

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \rightarrow \text{Planck}$$

donde esa u es la que había encontrado Planck al principio de toda la cuántica. Esto es lo mismo que habíamos encontrado en F4 asumiendo los osciladores en las paredes del cuerpo negro, asumiendo que su frecuencia estaba cuantizada, sólo que ahora obtuvimos la u con un gas de fotones.

Integrando lo anterior sobre todas las frecuencias se obtiene la energía total

$$\frac{U}{V} = \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{15 (\hbar c)^3}$$

y el calor específico es

$$\frac{c_V}{V} = \frac{4\pi^2 k_B^4}{15 (\hbar c)^3} T^3$$

Ahora queremos la ecuación de estado. Para ello hacemos el límite en el continuo de la suma $\sum_{\mathbf{k}} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$, es decir

$$\begin{aligned} \frac{PV}{k_B T} &= -2 \frac{4\pi V}{h^3} \int p^2 dp \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \\ &= -2 \frac{4\pi V \hbar^3}{h^3 c^3} \int d\omega \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \\ &= -2 \frac{4\pi V \hbar^3}{h^3 c^3} \left[\underbrace{\omega^3 \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}_{\text{Es Planck!}} \Big|_0^\infty - \frac{\beta\hbar}{3} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right] \\ &= \frac{\beta U}{3} \end{aligned}$$

La ecuación de estado entonces es

$$PV = \frac{U}{3} \rightarrow \text{Gas de fotones}$$

Esto es la presión de radiación, donde U es la energía del campo electromagnético.

Si ahora queremos deducir la fórmula de Stephan-Boltzmann integramos la densidad de radiación que se emite por un agujerito en el techo de la caja, esto es

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{\pi/2} d\phi \int_0^{2\pi} d\theta \frac{U}{V} v_z \sin\theta \\ &\vdots \\ &= \sigma T^4 \end{aligned}$$

donde es la constante de Stephan-Boltzmann.

13.2. Gas de fonones

El gas de fonones permite resolver el problema del calor específico de un sólido a temperaturas muy bajas. Vamos a considerar un sólido como la típica red de masas unidas con resortes. Tenemos N partículas. Ojo, no dijimos N fonones!. Este sistema va a tener $3N$ modos de vibración. Cada modo de vibración es un fonón. Entonces tenemos $3N$ fonones.

Los fonones son pseudo-partículas. Los fonones son muy parecidos a los fotones. Parece que son iguales en todo salvo en que se mueven a una velocidad v_s (del sonido). Entonces su impulso será

$$p = \hbar k = \frac{\hbar\omega}{v_s}$$

Otra diferencia con los fotones es que la polarización es tres ya que las ondas pueden estar polarizadas en forma vertical, horizontal o longitudinal. La energía es entonces

$$U = \sum_{i=1}^{3N} \frac{3\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}$$

donde el $3 \hbar \omega$ es por la degeneración de polarización y además otra diferencia con los fotones es que la frecuencia ya no va hasta infinito sino que tiene como máximo un valor de $3N$ (recordar de Física 2).

Haciendo el límite al continuo se obtiene

$$U \rightarrow 3 \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\omega_{\text{máx}}} p^2 dp \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

Lo difícil de la sumatoria de antes y de la integral de ahora es el hecho de que los ω_i y el $\omega_{\text{máx}}$ dependen de la geometría de la red. No es lo mismo una red triangular que una cuadrada, etc. Esto hace que sea muy complicado.

La cuenta anterior sigue

$$U \rightarrow 3 \frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{\hbar}{v_s} \right)^3 \int_0^{\omega_{\text{máx}}} \omega^2 \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega$$

Ahora queremos estimar el $\omega_{\text{máx}}$ en forma razonable. Para ello lo comparamos con no sé qué cuenta de antes y llegamos a la conclusión de que en la cuenta anterior tenemos que $3 \frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{\hbar}{v_s} \right)^3 \omega^2 = g(\omega)$ es la degeneración media de cuántos fonones se pueden meter entre la frecuencia ω y $\omega + d\omega$. Esto implica que si se integran todos los posibles modos de vibración, i.e. $\int g(\omega) d\omega$, se tienen que recuperar los $3N$ modos. Esto es:

$$\int_0^{\omega_{\text{máx}}} g(\omega) d\omega \approx 3N$$

$$\int_0^{\omega_{\text{máx}}} \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \omega^2 d\omega =$$

de donde se obtiene que

$$\omega_{\text{máx}} \approx v_s \left(\frac{6\pi^2}{v} \right)^{1/3} = \omega_{\text{de Debye}} = \omega_D$$

No olvidar que es sólo una estimación ya que nunca tuvimos en cuenta la geometría de la red. Podemos definir una temperatura de Debye según

$$\hbar \omega_D = k_B T_D$$

Obsérvese que si se llega a la temperatura de Debye el sólido se destruye (se derrite). Esto es porque tenemos una energía tal que podemos excitar la máxima frecuencia de los osciladores. Chau.

Ahora volvemos a la integral que queríamos resolver:

$$U \rightarrow 3 \frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{\hbar}{v_s} \right)^3 \int_0^{\omega_{\text{máx}}} \omega^2 \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega$$

$$= \frac{3V}{2\pi^2 v_s} \frac{1}{\beta^4 \hbar^3} \int_0^{\beta \hbar \omega_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

y de aquí

$$\frac{U}{N} = 3k_B T \underbrace{\frac{3}{(T_D/T)^3} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx}_{D(T_D/T)}$$

donde $D(T_D/T)$ es la función integral de Debye. Se satisface que

$$\frac{U}{N} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 3k_B T \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

por lo tanto

$$c_V \sim T^3 \checkmark$$

que resuelve el dilema del calor específico a temperaturas bajas.

13.3. Condensado de Bose-Einstein

Básicamente es un gas de bosones a baja temperatura. Es un gas de bosones completamente degenerado pero que conserva el número de partículas⁹.

De algún lugar teníamos lo siguiente

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z)$$

y por algo que en su momento no entendí habíamos visto que

$$\frac{1}{V} \frac{z}{1-z} = \frac{N_0}{V}$$

es el número de partículas del estado fundamental, o algo así, sobre el volumen. Esto implica que

$$\frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) = \frac{N_\epsilon}{V}$$

donde N_ϵ es no sé qué.

Veamos cuándo tenemos un número grande de partículas en el fundamental, o sea N_0 . De lo anterior sabemos que¹⁰

$$\frac{\lambda^3 N_0}{V} = \frac{\lambda^3}{v} - g_{3/2}(z) > 0$$

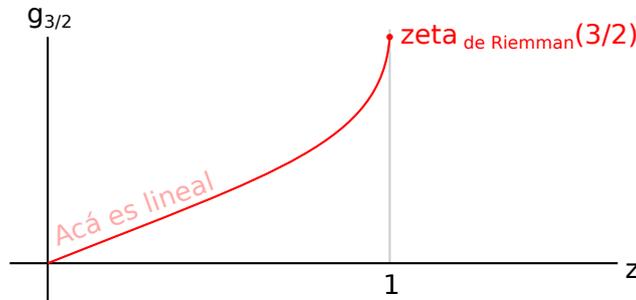
Lo anterior es “por definición” mayor que cero ya que en el fundamental no puedo tener menos que cero partículas¹¹ y tampoco pudo tener cero porque no sé qué¹². Lo anterior se satisface \iff

$$\frac{\lambda^3}{v} > g_{3/2}(z) \rightarrow \text{Condensado de Bose-Einstein}$$

Si ocurre que la longitud de onda térmica de las partículas λ satisface lo anterior (donde $v = \frac{V}{N}$) entonces tenemos un condensado de Bose-Einstein. El número de partículas que habrá en el fundamental será¹³

$$N_0 = \frac{z}{1-z} \quad z \in [0, 1]$$

La función $g_{3/2}$ tiene la siguiente pinta:



Se satisface que

$$g_{3/2}(z=1) = \zeta(3/2) \approx 2,612\dots$$

donde $\zeta(z)$ es la función zeta de Riemman. Entonces requerimos que

$$\frac{\lambda_{\text{crítico}}^3}{v} > g_{3/2}(z=1) = \zeta(3/2) \approx 2,612\dots$$

(es el peor caso cuando $z=1$) entonces vemos que la longitud de onda térmica tiene que ser del orden de la separación de las partículas (aproximadamente el doble o más). Para $\lambda = \lambda_{\text{crítico}}$ es cuando empezamos a tener un condensado de Bose-Einstein.

Vamos a reemplazar

$$\lambda_{\text{crítico}} = \sqrt{\text{algo}}$$

⁹La clase pasada hicimos el gas degenerado pero con número de partículas no fijo, siendo las partículas los fotones y los fonones.

¹⁰La igualdad siguiente se debe satisfacer siempre. Es “la posta” para los condensados. Para que haya condensado necesitamos que $N_0 > 0$, es decir que pedimos que haya más de cero partículas en el fundamental.

¹¹Además $\lambda > 0$ y V también.

¹²Creo que es porque queremos tener muchas en el fundamental...

¹³Esto sale de $\frac{1}{V} \frac{z}{1-z} = \frac{N_0}{V}$ unos renglones más arriba.

y entonces obtenemos, a partir de $\frac{\lambda_c^3}{v} = g_{3/2}(1)$,

$$\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T_c}\right)^{3/2} \frac{N}{V} = g_{3/2}(1) \quad \text{manteniendo } N \text{ y } V \text{ fijos}$$

De aquí obtenemos una temperatura crítica que es

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{N}{V\zeta(3/2)}\right)^{2/3} \quad N \text{ y } V \text{ fijos}$$

por debajo de la cual empezaremos a sumar más y más partículas en el estado fundamental. Cuando la temperatura es $T = T_c$ entonces “ponemos la primera partícula en el fundamental” y a medida que seguimos bajando la temperatura vamos sumando más partículas.

Podemos repetir la cuenta anterior pero dejando la temperatura y el volumen V fijos¹⁴ y obtenemos

$$N_c = \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \zeta(3/2) V \quad V \text{ y } T \text{ fijos}$$

Para tener un condensado necesitamos que $N < N_c$, de modo tal que tenemos “poquitas” partículas y todas se van al fundamental.

Parece que si $N < N_c \Rightarrow N_0 = 0$ y $N = N_c$. Por otro lado, si $N > N_c$ entonces $N_c = N_c$ y $N_0 = N - N_c$. O sea que si mantenemos V y T fijos y empezamos a agregar partículas, entonces cuando tengamos N partículas vamos a tener $N - N_c$ en el fundamental y N_c con N_c (que aún no sé qué es). Esto es un cambio de fase.

Si ahora variamos la temperatura manteniendo constante N y V (esto es lo que se hace en los laboratorios) entonces¹⁵ tenemos que

$$\begin{aligned} N_c = N_\epsilon &= NT^{3/2} \left[\frac{mk_B}{2\pi\hbar^2} \left(\frac{\zeta(3/2) V}{N}\right)^{2/3} \right]^{3/2} \\ &= N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \end{aligned}$$

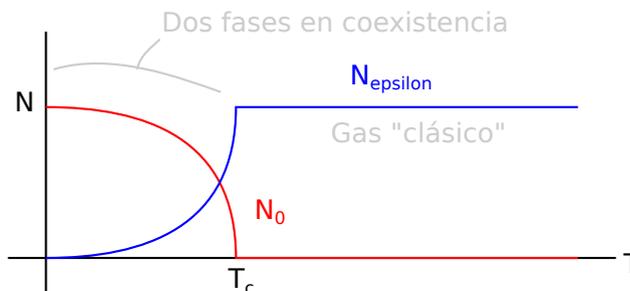
Combinando esto con $N_0 = N - N_c$ se obtiene que

$$N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \right]$$

(obsérvese que la fórmula anterior sólo vale para temperaturas menores a la crítica). Entonces como conclusión tenemos que

$$N_0 = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \right] & T < T_c \end{cases}$$

es el número de partículas en el estado fundamental. El caso para $T > T_c$ lo hicimos la clase pasada al parecer, cuando dijimos que $z \rightarrow 0$. El gráfico de lo anterior es así:



¹⁴No sé cómo hizo, creo que lo despejó del mismo lugar que la temperatura.

¹⁵Usando $N_c = \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \zeta(3/2) V$.

Observamos que para temperaturas mayores a T_c tenemos una única fase, todas las partículas con niveles excitados, es decir en N_e . En cambio, cuando estamos a $T < T_c$ tenemos dos fases en coexistencia: una fase de “gas clásico” que son las que aún quedan en N_e y una fase que conforma un condensado de Bose-Einstein.

Este tipo de transiciones de fase, a diferencia de las comunes como cuando el agua se hace de vapor a líquido, no ocurren en el espacio “real” x, y, z sino en el espacio de momentos. Las partículas con N_0 están con momento cero y las partículas con N_e tienen $p > 0$. Entonces no es que vamos a ver “gotas” o “nubes” de condensado de Bose-Einstein, sino que la “condensación” se da en el espacio de momento. En el espacio xyz es “homogéneo”.

Vamos a buscar ahora la ecuación de estado, igual que lo hicimos las veces anteriores. Para ello hacemos

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln(1-z)$$

Antes que nada vamos a ver que el segundo término es siempre despreciable, para cualquier valor de temperatura.

- Para $T < T_c$ entonces tenemos que $N_0 = \frac{z}{1-z}$ por lo tanto $z = \frac{N_0}{1+N_0} \approx 1 - \frac{1}{N_0} + \dots$ debido a que $N_0 \rightarrow \infty$ (porque estamos en un condensado) y entonces $z \approx 1$ por lo tanto $\ln(1-z) \approx 0$.
- Para $T > T_c$ entonces $\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(z) \approx z + \frac{z^2}{2^{3/2}}$ (lo vimos la clase pasada) y entonces $z \approx \frac{1}{v/\lambda^3}$.

En el límite termodinámico (creo) tenemos que $V \rightarrow \infty$ por lo tanto $\frac{1}{V} \ln(1-z) \rightarrow 0$.

Entonces

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z)$$

de donde se puede despejar que

$$\frac{P}{k_B T} = \begin{cases} \zeta(5/2) \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} & T < T_c \\ \frac{g_{5/2}(z)}{\lambda^3} & T > T_c \end{cases}$$

donde usó que $g_{5/2}(1) = \zeta(5/2) \approx 1,342 \dots$

Si la temperatura es igual a la temperatura crítica entonces tenemos que la presión vale

$$P(T_c) = P_{\text{saturación}} = \zeta(5/2) \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2}$$

y como es justo la temperatura a la cual se produce el cambio de fase, entonces la anterior es la presión de saturación. Ahora vamos a usarla para hacer Clausius-Clapeyron. Esto era

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial P_s(T)}{\partial T} \right|_{\text{En la transición de fase}} &= \frac{5}{2} \zeta(5/2) \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} k_B \\ \text{En la transición vale que } \lambda^3 = v \zeta(3/2) &\rightarrow = \frac{5 \zeta(5/2) k_B}{2 \zeta(3/2) v} \\ &= \frac{1}{vT} \left[\frac{5 \zeta(5/2)}{2 \zeta(3/2)} k_B T \right] \end{aligned}$$

La ecuación de Clausius-Clapeyron clásica es $\left. \frac{\partial P_s}{\partial T} \right|_{\text{Transición}} = \frac{\ell}{\Delta v T}$ por lo tanto, de lo anterior deducimos que

$$\ell = \frac{5 \zeta(5/2)}{2 \zeta(3/2)} k_B T \rightarrow \text{Calor latente}$$

y como el volumen ocupado por las partículas en el nivel fundamental es cero¹⁶, entonces tenemos que

$$\begin{aligned} \Delta v &= v_{\text{de la fase común}} - v_0^0 \\ &= v_{\text{de la fase común}} \\ &= v \end{aligned}$$

por lo tanto verificamos que el pasaje a condensado de Bose-Einstein es un cambio de fase. Y no sé por qué (algo de la ecuación de estado) tenemos que es un cambio de fase de primer orden ya que el calor específico será discontinuo.

¹⁶Esto es porque justo a la temperatura crítica tenemos que $N_0 = 0$ porque es justo cuando empieza el cambio de fase, tal como lo vimos en el



grafiquito hace un rato, el siguiente: . El hecho de que $v_0 = 0$ no significa que un condensado de Bose-Einstein no ocupa volumen, ya que a medida que N_0 comienza a crecer, también lo hace N_0 , pero ya no estamos a la temperatura crítica.

La energía interna para todo esto es

$$U = \frac{2}{3}PV = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{k_B TV}{\lambda^3} g_{5/2}(1) = \frac{3}{2} V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \zeta(5/2) & T < T_c \\ \frac{3}{2} \frac{k_B TV}{\lambda^3} g_{5/2}(z) = \frac{3}{2} V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} g_{5/2}(z) & T > T_c \end{cases}$$

y el calor específico es

$$C_V = \frac{15}{4} \frac{k_B V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) + \frac{3}{2} \frac{k_B TV}{\lambda^3} \frac{\partial g_{5/2}}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial T}$$

Ahora vamos a usar unas identidades mágicas que son

$$\frac{\partial g_{5/2}}{\partial z} = \frac{1}{z} g_{3/2} \quad T > T_c \Rightarrow g_{3/2}(z) = \frac{\lambda^3}{v} = \frac{1}{v} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2}$$

y entonces entonces

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_{5/2}}{\partial z} &= -\frac{3}{2v} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{T} \\ &= -\frac{3\lambda^3}{2vT} \\ &= -\frac{3}{2T} g_{3/2}(z) \end{aligned}$$

y usando $\frac{\partial g_{3/2}}{\partial z} = \frac{1}{z} g_{1/2}$ tenemos que

$$\frac{\partial z}{\partial T} = -\frac{z}{2T} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}$$

(nota¹⁷)

Bueno, ya podemos seguir con el C_V , ya que ya calculamos $\frac{\partial g_{5/2}}{\partial z}$ y $\frac{\partial z}{\partial T}$. Fuif, va rápido. Reemplazando estas cosas en el segundo término del C_V obtenemos

$$\frac{3}{2} \frac{k_B TV}{\lambda^3} \frac{\partial g_{5/2}}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial T} = -\frac{9}{4} \frac{k_B V}{\lambda^3} z \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}$$

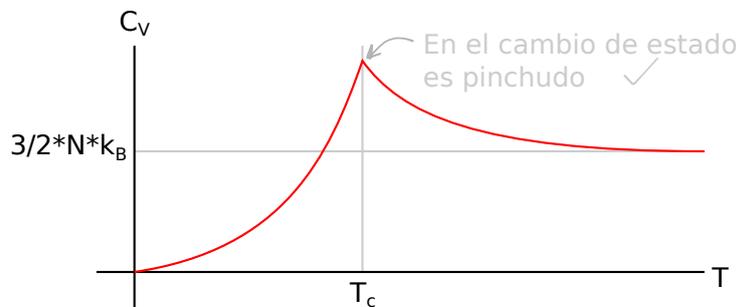
Ahora usamos que $\frac{k_B V}{\lambda^3} = \frac{k_B v N}{\lambda^3} = k_B N \frac{1}{g_{3/2}(z)}$ y entonces 2

$$\frac{3}{2} \frac{k_B TV}{\lambda^3} \frac{\partial g_{5/2}}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial T} = -\frac{9}{4} k_B N \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}$$

Finalmente el C_V es

$$C_V = \frac{15}{4} \frac{k_B V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{9}{4} k_B N \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \quad \text{Para } T > T_c$$

El gráfico del C_V (ahora no sé de dónde sale la parte que es para $T < T_c$) es



¹⁷Para $\frac{\partial z}{\partial T}$ nos tomamos todo este laburo por el hecho de que $z(T) = e^{\beta\mu} = e^{\frac{\mu(T)}{k_B T}}$ y no sabemos cómo es $\mu(T)$. Entonces hicimos todo lo anterior.

donde la discontinuidad en la derivada es porque es un cambio de fase de primera especie (o eso que hasta el día de la fecha nunca entendí).

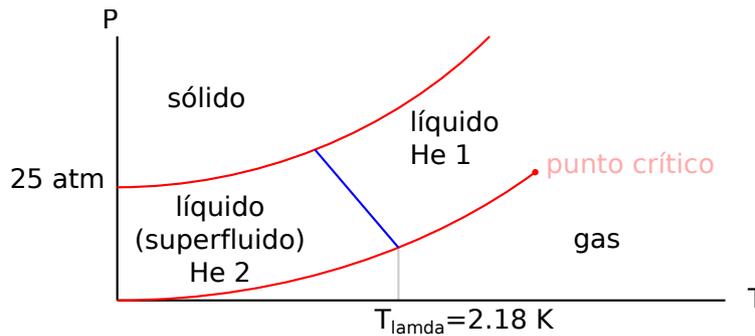
La entropía (no vamos a hacer las cuentas) es

$$\frac{S}{Nk_B} = \begin{cases} \frac{5}{2} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & T < T_c \\ \frac{5}{2} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \ln z & T > T_c \end{cases}$$

Debido a que $\lambda \sim 1/T$ entonces $S_{\text{Bose-Einstein condensed}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$ como lo requiere la termodinámica \checkmark .

13.4. Superfluidos

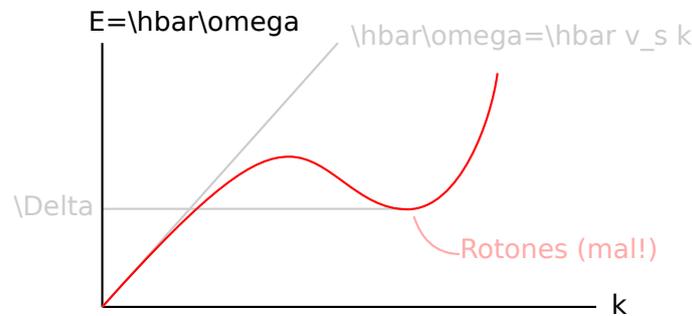
Diagrama de fases del Helio:



Habíamos visto en algún momento que la viscosidad era $\mu = \tau u k_B T \sim \sqrt{T}$ por lo tanto si la temperatura se va a cero entonces la viscosidad también (esto lo habíamos hecho para gases, y para líquidos no es tan así. Pero parece que en este caso sí funciona).

Supongamos que estamos en una temperatura finita, entonces vamos a tener dos fases en coexistencia: una como líquido normal (helio 1) y otra como superfluido (helio 2).

Supongamos en realidad que tenemos todo en formato de superfluido a temperaturas muy bajas tales que $T \ll T_\lambda$ (T_λ es la del diagrama). Supongamos que le damos un “golpe” al superfluido (literal). Entonces se van a generar ondas mecánicas en el líquido, es decir fonones. Al medir el espectro de los fonones en el helio parece que se obtiene algo así:



Debido a que lo modelamos como un gas de bosones entonces esperaríamos que la relación de dispersión para los fonones sea $\hbar\omega = \hbar v_s k$. El problema era que se observaba la segunda curvita que no está descrita por nuestro modelito, y pensaron que tenía que ver con modos de rotación lo cual hoy en día se sabe que está mal. Entonces los llamaron *rotones*.

Para explicar eso se usa el modelo de Tisza, que es una modelización del helio II como una fase superfluida más una fase normal, es decir que la densidad es

$$\rho = \rho_s + \rho_n$$

donde ρ_s es la de superfluido y la otra la de normal. Entonces el momento lineal es una combinación de los dos. Este modelo tenía algunas fallas y Landau lo arregló. Es por esto que le dieron el premio nobel. Parece que las ecuaciones son

$$\begin{cases} \rho = \rho_s + \rho_n \\ \rho \mathbf{v} = \rho_s \mathbf{v}_s + \rho_n \mathbf{v}_n \end{cases}$$

y las soluciones son de dos tipos:

1. Las dos fases se mueven en fase. Esto es una onda de presión común, sonido común.
2. Las dos fases se mueven en contrafase. Esto hace que la presión no varíe ya que en un punto “meto más superfluido y saco fluido común”, pero sí es una onda de entropía. Esto es algo que no ocurre en la vida normal, y se llama segundo sonido. Una onda de entropía.

13.4.1. Algo

Consideremos el estado en reposo del superfluido

$$|\psi_0\rangle = \prod_{i=1}^N |\varphi\rangle$$

donde $|\varphi\rangle$ es el estado fundamental de un bosón. Vamos a normalizar de una forma distinta, no a uno sino a N de modo tal que

$$\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = N$$

Si queremos obtener la función de onda del superfluido simplemente le aplicamos el operador de posición

$$\langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N | \psi_0 \rangle = \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Si queremos trasladar todo el condensado hacia otro lugar, entonces le aplicamos el operador de traslación

$$|\psi\rangle = e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} |\psi_0\rangle$$

con $\begin{cases} \mathbf{p} = Nm\mathbf{v}_s \\ \mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum \mathbf{r}_i \end{cases}$ donde \mathbf{v}_s es la velocidad del superfluido. Esto es de teórica 2, olvidate que lo entienda. Vamos a calcular esta traslación a ver qué obtenemos. Esto es

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} |\psi_0\rangle \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} Nm\mathbf{v}_s \cdot \frac{1}{N} \sum \mathbf{r}_i} |\psi_0\rangle \\ &= e^{i \frac{m}{\hbar} \sum \mathbf{v}_s \cdot \mathbf{r}_i} |\psi_0\rangle \end{aligned}$$

Vemos que no nos cambia la temperatura (?).

Lo anterior es como mover el superfluido como si fuese un rígido, todo junto. Ahora vamos a moverlo para distintos lados en cada uno de los puntos. Si la dependencia de $\mathbf{v}_s(x)$ es lenta comparada con λ (la longitud de onda del fluido) entonces

$$|\psi\rangle = e^{i \frac{m}{\hbar} \sum \mathbf{v}_s \cdot \mathbf{r}_i} |\psi_0\rangle$$

Ahora vamos a aplicar un argumento que aplicó Feinmann. Supongamos que tenemos un superfluido y trazamos una curva cerrada \mathcal{C} . A lo largo de dicha curva vamos a tener muchos bosones. Si intercambiamos la posición de cada uno de los bosones dentro de la curva, entonces el estado cuántico que obtenemos es el mismo porque las partículas son indistinguibles. Por lo tanto el cambio en la fase que se produce tiene que ser

$$\Delta\varphi = \frac{m}{\hbar} \sum \mathbf{u}_s \cdot \Delta\mathbf{r}_i = 2\pi n$$

con $n = 0, 1, \dots$. O sea, aplicamos el operador de traslación a lo largo de una curva y trasladamos a los bosones a lo largo de la curva.

Si ahora tomamos el $\Delta\mathbf{r}_i \rightarrow 0$, es decir que los movemos muy poquito dentro de la curva, entonces obtenemos (???)

$$\int_{\mathcal{C}} \mathbf{u}_s \cdot d\boldsymbol{\ell} = \frac{2\pi n \hbar}{m}$$

Ahora aplicamos el teorema de Stokes sobre dicha integral, que es a lo largo de la curva, y entonces

$$\int_{\mathcal{C}} \mathbf{u}_s \cdot d\boldsymbol{\ell} = \int_{\mathcal{S}} \vec{\nabla} \times \mathbf{u}_s \cdot d\mathbf{s}$$

pero resulta que $\vec{\nabla} \times \mathbf{u}_s = \boldsymbol{\omega}_s$ es la vorticidad del superfluido y vamos a llamar

$$\Gamma = \int_{\mathcal{S}} \boldsymbol{\omega}_s \cdot d\mathbf{s} \rightarrow \text{Circulación de un fluido}$$

y se obtiene que la circulación del superfluido está cuantizada, es decir que

$$\Gamma = \frac{2\pi \hbar}{m} n$$

Esto es algo muy raro porque la circulación de un fluido es algo macroscópico, y está cuantizada para un superfluido.

Supongamos ahora que hacemos tender la superficie a cero, es decir que tomamos

$$\int_S \boldsymbol{\omega}_s \cdot d\mathbf{s} = \frac{2\pi\hbar}{m}n$$

y evaluamos qué pasa cuando $S \rightarrow 0$. El lado de la izquierda tiende a cero, pero el lado de la derecha está cuantizado, entonces tenemos un problema. No entiendo nada... Una posible solución es que

$$\boldsymbol{\omega}_s \equiv 0$$

y la otra no la entendí. Si $\boldsymbol{\omega}_s = \vec{\nabla} \times \mathbf{u}_s = 0$ entonces \mathbf{u}_s es un campo conservativo por lo tanto se puede obtener como el gradiente de algo.

El otro caso es cuando tenemos regiones con $\rho_s = 0$, entonces el recinto no es simplemente conexo y no vale Stokes y no sé qué más y parece que lo que resulta es que la vorticidad de un superfluido está toda concentrada en una delta de Dirac y además está cuantizada.

No sé qué estamos haciendo ahora, pero si quisiéramos obtener la densidad en función de la posición la podemos obtener así:

$$\rho(\mathbf{r}) = m\psi\psi^*$$

Podemos definir un flujo de impulso usando el flujo de probabilidad multiplicado por la velocidad y por la masa, o algo así. Hoy le estoy entendiendo particularmente poco, no sé si es porque el tema es muy raro o porque estoy super cansado. La corriente de momento entonces la definimos como

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\mathbf{r}) &= \rho\mathbf{v}_s \\ &= \frac{i\hbar}{2} (\psi\vec{\nabla}\psi^* - \psi^*\vec{\nabla}\psi) \end{aligned}$$

de donde podemos despejar la velocidad como

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_s &= \frac{i\hbar}{2m} \left(\frac{\vec{\nabla}\psi^*}{\psi^*} - \frac{\vec{\nabla}\psi}{\psi} \right) \\ \psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \sqrt{N}e^{i\varphi} &\rightarrow = \frac{i\hbar}{2m} (-\vec{\nabla}\varphi - \vec{\nabla}\varphi) \\ &= \frac{\hbar}{m} \vec{\nabla}\varphi \end{aligned}$$

Entonces tenemos las dos siguientes ecuaciones que el profesor recuadró, así que deben ser importantes:

$$\boxed{\begin{cases} \rho(\mathbf{r}) = m\psi\psi^* \\ \mathbf{u}_s(\mathbf{r}) = \vec{\nabla} \left(\frac{\hbar}{m}\varphi \right) \end{cases}} \rightarrow \text{Transformación de Madelung}$$

La transformación de Madelung se ve en teórica dos parece.

Observamos que el hecho de que $\mathbf{u}_s = \vec{\nabla}$ algo implica que la velocidad no tiene vorticidad, tal como habíamos visto antes. Esto, sin embargo, es cierto siempre y cuando $\rho \neq 0$ ya que lo pasamos dividiendo, entonces no sé qué. También se aplica algo así para la fase φ que tiene que estar bien definida. De alguna forma que no entiendo recuperamos la idea de que la velocidad es gradiente en todos los puntos salvo en líneas del espacio \mathbf{r} .

13.5. Superconductores

Pasa lo mismo que en el caso de los superfluidos con la vorticidad. La condición que se obtiene es que $\vec{\nabla} \times \mathbf{A} = \mathbf{B} = 0$ en todos los puntos salvo en puntos singulares que forman líneas, igual que los vórtices de los superfluidos. Además el flujo magnético en estos vórtices está cuantizado de la siguiente forma

$$\int_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{s} = n \frac{hc}{2q_e}$$

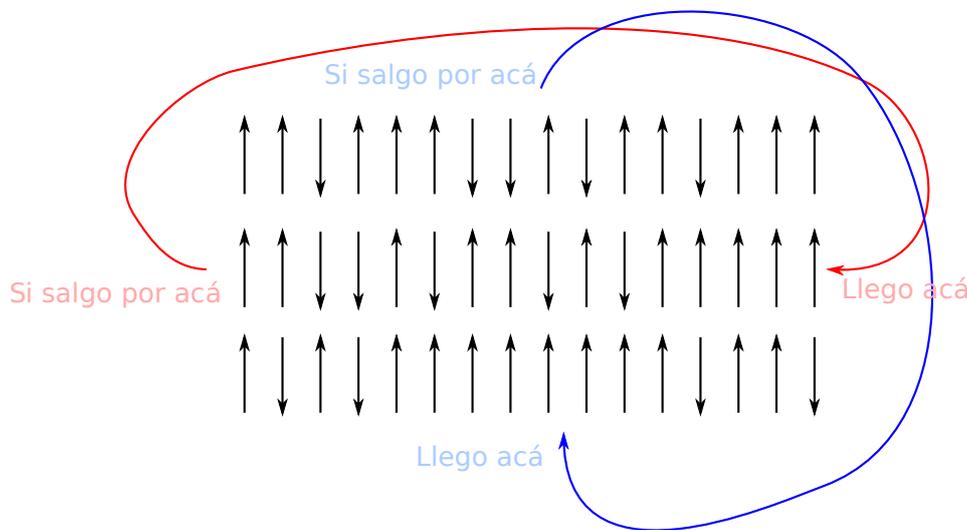
donde la carga del electrón aparece dos veces porque son los pares de Cooper.

14. Modelo de Ising

Es un modelo de juguete que es una porquería de un imán real. Lo bueno es que sirve como punto de partida para sistemas fuertemente interactuante (creo). Otros problemas que pueden modelarse con el Ising son

1. Gas en una malla. Supóngase una malla que tiene agujeritos y las partículas del gas se pueden meter ahí, como hacíamos hace algunas clases. La diferencia ahora es que el hamiltoniano depende de si dos celdas adyacentes están ocupadas o no. Entonces las partículas prefieren meterse en agujeros vecinos.
2. Aleaciones. La forma en que se distribuyen los átomos en una aleación es otro problema que se modela con Ising.
3. Absorción. Es muy parecido al primero.
4. Percolación. Es un problema que estuvo de moda en los últimos 30 años, en especial entre los matemáticos. Implica pasar cosas a través de un filtro, por ejemplo cuando hacemos café.

Vamos a proponer un modelo para un imán¹⁸ como una colección multidimensional de espines. Vamos a tratar de entender el ferromagnetismo, es decir el hecho de que por debajo de la temperatura de Curie la muestra puede quedar magnetizada. Es un modelo de D dimensiones así:



Vamos a considerar que cada espín sólo ve el campo magnético de sus primeros vecinos¹⁹. Entonces el hamiltoniano es

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,j \text{ primeros vecinos}} \sigma_i \sigma_j - \mu B \sum_{\forall i} \sigma_i$$

donde $\sigma_i = \pm 1$ según si cada espín es para arriba o para abajo. Como estamos en un ferromagnético entonces J tiene que ser mayor que cero ya que si tenemos dos espines en antiparalelo tenemos menos energía. Tenemos que

$$\begin{cases} J > 0 & \text{Ferromagnético} \\ J < 0 & \text{Antiferromagnético} \end{cases}$$

Lo primero que calculamos es la función de partición²⁰ que es

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{\forall \sigma_i} e^{-\beta \mathcal{H}} \\ &= \sum_{\forall \sigma_i} \exp \left(\beta J \sum_{i,j \text{ P.V.}} \sigma_i \sigma_j + \beta \mu B \sum_i \sigma_i \right) \end{aligned}$$

¹⁸En el mundo real son mucho más complejos.

¹⁹Hay modelos a segundos vecinos, terceros vecinos, etc. El modelo de Ising sólo considera primeros vecinos.

²⁰Canónica, porque lo queremos a temperatura constante.

Si lográsemos resolver la suma anterior entonces luego calculamos la energía libre de Helmholtz con $F = -k_B T \ln Q$ y listo, tenemos todo. Teniendo la F entonces podemos calcular la energía interna según

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{F}{k_B T} \right) \\ &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \end{aligned}$$

y también el calor específico

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial U}{\partial T} \\ &\vdots \\ &= -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \end{aligned}$$

Otra magnitud de interés para un imán es la magnetización, es decir

$$M = \mu \left\langle \sum \sigma_i \right\rangle$$

Lo vimos hace algunas clases $\rightarrow = - \left. \frac{\partial F}{\partial B} \right|_T$

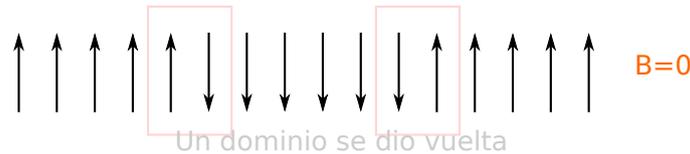
donde ∂B es la derivada respecto del campo magnético.

Lo que vamos a hacer durante algunas clases es cuentas para encontrar la F . Comenzamos con la función de partición.

En 1D no hay magnetización (con primeros vecinos)

Vamos a ver que no hay magnetización si estamos en una dimensión y a temperatura mayor que cero. Sabemos que $F = U - TS$. Tomemos entonces una red de N espines en una única dimensión. Ahora los ponemos, a temperatura 0, todos ordenados mirando hacia arriba. Entonces el sistema está magnetizado.

Supongamos ahora que la temperatura sube. Entonces, en un momento, un número de partículas N_- invierten su espín producto de la agitación térmica, pero formando un dominio (o sea, todos juntos):



Entonces, viendo el hamiltoniano, se observa que la energía disminuye en una cantidad

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_{\text{con todos alineados}} - U_{\text{cuando un dominio se invirtió}} \\ &= -4J \end{aligned}$$

ya que sólo nos importan los bordes del dominio (los recuadré en rosita) que se invirtió, en el medio la energía es la misma. Entonces vemos que ΔU es independiente de N_- , sólo le importa cuántos dominios hay.

Respecto a la entropía, ésta aumenta. La multiplicidad del macroestado que tiene N espines en total y una energía $-\Delta U$ (o sea, un único dominio) es²¹

$$\begin{aligned} \binom{N}{2} &= \frac{N!}{2!(N-2)!} \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \end{aligned}$$

por lo tanto

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B \ln \binom{N}{2} \\ &= k_B [\ln N + \ln(N-1) - \ln 2] \\ N \gg 1 \rightarrow &\approx 2k_B \ln N \end{aligned}$$

²¹Recordar nuevamente que el estado es independiente de N_- , sólo nos interesa el hecho de que es un único dominio.

Ahora calculemos ΔF , que es

$$\begin{aligned}\Delta F &= \Delta U - T\Delta S \\ &= 4J - 2k_B T \ln N \\ N \gg 1 &\rightarrow \approx -2k_B T \ln N\end{aligned}$$

donde la aproximación es porque J es la energía de interacción microscópica y por eso es muy chiquita comparada con lo otro.

Debido a que la energía de Helmholtz es estable en su mínimo y el ΔF nos dio < 0 entonces el segundo estado es más estable que el primero. Esto nos muestra que el sistema prefiere aumentar el número de dominios, por lo tanto se desmagnetizará por completo. Esto demuestra que en una única dimensión, lo más estable es que no hayan dominios.

Caso con D dimensiones

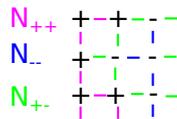
Vamos ahora a calcular el caso general con D dimensiones. Tenemos la función de partición que encontramos antes

$$Q = \sum_{\forall \sigma_i} \exp \left(\beta J \sum_{i,j \text{ P.V.}} \sigma_i \sigma_j + \beta \mu B \sum_i \sigma_i \right)$$

Lamentablemente la primera suma no es fácil de hacer. Sí la segunda. Para poder calcular la sumatoria $\sum_i \sigma_i$ sólo tenemos que saber cuántas partículas hay mirando hacia cada lado, es decir:

$$\begin{cases} N_+ \\ N_- \end{cases}$$

Para la sumatoria $\sum_{i,j \text{ P.V.}} \sigma_i \sigma_j$ la cosa es más complicada. No entendí bien qué son pero en el pizarrón hay anotados N_{++} , N_{--} y N_{+-} . Vamos a armar primero una configuración concreta bidimensional para contar a manopla cuántos hay de cada uno y tratar de generalizar. Supongamos lo siguiente (ya dibujé las cuentas):



En este caso tenemos

$$\begin{aligned}N_+ &= 5 & N_{++} &= 6 \\ N_- &= 4 & N_{--} &= 4 \\ q &= 4 & N_{+-} &= 8\end{aligned}$$

donde q es el número de vecinos que tiene cada partícula. Los números anteriores tienen degeneración, ya que existen muchas formas de ordenar lo anterior de modo tal que nos dé el mismo resultado para N_+ , N_- , N_{++} , etc.

Tenemos las siguientes restricciones para aplicar:

$$\begin{cases} N = N_+ + N_- \\ qN_+ = 2N_{++} + N_{+-} \\ qN_- = 2N_{--} + N_{+-} \end{cases}$$

(las últimas dos fueron medio un galerazo, pero parece que se deducen fácil).

Ahora, teniendo en cuenta que tenemos 5 incógnitas (N_+ , N_- , N_{++} , N_{--} y N_{+-}) y que conocemos N y q y las tres relaciones anteriores, entonces podemos eliminar incógnitas y nos queda

$$\begin{cases} N_- = N - N_+ \\ N_{+-} = qN_+ - 2N_{++} \\ N_{--} = -qN_+ + N_{++} + \frac{q}{2}N \end{cases}$$

y nos queda la red determinada en términos de N , N_+ y N_{++} .

Usando lo anterior entonces las sumas del hamiltoniano no son tan complicadas parece. Tenemos que

$$\begin{aligned}\sum_{\forall i} \sigma_i &= N_+ - N_- \\ &= 2N_+ - N\end{aligned}$$

La otra suma es

$$\begin{aligned} \sum_{ij \text{ primeros vecinos}} \sigma_i \sigma_j &= N_{++} + N_{--} - N_{+-} \\ &\vdots \\ &= 4N_{++} - 2qN_+ + \frac{q}{2}N \end{aligned}$$

El hamiltoniano queda entonces

$$\mathcal{H} = -J \left(4N_{++} - 2qN_+ + \frac{q}{2}N \right) - \mu B (2N_+ - N)$$

y la función de partición queda

$$Q = \sum_{\forall N_+} \sum_{\forall N_{++}(N_+)} g(N_+, N_{++}) \exp(-\beta \mathcal{H}(N_+, N_{++}))$$

donde $N_{++}(N_+)$ indica que N_{++} es función del valor de N_+ y $g(N_+, N_{++})$ es la degeneración.

Si reemplazamos el hamiltoniano por la expresión que encontramos antes entonces la función de partición queda

$$Q = e^{\beta N \left(\frac{q}{2}J - \mu B \right)} \sum_{\forall N_+} e^{-2\beta N_+ (qJ - \mu B)} \sum_{\forall N_{++}(N_+)} g(N_+, N_{++}) e^{4\beta N_{++} J}$$

Lo bueno es que nos quedó factorizado en dos sumatorias “como las que estamos acostumbrados a hacer”.

Logramos simplificar la cuenta de Q ya que ahora factoriza, pero tenemos un nuevo problema por el hecho de que ahora tenemos que calcular la degeneración g , que no es nada fácil. Parece que esto no tiene una solución general que alguien haya hecho, así que vamos a ver trucos que nos permiten lidiar con esto. Sólo existen soluciones exactas para 1D y 2D, para más dimensiones vamos a hacer aproximaciones. Si quisiéramos calcular la función $g(N_+, N_{++})$ por fuerza bruta con una computadora estaríamos en un problema ya que tardaríamos quichisientos años y usaríamos quichisientos discos rígidos para guardar cada valor.

14.1. Aproximación del campo medio de Bragg-Williams

La aproximación de campo medio es una en la que se reemplaza el valor del campo en cada punto por su valor medio. Hay varias formas de hacer eso, pero nosotros vamos a ver sólo dos. Vamos a definir la magnitud macroscópica L , llamada *orden de corto rango*, según

$$\begin{aligned} \text{Orden de corto rango} \rightarrow L &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{N} \sum_{\forall i} \sigma_i = \langle \sigma \rangle \text{ creo} \\ \text{Usando relaciones de antes} \rightarrow &= \frac{2N_+ - N_-}{N} \\ &= 2 \frac{N_+}{N} - 1 \end{aligned}$$

que no es más que el valor medio de σ de modo tal que la magnetización es

$$M = \mu N L$$

La magnitud L nos mide el orden macroscópico que tenemos. Los argumentos que tenemos para ver esto son

- Tenemos que $M \propto L$ por lo tanto la magnetización (que aumenta con el orden) aumenta con L .
- No escuché/entendí.

Ahora nos vamos a armar una magnitud que nos mide el orden microscópico. Para ello definimos la cantidad *orden de alto rango* así:

$$\text{Orden de alto rango} \rightarrow S \stackrel{\text{def}}{=} 2 \frac{2N_{++}}{qN} - 1$$

y sabemos que es microscópico ya que utiliza N_{++} y distingue entre tener la mitad en N_+ y la mitad en N_- mezclados o no. O algo así, no sé cómo anotar tan rápido las cosas.

Ahora no sé de dónde sacó lo siguiente pero tenemos que

$$\begin{cases} \sum \sigma_i = NL \\ \sum \sigma_i \sigma_j = \frac{qN}{2} (2S - 2L + 1) \end{cases} \quad (1)$$

Vamos a usar lo anterior para meter en el término difícil del hamiltoniano. Vamos a hacer lo siguiente

$$\sum_{ij \text{ primeros vecinos}} \sigma_i \sigma_j \approx \frac{q}{2} \langle \sigma \rangle \sum_i \sigma_i$$

donde $\frac{q}{2} \langle \sigma \rangle$ representa el campo medio que ve cada partícula producto de todas las demás de la red, es decir que $\langle \sigma \rangle$ es el promedio para toda la red. Es la aproximación más bruta que se puede hacer y lo que hace es considerar que cada partícula está sometida al campo medio que genera toda la red.

No sé de dónde pero tenemos que

$$\frac{q}{2} \langle \sigma \rangle \sum_i \sigma_i = \frac{qNL^2}{2} \quad (2)$$

Reemplazando todo esto en la función de partición obtenemos

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{\forall \sigma_i} e^{\beta NL (\frac{qLJ}{2} + \mu B)} \\ &= \sum_{L=-1}^1 \binom{N}{N_+} e^{\beta NL (\frac{qLJ}{2} + \mu B)} \end{aligned}$$

donde hemos añadido la multiplicidad por hacer el cambio de la sumatoria en σ_i a L . No sé cómo ni de dónde sacó esa degeneración, pero bueno...

Hoy es otra clase, parece que en la fórmula anterior $N_+ = \frac{N}{2} (L + 1)$. No sé si ya lo habíamos visto pero lo anoto, por las dudas.

No sé bien qué estamos haciendo pero mandó

$$\frac{qN}{2} (2S - 2L + 1) \approx \frac{qNL^2}{2}$$

de donde se obtiene que

$$S \approx \frac{1}{2} (L + 1)^2 - 1$$

Esto nos dice que una vez que hicimos no sé qué entonces ya no existe una libertad para S y L , dado un valor de L entonces S sólo puede tener un único valor. En forma equivalente (creo que reemplazando S y L en la fórmula anterior) se tiene que

$$\frac{2N_{++}}{qN} = \left(\frac{N_+}{N} \right)^2$$

lo cual nos dice que “el orden micro está determinado por el orden macro, no hay libertad de ordenar al sistema”. El número de pares N_{++} está fijado por N_+ . Esto nos dice de alguna manera que el tamaño de los dominios está determinado por la cantidad de N_+ que hay.

Si queremos ver las fluctuaciones de no sé qué que hay entonces calculamos la desviación estándar

$$\begin{aligned} \langle (\sigma - \langle \sigma \rangle)^2 \rangle &= \langle (\sigma_i - \langle \sigma \rangle) (\sigma_j - \langle \sigma \rangle) \rangle \\ &= \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma \rangle^2 \\ &= \frac{1}{N} \overbrace{\sum \sigma_i \sigma_j}^{\langle \sigma_i \sigma_j \rangle} - \underbrace{\langle \sigma \rangle^2}_{L^2} \\ &= L^2 \left(\frac{q}{2} - 1 \right) \end{aligned}$$

donde no tengo la más pálida idea de qué es σ , ni σ_i ni σ_j . Observamos la dispersión es proporcional a L^2 , no depende de S . Esto implica que no sé. En una dimensión tenemos que cada partícula tiene dos primeros vecinos y entonces $q = 2$ por lo tanto la dispersión vale 0, o sea que en una dimensión no hay fluctuación. A medida que aumentamos las dimensiones permitimos que hayan algunas fluctuaciones pero sólo dependen de L , no sé qué significa eso pero al parecer es algo importante. Parece que L está relacionado con la magnetización macroscópica, entonces si no hay una magnetización total a nivel macroscópico entonces no hay fluctuaciones, está todo quieto.

Vamos a calcular ahora la función de partición

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{L=-1}^1 \binom{N}{N_+} e^{\beta NL (\frac{qLJ}{2} + \mu B)} \\ N_+ \stackrel{?}{=} \frac{N}{2} \rightarrow &= \sum_{L=-1}^1 \frac{N!}{\left[\frac{N}{2} (L + 1) \right]! \left[\frac{N}{2} (1 - L) \right]!} e^{\beta NL (\frac{qLJ}{2} + \mu B)} \end{aligned}$$

Vemos ahora que tenemos una exponencial dividida por un factorial. Entonces a la larga el factorial va a matar a la exponencial (en N). Entonces podemos aproximar a toda la sumatoria como el logaritmo del término más grande de la sumatoria, que será mucho más grande que los demás. Esto es

$$\ln Q \approx \ln \left(\max_L \left\{ \frac{N!}{\left[\frac{N}{2}(L+1)\right]! \left[\frac{N}{2}(1-L)\right]!} e^{\beta N L \left(\frac{qLJ}{2} + \mu B\right)} \right\} \right)$$

(recordar que los valores de L salen de $L = 2\frac{N\pm}{N} - 1$). Vamos a llamar \bar{L} al valor que maximiza lo anterior. Entonces

$$\ln Q \approx \ln N! - \ln \left(\left(\frac{N}{2} [\bar{L} + 1]\right)! \right) - \ln \left(\left(\frac{N}{2} [1 - \bar{L}]\right)! \right) + \beta N \bar{L} \left(\frac{q\bar{L}J}{2} + \mu B \right)$$

Stirling para N grande $\rightarrow \approx N \left[\ln N - 1 - \frac{\bar{L} + 1}{2} \ln \left[\frac{N}{2} (\bar{L} + 1) \right] + \frac{\bar{L} + 1}{2} + \frac{\bar{L} - 1}{2} \ln \left[\frac{N}{2} (1 - \bar{L}) \right] + \frac{1 - \bar{L}}{2} + \beta \bar{L} \left(\frac{q\bar{L}J}{2} + \mu B \right) \right]$

\vdots Se cancela todo \heartsuit

$$= N \left[- \left(\frac{\bar{L} + 1}{2} \right) \ln \left(\frac{\bar{L} + 1}{2} \right) - \left(\frac{1 - \bar{L}}{2} \right) \ln \left(\frac{1 - \bar{L}}{2} \right) + \beta \bar{L} \left(\frac{q\bar{L}J}{2} + \mu B \right) \right]$$

Para encontrar \bar{L} vamos a buscar cuándo Q se hace máximo²². Vamos a aplicar un principio variacional²³. Hacemos

$$0 = -\frac{\cancel{\delta L}}{2} \ln \left(\frac{\bar{L} + 1}{2} \right) - \frac{\bar{L} + 1}{2} \frac{2}{\bar{L} + 1} \frac{\delta \bar{L}}{2} + \frac{\cancel{\delta L}}{2} \ln \left(\frac{1 - \bar{L}}{2} \right) + \frac{1 - \bar{L}}{2} \frac{2}{1 - \bar{L}} \frac{\delta \bar{L}}{2} + \dots$$

$$\dots + \beta \cancel{\delta L} \left(\frac{q\bar{L}J}{2} + \mu B \right) + \frac{\beta \bar{L} q J}{2} \cancel{\delta L}$$

De lo anterior despejamos

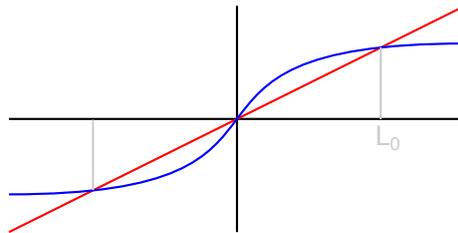
$$\ln \left(\frac{1 + \bar{L}}{1 - \bar{L}} \right) = 2\beta q \bar{L} J + 2\beta \mu B$$

Ahora usamos que $\ln \left(\frac{1+x}{1-x} \right) = 2 \tanh^{-1} x$ y entonces

$$\bar{L} = \tanh (\beta q \bar{L} J + \beta \mu B)$$

y de acá se saca \bar{L} . La forma más fácil de resolver esto es con un gráfico.

Veamos primero qué ocurre cuando $B \rightarrow 0$, o sea sin campo. El gráfico queda:



y vemos que

$$\text{Si } \beta q J < 1 \Rightarrow \bar{L} = 0$$

$$\text{Si } \beta q J > 1 \Rightarrow \bar{L} = \begin{cases} L_0 \\ 0 \text{ Es inestable} \\ -L_0 \end{cases}$$

Esto nos está prediciendo un cambio de fase en función de si $\beta q J \gtrless 1$. La temperatura crítica para el cambio de fase es

$$\boxed{T_C = \frac{qJ}{k_B}} \rightarrow \text{Temperatura de Courie}$$

Si la temperatura es mayor que la crítica entonces $\beta q J < 1$ y no hay magnetización ya que $\bar{L} = 0$ (recordar que la magnetización es $M = \mu N \bar{L}$). Cuando la temperatura es menor entonces estamos en el otro caso.

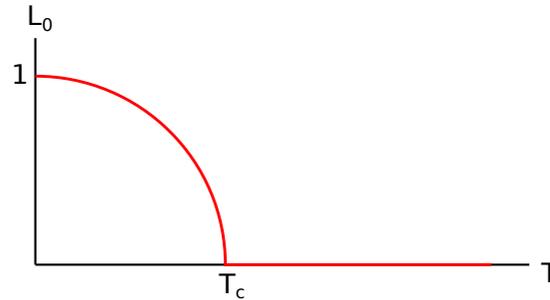
²² \bar{L} lo definimos como aquel valor que maximiza el término de la sumatoria. Pero como $\ln Q \approx \ln (\max_L \{ \dots \})$ entonces si se maximiza lo de adentro del logaritmo también es como maximizar Q ya que $\ln (\cdot)$ es creciente.

²³Creo que estamos calculando el diferencial y lo igualamos a cero...

Por otro lado vemos una ruptura de la simetría ya que cuando $T < T_C$ tenemos o bien L_0 o bien $-L_0$. Cuál de los dos casos será el que sobrevivirá dependerá de hacia a dónde apuntaba B cuando tendía a cero.

Este modelo, no sé por qué, es mejor cuanto más grande es q . Se puede demostrar (no lo vamos a hacer) que se obtiene una solución exacta cuando $q \rightarrow \infty$. Tiene una falla fundamental que es que cuando $q = 2$ predice no sé qué, que no debería ser así. jaja.

Si tomamos $\bar{L} = \tanh(\beta q \bar{L} J)$ y la resolvemos en forma numérica obtenemos algo así:



Vemos que tiene la misma pinta que el cambio de fase para superfluidos en Bose-Einstein. Si para $T \rightarrow T_C$ usamos el hecho de que $\tanh \approx x - \frac{x^3}{3}$ entonces a partir de $\bar{L} = \tanh(\beta q \bar{L} J)$ tenemos que

$$L_0 \approx \left[3 \left(1 - \frac{T}{T_C} \right) \right]^{1/2}$$

Vamos a estudiar qué ocurre en un entorno del cambio de fase. Empezamos con la energía (la vamos a sacar a ojo mirando el hamiltoniano)

$$U = -N\bar{L} \left(\frac{q\bar{L}J}{2} + \mu B \right)$$

$$B = 0 \rightarrow = \begin{cases} 0 & T > T_C \\ -N\frac{qJ}{2}L_0^2 & T < T_C \end{cases}$$

y el calor específico es

$$C = \frac{\partial U}{\partial T}$$

$$= \begin{cases} 0 & T > T_C \\ -NJqL_0 \frac{dL_0}{dT} & T < T_C \end{cases}$$

El hecho de que $C = 0$ para $T > T_C$ es una falla del modelo ya que no puede ser!!!! Vamos a calcular ese término que nos falta

$$\frac{dL_0}{dT} = -[\tanh^2(\beta q J L_0) - 1] \left(-\frac{qJ}{k_B T^2} L_0 + \frac{qJ}{k_B T} \frac{dL_0}{dT} \right)$$

$$= -(L_0^2 - 1) \left(-\frac{T_C}{T^2} L_0 + \frac{T_C}{T} \frac{dL_0}{dT} \right)$$

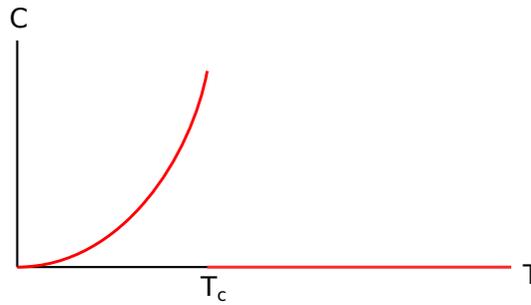
y de ahí se obtiene

$$\frac{dL_0}{dT} = \frac{(L_0 - 1) L_0 \frac{T_C}{T^2}}{1 + (L_0^2 - 1) \frac{T_C}{T}}$$

Reemplazando esto en el calor específico obtenemos

$$C = \begin{cases} 0 & T > T_C \\ \frac{Nk_B L_0^2}{\left(\frac{T}{T_C}\right)^2 \frac{1}{1-L_0^2} - \frac{T}{T_C}} & T < T_C \end{cases}$$

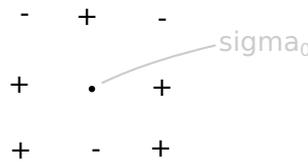
y el gráfico es



Como es discontinuo y con derivada discontinua entonces es un cambio de fase de segundo orden.

14.2. Aproximación de Bethe

Es una aproximación de un orden más. “30 years of shock physics” es un libro de Gamov que nos recomienda. La idea que tuvo Bethe es la de tratar en forma exacta el hamiltoniano sólo para un espín, σ_0 , y aproximar todos los demás.



El hamiltoniano²⁴ es entonces

$$\mathcal{H} = -\mu B \sigma_0 - \underbrace{\mu(B + B') \sum_{i=1}^q \sigma_i}_{\text{El } B' \text{ es aproximado}} - \underbrace{J \sum_{i=1}^q \sigma_0 \sigma_i}_{\text{Esto es exacto}}$$

donde B' es el campo medio que ven todos sus vecinos, o algo así. Lo que hace básicamente es que las interacciones con los primeros vecinos son exactas y las interacciones con los vecinos más lejanos se aproximan con una interacción con un campo medio.

La función de partición es entonces

$$Q = \sum_{\forall \sigma_0, \forall \sigma_i = \pm 1} e^{\beta \mathcal{H}}$$

$$\begin{cases} \alpha = \beta \mu B \\ \alpha' = \beta \mu B' \\ \gamma = \beta J \end{cases} \rightarrow = \sum_{\sigma_0, \sigma_i \in \{\pm 1\}} \exp \left(\alpha \sigma_0 + (\alpha + \alpha') \sum_{i=1}^q \sigma_i + \gamma \sigma_0 \sum_{i=1}^q \sigma_i \right)$$

$$= Q_+ + Q_-$$

donde Q_+ es cuando $\sigma_0 = 1$ y Q_- es cuando $\sigma_0 = -1$. Es decir

$$Q_{\pm} = \sum_{\sigma_i} \exp \left(\pm \alpha + (\alpha + \alpha' \pm \gamma) \sum_{i=1}^q \sigma_i \right)$$

$$= \sum_{\sigma_i} \prod_{i=1}^q \exp (\pm \alpha + (\alpha + \alpha' \pm \gamma) \sigma_i)$$

$$= 2e^{\pm \alpha} \cosh^q (\alpha + \alpha' \pm \gamma) \quad (1)$$

Pareciera que ya tenemos la función de partición que es $Q = Q_+ + Q_-$. El tema es que nos falta conocer α' ya que no conocemos B' . Para encontrarlo (a B') vamos a usar “consistencia”. Vamos a pedir que

$$\bar{\sigma}_0 = \bar{\sigma}_i \rightarrow \text{Consistencia}$$

²⁴Creo que es el hamiltoniano sólo de la partícula σ_0 , pero no estoy seguro.

por el hecho de que σ_0 puede ser cualquier punto de la red. El valor medio de σ_0 lo sacamos por definición de valor medio²⁵

$$\bar{\sigma}_0 = \frac{Q_+ - Q_-}{Q} = \frac{(\sigma_0 = 1) Q_+ + (\sigma_0 = -1) Q_-}{Q}$$

Para el valor de $\bar{\sigma}_i$ vamos a hacer

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_i &= \frac{1}{q} \sum_{i=1}^q \sigma_i \\ ? \rightarrow &= \frac{1}{q} \left(\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \alpha'} \right) \\ &= \frac{1}{q} \frac{1}{Q} 2^q q \left[e^\alpha (\cosh(\alpha + \alpha' + \gamma))^{q-1} \sinh(\alpha + \alpha' + \gamma) + e^{-\alpha} (\cosh(\alpha + \alpha' - \gamma))^{q-1} \sinh(\alpha + \alpha' - \gamma) \right] \\ &= \frac{1}{Q} [Q_+ \tanh(\alpha + \alpha' + \gamma) + Q_- \tanh(\alpha + \alpha' - \gamma)] \end{aligned}$$

Ahora no sé por qué pero

$$Q_+ - Q_- = Q_+ \tanh(\alpha + \alpha' + \gamma) + Q_- \tanh(\alpha + \alpha' - \gamma)$$

Vamos a definir $\delta \stackrel{\text{def}}{=} \alpha + \alpha'$ sólo para escribir menos. Vamos a reordenar así

$$Q_+ [1 - \tanh(\delta + \gamma)] = Q_- [1 + \tanh(\delta - \gamma)]$$

Usando (1) tenemos que

$$\begin{aligned} \frac{Q_+}{Q_-} &= e^{2\alpha} \left[\frac{\cosh(\delta + \gamma)}{\cosh(\delta - \gamma)} \right]^q \quad (2) \\ &= \frac{1 + \tanh(\delta - \gamma)}{1 - \tanh(\delta + \gamma)} \\ &= \frac{\cosh(\delta + \gamma) \cosh(\delta - \gamma) + \sinh(\delta - \gamma)}{\cosh(\delta - \gamma) \cosh(\delta + \gamma) - \sinh(\delta + \gamma)} \end{aligned}$$

Ahora vamos a expandir

$$\begin{aligned} \frac{\cosh(\delta - \gamma) + \sinh(\delta - \gamma)}{\cosh(\delta + \gamma) - \sinh(\delta + \gamma)} &= \frac{e^{\delta - \gamma} + e^{-\delta + \gamma} + e^{\delta - \gamma} - e^{-\delta + \gamma}}{e^{\delta + \gamma} + e^{-\delta - \gamma} - e^{-\delta + \gamma} + e^{-\delta - \gamma}} \\ \text{Cosas que se cancelaron} \rightarrow &= e^{2\delta} \\ &= e^{2\alpha} e^{2\alpha'} \end{aligned}$$

Reemplazando esto en $\frac{Q_+}{Q_-}$ queda algo así

$$e^{2\alpha'} = \left[\frac{\cosh(\alpha + \alpha' + \gamma)}{\cosh(\alpha + \alpha' - \gamma)} \right]^{q-1} \quad (3)$$

Listo, esa ecuación por fea que sea es la que define B' ya que la única incógnita que tenemos es α' .

Como estamos interesados en la magnetización espontánea entonces imponemos el campo magnético externo nulo, o sea $\alpha = 0$, con lo cual la cosa se simplifica y la ecuación anterior queda

$$\alpha' = \frac{q-1}{2} \ln \left(\frac{\cosh(\alpha' + \gamma)}{\cosh(\alpha' - \gamma)} \right)$$

Esta expresión “está buenísima”. Esto es por que si $\gamma = 0$ entonces no hay magnetización ya que los espines no interactúan entre sí y no debería haber magnetización, que es lo que ocurre \checkmark (o sea si $\gamma = 0$ entonces $\alpha' = 0$ porque no hay magnetización \checkmark). “Esta ecuación claramente tiene que ser la que nos da el cambio de fase”, no sé cómo le fue tan obvio.

Cerca de la temperatura de Curie (por debajo) la magnetización de la muestra será muy pequeña, entonces podemos hacer un Taylor de lo anterior

$$\alpha' \approx (q-1) \tanh \gamma \left(\alpha \operatorname{sech}^2 \gamma \frac{\alpha'^3}{3} + \dots \right)$$

Una solución de eso es $\alpha' = 0$ que siempre es solución. Parece que para que las restantes soluciones sean reales necesariamente precisamos que $(q-1) \tanh \gamma > 1$. Entonces la condición para el cambio de fase es justamente

$$(q-1) \tanh \gamma > 1$$

²⁵ Parece que la fórmula es $\bar{\sigma}_0 = \sum \mathbb{P}(\sigma_0) \sigma_0$. Creo que $\bar{\sigma}_0$ es el promedio de σ_0 a lo largo de todos los elementos del ensamble.

o bien

$$\gamma > \tanh^{-1} \left(\frac{1}{q-1} \right)$$

Ahora usamos la identidad que usamos la clase pasada que es $\tanh^{-1} x = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+x}{1-x} \right)$. Entonces

$$\gamma > \frac{1}{2} \ln \left(\frac{q}{q-2} \right) = \gamma_{\text{crítico}} = \gamma_c$$

y como $\gamma = \beta J = \frac{J}{k_B T}$ entonces la temperatura crítica para la transición es

$$T_C = \frac{2J}{k_B} \frac{1}{\ln \left(\frac{q}{q-2} \right)}$$

Observamos que para $q = 2$ la $T_C \rightarrow 0$. Esto es lo que habíamos obtenido para una única dimensión con la aproximación más burda que habíamos hecho antes. Esta aproximación de mayor orden nos introdujo una corrección \checkmark .

Vamos a calcular la magnetización de la muestra

$$\begin{aligned} L &= \bar{\sigma} \\ &= \frac{Q_+ - Q_-}{Q} \\ &= \frac{\frac{Q_+}{Q_-} - 1}{\frac{Q_+}{Q_-} + 1} \\ &= \frac{\frac{\cosh(\delta+\gamma)}{\cosh(\delta-\gamma)} e^{2\delta} - 1}{\frac{\cosh(\delta+\gamma)}{\cosh(\delta-\gamma)} e^{2\delta} + 1} \\ &= \frac{\cosh(\delta+\gamma) e^{2\delta} - \cosh(\delta-\gamma)}{\cosh(\delta+\gamma) e^{2\delta} + \cosh(\delta-\gamma)} \\ &= \frac{e^{3\delta+\gamma} + e^{\delta-\gamma} - e^{\delta-\gamma} - e^{-\delta+\gamma}}{e^{3\delta+\gamma} + e^{\delta-\gamma} + e^{\delta-\gamma} + e^{-\delta+\gamma}} \\ &= \frac{e^{\delta-\gamma} (e^{2\delta} - e^{-2\delta})}{e^{\delta-\gamma} (e^{2\delta} + 2e^{-2\gamma} + e^{-2\delta})} \\ &= \frac{\sinh(2\alpha + \alpha')}{\cosh(2\alpha + 2\alpha') + e^{-2\gamma}} \end{aligned} \quad (4)$$

Recordemos que $L \stackrel{\text{def}}{=} 2 \frac{N_+}{N} - 1$ (de la sección anterior).

Ahora vamos a calcular el parámetro microscópico S , que nos dará N_{++} . Para ello vamos a modificar un toque la función de partición. Vamos a hacer la suma sólo para tres de los cuatro vecinos y no vamos a sumar sobre el σ_0 . De esta forma nos deja la libertad para poder elegir si ambos estarán para arriba, para abajo, u opuestos. O sea que vamos a hacer

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{\sigma_0, \sigma_i \in \{\pm 1\}} \exp \left(\alpha \sigma_0 + (\alpha + \alpha') \sum_{i=1}^q \sigma_i + \gamma \sigma_0 \sum_{i=1}^q \sigma_i \right) \rightarrow \text{La original} \\ &= \sum_{\sigma_0, \sigma_1} \exp(\alpha \sigma_0 + (\alpha + \alpha') \sigma_1 + \gamma \sigma_0 \sigma_1) \sum_{\sigma_i \neq \sigma_j} \exp \left((\alpha + \alpha') \sum_{i=2}^q \sigma_i + \gamma \sigma_0 \sum_{i=2}^q \sigma_i \right) \\ &= \sum_{\sigma_0, \sigma_1} \exp(\alpha \sigma_0 + (\alpha + \alpha') \sigma_1 + \gamma \sigma_0 \sigma_1) [2 \cosh(\alpha + \alpha' + \gamma \sigma_0)]^{q-1} \\ &= Q_{++} + Q_{--} + Q_{+-} \end{aligned}$$

donde Q_{++} es cuando $\sigma_0 = +$ y $\sigma_1 = +$, y así.

Ahora no sé por qué pero sabemos que $N_{++} \propto Q_{++}$, $N_{--} \propto Q_{--}$ y $N_{+-} \propto Q_{+-}$. Entonces

$$N_{++} = A \exp(2\alpha + \alpha' + \gamma) [2 \cosh(\alpha + \alpha' + \gamma)]^{q-1}$$

y

$$N_{--} = A \exp(-2\alpha - \alpha' + \gamma) [2 \cosh(\alpha + \alpha' - \gamma)]^{q-1}$$

$$\text{Usamos (3)} \rightarrow = A \exp(-2\alpha - 3\alpha' + \gamma) [2 \cosh(\alpha + \alpha' + \gamma)]^{q-1}$$

y

$$N_{+-} = A \left[\exp(-\alpha' - \gamma) [2 \cosh(\alpha + \alpha' + \gamma)]^{q-1} + e^{\alpha' - \gamma} [2 \cosh(\alpha + \alpha' - \gamma)]^{q-1} \right]$$

$$\text{Usamos (3)} \rightarrow = 2Ae^{-\alpha' - \gamma} [2 \cosh(\alpha + \alpha' + \gamma)]^{q-1}$$

Lo que sigue es buscar A tal que esto esté normalizado. Lo más fácil para ello es normalizar sabiendo que

$$N_{++} + N_{--} + N_{+-} = \frac{1}{2}qN$$

(supuestamente esa relación la vimos hace unas clases. Creo que es una que sale sólo de contar y luego generalizar). Ahora está haciendo la cuenta pero estoy muy cansado como para copiarla. Simplemente es meter los N_{++} y todo eso en la cuenta anterior y despejar A . El resultado es

$$A = \frac{1}{2}qN \frac{e^{\alpha'}}{[2 \cosh(\alpha + \alpha' + \gamma)]^{q-1}} \frac{1}{2 \cosh(2\alpha + 2\alpha') e^{\gamma} + 2e^{-\gamma}}$$

por lo tanto

$$N_{++} = \frac{1}{2}qN \frac{e^{2\alpha + 2\alpha' + \gamma}}{\cosh(2\alpha + 2\alpha') e^{\gamma} + e^{-\gamma}}$$

y recordemos que $S = 2 \frac{2N_{++}}{qN} - 1$ que es lo que estábamos buscando. Esto nos dice que pueden existir fluctuaciones inclusive si no hay magnetización en la muestra. Este resultado lo recuperamos al hacer el cálculo exacto para los primeros vecinos, en la aproximación que habíamos hecho antes del campo medio esto no existía. Ahora sí ✓ y tiene sentido.

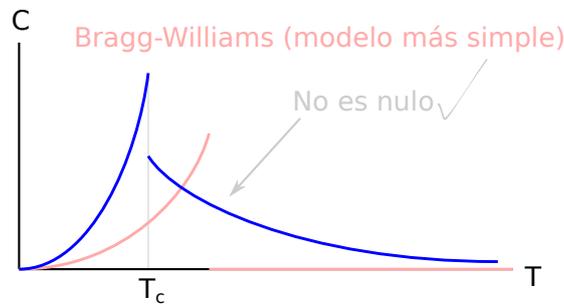
Vamos a calcular ahora el calor específico y la energía de este sistema. No sé cómo pero la energía interna es

$$U = \frac{1}{2}qJN \frac{\cosh(2\alpha') - e^{-2\gamma}}{\cosh(2\alpha') + e^{-2\gamma}}$$

y el calor específico, para $T > T_C$ (tenemos que $\cosh(0) = 1$)

$$C = \frac{1}{2}qNk_B\gamma^2 \text{sech}^2\gamma$$

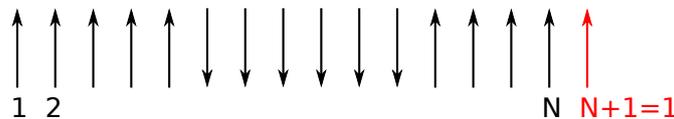
Si plotamos el calor específico para este sistema nos queda así:



14.3. Solución exacta de Ising en 1D

Se resuelve usando una técnica de matriz de transferencia, inventada por Kramers y Wannier. Luego Onsager lo generalizó a 2D.

Sea el sistema siguiente:



donde vamos a imponer la condición de contorno de que sea periódico, es decir que el espín $N + 1$ es igual al 1. El hamiltoniano es

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,j \text{ primeros vecinos}} \sigma_i \sigma_j - \mu B \sum \sigma_i$$

que se lo puede reescribir como

$$\mathcal{H} = -J \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} - \frac{\mu B}{2} \sum_i (\sigma_i + \sigma_{i+1})$$

(no sé por qué, ya en el segundo renglón estoy perdido...). La función de partición es

$$Q = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp(\beta \mathcal{H})$$

Vamos a definir un operador cuántico \hat{P} tal que

$$\langle \sigma | \hat{P} | \sigma' \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \exp \left(\beta \left[J \sigma \sigma' + \frac{\mu B}{2} (\sigma + \sigma') \right] \right)$$

Para cada caso de espín tenemos:

$$\begin{cases} \langle 1 | \hat{P} | 1 \rangle = \exp(\beta [J + \mu B]) \\ \langle -1 | \hat{P} | -1 \rangle = \exp(\beta [J - \mu B]) \\ \langle 1 | \hat{P} | 0 \rangle = \langle 0 | \hat{P} | 1 \rangle = e^{-\beta J} \end{cases}$$

por lo tanto el operador \hat{P} se puede representar con una matriz

$$\hat{P} = \begin{bmatrix} e^{\beta(J+\mu B)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-\mu B)} \end{bmatrix} \rightarrow \text{Matriz de transferencia}$$

Vamos a ver para qué nos sirve este operador. La función de partición la podemos expresar según

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} \langle \sigma_1 | \hat{P} | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | \hat{P} | \sigma_3 \rangle \cdots \langle \sigma_N | \hat{P} | \sigma_{N+1} \rangle \\ \text{Teórica 2} \rightarrow &= \sum_{\sigma_1} \langle \sigma_1 | \hat{P}^N | \sigma_{N+1} \rangle \\ \text{Condiciones de contorno} \rightarrow &= \sum_{\sigma_1} \langle \sigma_1 | \hat{P}^N | \sigma_1 \rangle \\ &= \text{Traza} \left(\hat{P}^N \right) \\ &= \lambda_+^N + \lambda_-^N \end{aligned}$$

donde el paso segundo es por el hecho de que

$$\begin{aligned} |\sigma_i\rangle \langle \sigma_i| &= \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}^T \\ &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \\ &= \hat{1} \rightarrow \text{Identity} \heartsuit \end{aligned}$$

y λ_i son los autovalores de \hat{P} . Vamos a calcular los autovalores del operador, de la forma usual $\det(\hat{P} - \lambda \hat{1}) = 0$, es decir

$$\begin{aligned} \det(\hat{P} - \lambda \hat{1}) &= \begin{vmatrix} e^{\beta(J+\mu B)} - \lambda & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-\mu B)} - \lambda \end{vmatrix} \\ &\vdots \\ &= \lambda^2 - 2\lambda e^{\beta J} \cosh(\beta \mu B) + 2 \sinh(\beta J) \end{aligned}$$

cuyas raíces son

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \cosh(\beta \mu B) \pm \sqrt{e^{2\beta J} \sinh^2(\beta \mu B) + e^{-2\beta J}}$$

Obsérvese que $\lambda_+ > \lambda_- \checkmark$. Como tenemos que $Q = \lambda_+^N + \lambda_-^N$ y $N \gg 1$ entonces vamos a considerar el hecho de que

$$\lambda_+^N \gg \lambda_-^N \rightarrow \text{Porque } \lambda_+ > \lambda_-$$

por lo tanto

$$Q \approx \lambda_+^N$$

(acá ya no es solución exacta pero bueno... Es lo que hay). Vamos a tomar el logaritmo, entonces

$$\begin{aligned} \ln Q &= N \ln \lambda_+ \\ &= N \ln \left(e^{\beta J} \cosh(\beta \mu B) \pm \sqrt{e^{2\beta J} \sinh^2(\beta \mu B) + e^{-2\beta J}} \right) \\ &= N \ln \left(e^{\beta J} \left[\cosh(\beta \mu B) \pm \sqrt{\sinh^2(\beta \mu B) + e^{-4\beta J}} \right] \right) \end{aligned}$$

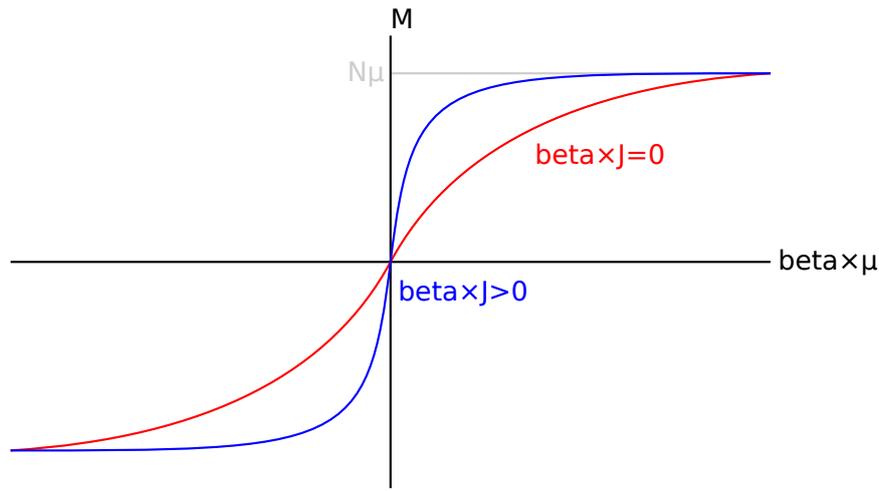
y listo, ya podemos usar eso para calcular cosas termodinámicas como la energía libre de Helmholtz. Ésta es

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Q \\ &= -NJ - k_B T \ln \left(\cosh(\beta\mu B) \pm \sqrt{\sinh^2(\beta\mu B) + e^{-4\beta J}} \right) \end{aligned}$$

Ahora usamos F para calcular la magnetización según

$$\begin{aligned} M &= - \left. \frac{\partial F}{\partial B} \right|_T \\ &= \frac{N\mu \sinh(\beta\mu B)}{\sqrt{\sinh^2(\beta\mu B) + e^{-4\beta J}}} \checkmark \end{aligned}$$

y el gráfico es así:



Observamos que si existe acoplamiento entre primeros vecinos (o sea $J > 0$) entonces se favorece la magnetización de la muestra.

Otro resultado que obtenemos es el hecho de que la susceptibilidad magnética

$$\chi = \left(\left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_T \right) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \infty$$

lo cual significa que la muestra sólo puede magnetizarse en forma permanente si se encuentra a temperatura nula.

Ahora que tenemos la solución exacta, queremos preguntarnos si se forman dominios en el material, o si es todo aleatorio pero con más hacia un lado que hacia el otro. Tenemos la solución exacta así que deberíamos poder saberlo... Para ello vamos a estudiar el valor medio $\langle \sigma_k \sigma_{k+1} \rangle$ para algún k fijo, entonces si nos da positivo significa que preferirán estar orientados en el mismo sentido, si da negativo es que prefieren orientarse opuestos, y si da cero es que es aleatorio.

Para $B = 0$ la función de partición es (primer renglón)

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} \exp \left(\beta J \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} \right) \\ J_i = J \quad \forall N \rightarrow &= \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} \exp \left(\beta \sum_i J_i \sigma_i \sigma_{i+1} \right) \\ &= \underbrace{\sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_{N-1}} \exp \left(\beta \sum_i^{N-1} J_1 \sigma_i \sigma_{i+1} \right)}_{Q_{N-1}} \sum_{\sigma_N = \pm 1} e^{\beta J_N \sigma_N \sigma_{N+1}} \\ &= Q_{N-1} 2 \cosh(\beta J_N \sigma_{N+1}) \\ \cosh(x) = \cosh(-x) \rightarrow &= Q_{N-1} 2 \cosh(\beta J_N) \end{aligned}$$

Ahora repetimos el procedimiento de factorizar un σ afuera, es decir

$$Q_{N-1} = 2Q_{N-2} \cosh(\beta J_{N-1})$$

Ahora simplemente iteramos con esta expresión hasta que al final obtenemos

$$Q = 2^N \prod_{i=1}^N \cosh(\beta J_i)$$

El siguiente paso es tomar el logaritmo

$$\ln Q = N \ln 2 + \sum_{i=1}^N \ln(\cosh(\beta J_i))$$

Ahora sí podemos calcular $\langle \sigma_k \sigma_{k+1} \rangle$. Para ello “miramos fijo” a $Q = \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} \exp(\beta \sum_i J_i \sigma_i \sigma_{i+1})$ y entonces hacemos (cómo se dio cuenta??)

$$\begin{aligned} \langle \sigma_k \sigma_{k+1} \rangle &= \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial J_k} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial J_k} \\ &= \tanh(\beta J_k) \end{aligned}$$

Ahora vamos a calcular la correlación que existe entre dos espines que están a una distancia arbitraria. Si esta correlación nos da alta para espines separados entonces significa que se van a formar espines. Esto es²⁶

$$\begin{aligned} \langle \sigma_k \sigma_{k+r} \rangle &= \langle \sigma_k \sigma_{k+1} \sigma_{k+1} \sigma_{k+2} \sigma_{k+2} \cdots \sigma_{k+r} \rangle \leftarrow \sigma_i^2 \equiv 1 \\ &= \langle (\sigma_k \sigma_{k+1}) (\sigma_{k+1} \sigma_{k+2}) \cdots (\sigma_{k+r-1} \sigma_{k+r}) \rangle \\ &= \prod_{i=k}^{k+r-1} \tanh(\beta J_i) \end{aligned}$$

Si todos los $J_i = J$ (como los definimos) entonces

$$\langle \sigma_k \sigma_{k+r} \rangle = \tanh^r(\beta J) \stackrel{\text{def}}{=} g(r) \rightarrow \text{Función de correlación}$$

que se puede reescribir

$$g(r) = e^{-\frac{r}{\xi}}$$

con

$$\xi = \frac{1}{\ln(\coth(\beta J))} \rightarrow \text{Longitud de correlación}$$

Observamos que la correlación $g(r)$ decae exponencialmente con r y entonces ξ nos da una idea del tamaño de los dominios magnéticos del sistema.

Obsérvese que si $\beta J \gg 1$ entonces

$$\xi \approx \frac{1}{2} e^{2\beta J} \xrightarrow{T \rightarrow 0} +\infty$$

lo cual implica que los dominios magnéticos se hacen infinitamente grandes. Esto no es por el hecho de estar en $T = 0$ sino por estar en la temperatura del cambio de fase para el sistema 1D (en dimensiones más altas esto ocurre a otras temperaturas).

El hecho de que $\xi \rightarrow \infty$ no significa que todos los espines apuntan hacia el mismo lado, sino que no se puede saber hacia dónde apuntan, o algo así. La verdad que no lo entiendo mucho. Significa algo así como que no importa cuántas copias tenga nuestro ensamble, existirán copias de todos los tipos y con todas las configuraciones posibles.

15. Fenómenos críticos

Para mediados del siglo 20 ya había suficiente evidencia experimental para creer que muchos fenómenos críticos tenían cosas en común, como leyes de la forma $\left(\frac{T}{T_C}\right)^\alpha$, convergencia lenta de los ensambles/experimentos, etc. Esto se observaba para sistemas muy diferentes, como por ejemplo un cambio de líquido a gas o una magnetización.

²⁶Otra forma de encontrar el primer renglón de la cuenta es

$$\langle \sigma_k \sigma_{k+1} \sigma_{k+1} \sigma_{k+2} \sigma_{k+2} \cdots \sigma_{k+r} \rangle = \frac{1}{Q} \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial J_k} \right) \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial J_{k+1}} \right) \cdots \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial J_{k+r-1}} \right) Q$$

No sé cómo sabe todo eso, o sea es similar a lo de siempre pero parece que se saca así de una... No sé.

Ising

Para Ising en más de 2D teníamos que la magnetización en función de la temperatura era:



Teníamos además que la magnetización cerca de la temperatura crítica era

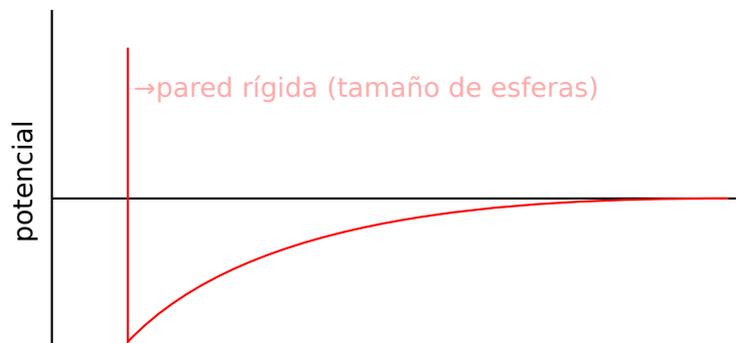
$$M \xrightarrow{T \rightarrow T_C} \mu N \sqrt{3} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{1/2}$$

Además habíamos encontrado (hace un rato) que la longitud de correlación tendía a infinito cuando la temperatura se acerca a la crítica, es decir

$$\text{Long. de correlación} \rightarrow \xi \xrightarrow{T \rightarrow T_C} \infty$$

Gas de Van der Waals

Un gas de Van der Waals es un gas de esferas de volumen finito que interactúan con un potencial de la siguiente forma:



donde la pared es debido a que las esferas tienen un radio y son sólidas.

La ecuación de Van de Waals es

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T$$

donde b es el volumen de cada una de las esferas y a tiene que ver con el coeficiente de interacción de las partículas cuando están lejos.

Van der Waals es un modelo empírico para cambio de fase de líquido-vapor. Para temperaturas muy altas tiende a un gas ideal.

Para obtener el punto crítico en el plano Pv (o sea una presión P_C y un volumen específico v_C) pedimos

$$\frac{\partial P}{\partial v} = \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = 0$$

(no sé por qué) y se obtiene que

$$\text{Punto crítico} \rightarrow \begin{cases} k_B T_C = \frac{8a}{27b} \\ v_C = 3b \\ P_C = \frac{a}{27b^2} \end{cases}$$

Si redefinimos las variables T, P y v como

$$\bar{T} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{T}{T_C} \quad \bar{v} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{v}{v_C} \quad \bar{P} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{P}{P_C}$$

entonces la ecuación de Van der Waals se puede reescribir de una forma más cómoda para usar en el laboratorio que es

$$\left(\bar{P} + \frac{3}{\bar{v}^2}\right) \left(\bar{v} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\bar{T}$$

y funciona muy bien con la realidad ✓.

Podemos despejar

$$\bar{P} = \frac{8}{3} \frac{\bar{T}}{(\bar{v} - 1/3)} - \frac{3}{\bar{v}^2}$$

y si $T < T_C$ entonces estamos en una transición de estado y entonces $P_{\text{líquido}} = P_{\text{gas}}$ por lo tanto

$$\bar{P}_{\text{líquido}} = \bar{P}_{\text{gas}} \quad T < T_C$$

$$\frac{8}{3} \frac{\bar{T}_{\text{líquido}}}{(\bar{v}_{\text{líquido}} - 1/3)} - \frac{3}{\bar{v}_{\text{líquido}}^2} = \frac{8}{3} \frac{\bar{T}}{(\bar{v}_{\text{gas}} - 1/3)} - \frac{3}{\bar{v}_{\text{gas}}^2}$$

de donde se puede despejar

$$\bar{T} = \frac{(3\bar{v}_l - 1)(3\bar{v}_g - 1)(\bar{v}_l + \bar{v}_g)}{8\bar{v}_g^2\bar{v}_l^2}$$

Si ahora tomamos el límite $T \rightarrow T_C^-$ no sé por que pero mandó $\begin{cases} \bar{v}_l \rightarrow 1 \\ \bar{v}_g \rightarrow 1 \end{cases}$ y tomando $\begin{cases} \bar{v}_g = 1 + \Delta\bar{v}/2 \\ \bar{v}_l = 1 - \Delta\bar{v}/2 \end{cases}$ con $\Delta\bar{v} = \bar{v}_g - \bar{v}_l$.

También está diciendo algo de que $v_{\text{líquido}} < v_{\text{gas}}$ siempre. Si reemplazamos lo anterior en la cosa de la temperatura (creo) entonces

$$\bar{T} = 1 - \frac{(\bar{v}_g - \bar{v}_l)^2}{16}$$

por lo tanto

$$\bar{v}_g - \bar{v}_l = 4 \left(1 - \frac{\bar{T}}{T_C}\right)^{1/2}$$

Observamos que justamente la magnitud que nos indica en qué estado estamos, v , depende como $\left(\frac{T}{T_C}\right)^\alpha$ como habíamos dicho. De hecho, es idéntica a la magnetización en Ising.

15.1. Parámetro de orden

El hecho de que cerca de una transición de fase la longitud de correlación diverge, es decir

$$\xi \xrightarrow{T \rightarrow T_C} \infty$$

entonces podemos esperar que el comportamiento del sistema esté dominado por los parámetros termodinámicos y no por las fluctuaciones micro. O sea, por más que el hamiltoniano microscópico sea completamente diferente, el hecho de que $\xi \rightarrow \infty$ hace que se comporten de maneras muy similares.

Vamos a definir entonces el parámetro de orden como aquel parámetro termodinámico asociado a la ruptura de simetría, es decir definimos al parámetro de orden como aquel que satisface

$$\text{En un entorno de } T_C \text{ el parámetro de orden satisface (por definición)} \rightarrow \begin{cases} 0 & T > T_C \\ \neq 0 & T < T_C \end{cases}$$

Obsérvese que lo anterior se satisface en un entorno de T_C , y siempre vamos a poder encontrar un parámetro de orden. Si no encontramos un parámetro de orden, entonces no es una transición crítica.

Vamos a asumir que cerca del punto crítico el único parámetro termodinámico relevante es el parámetro de orden, será nuestro parámetro de control. Cambiar cualquier otra variable no tendrá sentido. No sé por qué, pero es así.

En el caso de un imán el parámetro asociado a la ruptura de simetría es M . Para Ising tenemos que el diferencial trabajo es

$$\delta W = H dM \rightarrow \text{Campo de orden}$$

donde H es el campo de orden. Tomando el cambio de variables

$$t = 1 - \frac{T}{T_C}$$

entonces, para $T < T_C$, tenemos que

$$\text{Ising } T \lesssim T_C \rightarrow \begin{cases} M \sim t^\beta \\ C \sim |t|^{-\alpha} \\ \chi = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial M}{\partial B} \right|_T \sim |t|^{-\gamma} \\ M \sim H^{1/\delta} \end{cases}$$

En el caso de Van der Waals el parámetro de orden es la diferencia de volúmenes específicos y el campo de orden es la presión, es decir

$$\delta W = -P dv \rightarrow \text{Campo de orden}$$

$$\text{Van der Waals } T \lesssim T_C \rightarrow \begin{cases} \bar{v}_g - \bar{v}_l \sim t^\beta \\ C_V \sim |t|^{-\alpha} \\ \kappa = \left. -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T \sim |t|^{-\gamma} \\ v - v_c \sim (P - P_C)^{1/\delta} \end{cases}$$

Los valores de las constantes son $\beta = 1/2$, $\gamma = 1$, $\delta = 3$ y $\alpha = 0$, tanto para Ising como para Van der Waals.

Vemos que estos dos sistemas que son muy distintos, se comportan exactamente de la misma manera.

La generalización de la función para p primeros vecinos es

$$c(r) \sim r^p e^{-\frac{r}{\xi}} \quad \begin{cases} \xi \sim t^{-\nu} \\ p = d - 2 + \eta \end{cases}$$

(creo que $c(r)$ es la función de correlación “medida en metros”, mientras que $g(r)$ en la clase pasada era la función de correlación medida en “número de átomo”).

La gente se dio cuenta de que muchos sistemas tenían estos mismos exponentes en los puntos críticos, y los llamó exponentes críticos. Éstos son

$$\text{Exponentes críticos} \rightarrow \{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \eta, \nu\}$$

En realidad no es que todos los sistemas tienen los mismos exponentes, sino que existen muchos sistemas que tienen los mismos exponentes, otros que tienen otros, y así. Se los clasificó entonces en clases de universalidad que son los sistemas que comparten los exponentes críticos. Por ejemplo Ising y Van de Waals pertenecen a la misma clase de universalidad. Existen, en el mundo real, pocas clases de universalidad y cada una con MUCHOS sistemas.

Parece que en el laboratorio se mide

$$\text{Aleación de dos metales, condensación, imanes reales} \rightarrow \begin{cases} \beta = 0,3 \\ \gamma = 1,2 \\ \delta = 4 \\ \alpha \approx 0 \end{cases}$$

y forman una clase de universalidad.

15.2. Teoría fenomenológica de Landau

Es una teoría que el tipo inventó para explicar los exponentes críticos que se medían en el laboratorio. Supongamos un parámetro de orden m , puede ser el volumen específico, la magnetización, o la función de onda²⁷. Sea b el campo de orden tal que $\delta W = b dm$.

Debido a que m es el parámetro de orden, entonces satisface (por definición)

$$m = \begin{cases} 0 & T \geq T_C \\ \neq 0 & T < T_C \end{cases} \quad b = 0$$

para $b = 0$.

Para $T \approx T_C$ tenemos que

$$m \ll 1 \text{ cuando } T \approx T_C$$

²⁷Para un superfluido o superconductor $m \equiv \psi$. Sí, peculiar.

Vamos a definir la energía libre de Landau como

$$\Psi(t, m) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{F_0}{Nk_B T}$$

donde $t = 1 - T/T_C$ y F_0 la energía libre de Helmholtz evaluada cuando $b = 0$. Debido a que Ψ es simétrica respecto al parámetro crítico²⁸ (en un entorno de T_C) entonces en su expansión de potencias de m sólo nos quedamos con los términos pares, es decir

$$\Psi(t, m) \approx q(t) + r(t)m_0^2 + s(t)m_0^4 + \dots$$

donde m_0 es el parámetro de orden evaluado en un entorno de T_C (no sé por qué no le puso m directamente). A su vez también podemos hacer una expansión de Taylor para cada coeficiente en términos de t en un entorno de $T = T_C$ (o sea un entorno de $t = 0$), es decir

$$q(t) = \sum_{k=0}^{\infty} q_k t^k \quad r(t) = \sum_{k=0}^{\infty} r_k t^k \quad s(t) = \sum_{k=0}^{\infty} s_k t^k$$

Los coeficientes q_k , r_k y s_k son distintos para cada sistema ya que dependen del hamiltoniano, pero no nos interesan. Vamos a usar sólo argumentos de simetría.

Vamos a asumir ahora que Ψ la podemos aproximar a orden m_0^4 y que $s(t) > 0$. Entonces

$$\delta\Psi \approx m_0 \delta m_0 [2r(t) + 4s(t)m_0^2]$$

y vamos a extremar la energía libre de Landau (igual que lo hacemos con la energía libre de Helmholtz), es decir que vamos a ver cuándo

$$\delta\Psi = 0 \rightarrow \text{extremamos}$$

Las posibles soluciones son

$$m_0 = \pm \sqrt{-\frac{r(t)}{2s(t)}}, \quad m_0 = 0$$

Esto está bueno porque nos quedó que el parámetro de orden es o bien nulo o bien dos raíces simétricas con \pm algo. Qué se tiene que cumplir para que los valores de $m_0 = \pm\sqrt{\dots}$ sean reales? Mandó

$$\Rightarrow \begin{cases} r(t) > 0 & T > T_C \quad t < 0 \\ r(t) < 0 & T < T_C \quad t > 0 \end{cases} \Rightarrow r_0 = 0 \text{ y } r_1 < 0 \Rightarrow r(t) \approx r_1 t$$

por lo tanto, al orden más bajo, el parámetro de orden m vale

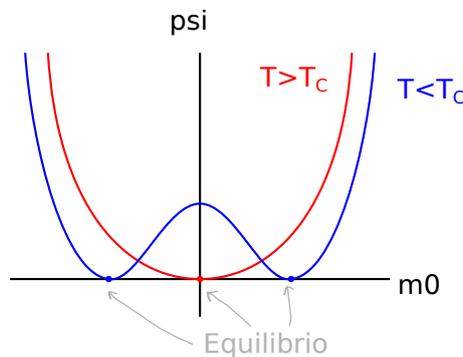
$$m = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \pm \sqrt{\frac{|r_1|}{2s_0}} t^{1/2} & t > 0 \end{cases}$$

(tomamos que $s_0 \neq 0$ porque $s(t) > 0$ para todo t , o algo así). Obtuvimos justamente lo que queríamos ver, $m \sim t^\beta$ con $\beta = 1/2$ ✓.

Si reemplazamos esta m en $\Psi(t, m) \approx q(t) + r(t)m_0^2 + s(t)m_0^4 + \dots$ entonces

$$\Psi_0 = q - |r_1|tm^2 + s_0m_0^4$$

Entonces, el gráfico nos da



²⁸Esto es empírico. En Ising se puede ver en el gráfico que para una temperatura $T < T_C$ entonces la magnetización es $\pm M$ por lo tanto la energía de ambos estados es la misma, o sea que la energía es simétrica respecto al parámetro crítico. Parece que en general se cumple que la energía es simétrica en el parámetro crítico.

y vemos que es justamente lo que pasa en el cambio de fase.

Vamos a calcular ahora los demás exponentes críticos. Si $b \neq 0$ entonces la energía libre de Landau es

$$\Psi(m, t) = q(t) - bm + r(t)m^2 + s(t)m^4$$

Entonces si pedimos nuevamente que $\delta\Psi = 0$ tenemos que

$$0 \approx \delta m (-b + 2r(t)m + 4s(t)m^3)$$

de donde se obtiene que

$$b = (2r(t) + 4s(t)m^2)m$$

y entonces en la temperatura crítica, o sea a $t = 0$, nos queda que

$$b = 4s_0 m^3 \quad \Rightarrow \quad \boxed{m \sim b^\delta} \text{ y } \boxed{\delta = 1/3}$$

que es justo lo que teníamos en no sé dónde \checkmark .

Por otro lado tenemos que

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial b}{\partial m} \right|_T &= \left. \frac{\partial}{\partial m} \right|_T [(2r(t) + 4s(t)m^2)m] \\ &= 2r(t)m + 12s(t)m^2 \\ &\xrightarrow{m \rightarrow 0, t \rightarrow T_C^-} 2r_1 t \end{aligned}$$

y de aquí obtenemos que

$$\boxed{\left. \frac{\partial m}{\partial b} \right|_T} \sim t^\gamma \text{ con } \boxed{\gamma = -1}$$

El último exponente crítico es $C = - \left. \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \right|_{m \rightarrow 0}$ y de aquí se obtiene que $\alpha = 0 \checkmark$. No vamos a hacer la cuenta porque ya nos pasamos del final de la clase.

Esto lo obtuvimos gracias a truncar a orden m_0^4 y asumiendo $s(t)$. Pero parece que a veces esto no anda porque $s(t)$ no siempre es > 0 o también puede pasar que $r_1 < 0$. Entonces hay sistemas que van a requerir expandir Ψ a ordenes mayores de m_0 , y estos pertenecerán a otra clase de universalidad.

El problema con Landau es que nos da los exponentes críticos para la aproximación de campo medio, o sea $\beta = 1/2$, pero en la vida real se observan valores distintos como por ejemplo $\beta = 0,3$. Landau no me permite modificar nada para obtener este valor. También falla en la cantidad de universalidades que nos da. Nos da menos que las del mundo real.

Ejemplo: Ising con campo medio

Parece que en su momento obtuvimos que

$$\begin{aligned} \frac{F_0}{Nk_B T} &= - \frac{\ln Q}{N} \\ &= - \frac{\beta q J}{2} L^2 + \left(\frac{1+L}{2} \right) \ln \left(\frac{1+L}{2} \right) + \left(\frac{1-L}{2} \right) \ln \left(\frac{1-L}{2} \right) \end{aligned}$$

donde $L = \frac{M}{\mu N}$ y $L = \tanh(\beta q L)$. Como $L \sim M$ salvo una constante entonces podemos usarlo como parámetro de orden. Para $L \ll 1$ tenemos que

$$\Psi_0 \approx J^3 q^3 \beta^3 \left[- \frac{\ln 2}{J^3 q^3 \beta^3} - \underbrace{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{J\beta q} \right)}_{r(t) = -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)} L^2 + \underbrace{\frac{J\beta q}{12} (4\beta J q - 3)}_{s(t) \Rightarrow s_0 = \frac{1}{12}} L^4 \right]$$

(no sé de dónde salió lo de $r(t)$ y $s(t)$). Entonces el valor de magnetización ($L \sim M$) es

$$L_0 = \pm \sqrt{3} t^{1/2}$$

por lo tanto la magnetización posta es

$$M = \pm \mu N \sqrt{3} \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^{1/2}$$

Hemos obtenido entonces, a partir de la teoría de Landau, que $M \sim t^\beta$ y que $\beta = 1/2$ tal como obtuvimos en forma manual para Ising de campo medio hace algunas clases.

15.2.1. Teoría de Landau-Ginzburg

Ginzburg es uno de los pocos que aprobaron el examen *mínimo teórico* de Landau.

El problema de la teoría anterior que vimos la clase pasada es básicamente que 1) nos da menos clases de universalidad que las que se observan y 2) sólo nos da 4 de los 6 exponentes críticos. Entonces Landau y Ginzburg la generalizaron. Propusieron que el parámetro de orden m es ahora $m(\mathbf{x})$ (creo que es una densidad, o algo así dijo).

La clase pasada habíamos obtenido que $F = F_0 + a(t)m^2 + b(t)m^4$ o algo así. Si ahora estamos trabajando con un parámetro de orden que es una densidad, $m(\mathbf{x})$, entonces la energía libre de Helmholtz será

$$F = \int dV [F_0 + a(t)m^2 + b(t)m^4]$$

Landau y Ginzburg le agregaron un término adicional, a manopla, para penalizar los gradientes macroscópicos abruptos en el sistema, es decir

$$F = \int dV [F_0 + a(t)m^2 + b(t)m^4 + c(t) |\vec{\nabla} m|^2]$$

O sea que con eso favorecemos los estados que son “suaves” en el espacio, por ello penalizamos $\vec{\nabla}_r m$.

Ahora vamos a hacer lo mismo que hicimos la clase pasada, pedimos que la variación de F sea nula. Esto es

$$\begin{aligned} \delta F &= \int dV [2am \delta m + 4bm^3 \delta m + 2c\vec{\nabla} m \cdot \vec{\nabla} m \delta m] \\ \vec{\nabla} m \cdot \vec{\nabla} m = \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} m \delta m) - \delta m \nabla^2 m \rightarrow &= \int dV [2am \delta m + 4bm^3 \delta m - 2c\nabla^2 m \delta m] \\ &= \int dV \delta m [2am + 4bm^3 - 2c\nabla^2 m] \end{aligned}$$

donde el término $\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} m \delta m)$ se cancela por algo de que cuando lo integrás te da cero, o no sé bien por qué. Pedir que $\delta F = 0$ es pedir que el corchete sea nulo, entonces se obtiene

$$c\nabla^2 m = am + 2bm^3$$

Observamos que si $\nabla^2 m = 0$ (o sea, muestra homogénea) entonces se obtiene el mismo resultado que la clase pasada (?). En cambio, si la muestra goza de cierta inhomogeneidad con $\nabla^2 m \neq 0$, ahí está la magia.

Ejemplo: superfluido Bose-Einstein Si estamos a temperaturas bajas entonces gran parte del superfluido estará en el estado fundamental. Vamos a tomar a la función de onda ψ como el parámetro de orden. Lo tomamos como parámetro de orden por el hecho de que si estamos debajo de la temperatura crítica entonces la función de onda es algo macroscópico que describe a todo el sistema, en cambio por encima de la temperatura crítica cada partícula tiene su propia función de onda y entonces la ψ del sistema es nula. O algo así. Entonces la energía libre de Landau será

$$F = \int dV [F_0 + a|\psi|^2 + b|\psi|^4 + c|\vec{\nabla} \psi|^2]$$

Ahora no tengo idea por qué pero considero que ψ es independiente de ψ^* , entonces para analizar el δF sólo varía uno... No sé, no me cierra en absoluto. Mandó

$$\begin{aligned} \delta F &= \int dV [a\psi \delta\psi^* + 2b\psi^2\psi^* \delta\psi^* + c\vec{\nabla} \psi \cdot \vec{\nabla} \delta\psi^*] \\ \vec{\nabla} \psi \cdot \vec{\nabla} \delta\psi^* = \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \psi \delta\psi^*) - \nabla^2 \psi \delta\psi^* \rightarrow &= \int dV \delta\psi^* [a\psi + 2b\psi^2\psi^* - c\nabla^2 \psi] \end{aligned}$$

por lo tanto

$$c\nabla^2 \psi = a\psi + 2b|\psi|^2 \psi$$

Si tomamos $c = \frac{\hbar^2}{2m}$, $a = V_{\text{externo}}(\mathbf{x})$ donde V es el potencial y $b = \frac{2\pi\hbar N}{m}\alpha$ donde α es la *longitud de scattering entre dos bosones*, entonces nos queda algo muy parecido a la ecuación de Schrödinger

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = V\psi + \frac{4\pi\hbar N}{m} \alpha |\psi|^2 \psi$$

que se conoce como la ecuación de Gross Pitaevskii independiente del tiempo (o Schrödinger no lineal) y describe a un condensado de bosones a $T \rightarrow 0$. Parece que los describe bastante bien. Hace poco salió un paper donde usan esta ecuación para hacer no sé qué con un condensado de BE, dijo.

15.3. Hipótesis de invariancia de escala

Lo primero que vamos a mencionar es que, como vimos hace algunas clases, la longitud de correlación ξ satisface

$$\xi \xrightarrow{T \rightarrow T_C} \infty$$

La función de correlación, recordemos, era

$$c(r) = r^{-p} e^{-\frac{r}{\xi}}$$

donde²⁹ $p = d - 2 + \eta$ Entonces en un entorno del punto crítico tenemos que

$$c(r) \xrightarrow{T \rightarrow T_C} r^{-p}$$

Esta función tiene algunas características peculiares. Supongamos un cambio de variables $r' = \frac{r}{\ell}$ donde ℓ es una cantidad adimensional (por ejemplo 2). Entonces

$$\begin{aligned} c(r') &\xrightarrow{T \rightarrow T_C} \ell^p r^{-p} \\ &= \ell^p c(r) \end{aligned}$$

es decir que

$$c\left(\frac{r}{\ell}\right) = \ell^p c(r) \quad \leftarrow \text{Sólo para } T \rightarrow T_C$$

lo cual implica que la función de correlación es homogénea de grado nosecuanto. Esto quiere decir que la correlación entre dos puntos cualesquiera es la misma que entre otros dos que están separados otra distancia distinta. O sea, la correlación entre dos puntos que están separados una distancia r es exactamente la misma que entre dos puntos separados en r' sólo que multiplicada por un factor. Esto implica que la función de correlación es invariante en la escala, no importa si estamos midiendo en la escala de los metros, los centímetros, los milímetros, etc.

La hipótesis de invariancia de escala consiste en asumir que en un entorno de T_C no sólo la función de correlación sino todos los parámetros termodinámicos intensivos³⁰ son invariantes en la escala.

Lo bueno de esta hipótesis es que termina mostrando que existen relaciones matemáticas entre los exponentes críticos y resulta que sólo hay 2 que son independientes. Esto simplifica la cosa y hace que los grupos de universalidad estén simplemente definidos por dos y no seis exponentes. Por otro lado, cuando hagamos la siguiente teoría (grupos de normalización o algo así), si logramos demostrar que se satisface la hipótesis de invariancia de escala entonces todo lo que hagamos hoy será exactamente cierto \checkmark .

“Si un alfajor fuese un fractal entonces el hambre del mundo se resolvería multiplicando al alfajor por un factor de escala”.

Pregunta de final “expliquen invariancia de escala”.

Veamos qué implica asumir que todas las magnitudes termodinámicas son invariantes de escala. Hay muchas herramientas que permiten hacer el análisis, vamos a usar el análisis dimensional que es lo más sencillo. Vamos a normalizar la energía libre de Landau con el volumen, es decir $\frac{\Psi}{V}$. Sus unidades son

$$\begin{aligned} \left[\frac{\Psi}{V}\right] &= \left[\frac{F}{k_B T V}\right] \\ &= \left[\frac{\ln Q}{V}\right] \\ &= \frac{1}{\text{longitud}^d} \\ &= \ell^{-d} \end{aligned}$$

donde d es la cantidad de dimensiones. Entonces, pedir que Ψ sea invariante de escala implica que lo podremos escribir como

$$\frac{\Psi}{V}(m, t) = \ell^{-d} f\left(\frac{m}{\ell^D}, \frac{t}{\ell^\Delta}\right)$$

donde no entiendo qué estamos haciendo. Lo anterior implica que tiene que ser una función homogénea de esa forma, o algo así.

En lo anterior hemos asumido que existe una longitud característica y le asignamos ℓ . Pero cerca del punto crítico no tenemos una ℓ que podamos definir. Entonces cerca del punto crítico tenemos que $\xi \sim t^{-\nu}$ (qué estamos haciendo ¿?, no entiendo nada). Entonces cerca del punto crítico

$$\left[\frac{\Psi}{V}\right] \sim \ell^{-d} \sim \xi^{-d} \sim t^{\nu d}$$

²⁹Esta última formulita la acabo de ver en el pizarrón después de un rato largo, no sé de dónde salió ni cuándo la escribí.

³⁰Pedimos que sean los intensivos y no los extensivos ya que los extensivos son invariantes de escala por definición.

El calor específico es

$$C = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \sim t^{-\alpha}$$

por lo tanto

$$\frac{\Psi}{V} \sim t^{2-\alpha} \sim t^{\nu d}$$

por lo tanto

$$\boxed{\nu d = 2 - \alpha} \rightarrow \text{Relación de Josephson}$$

Lo anterior es exacto. No tengo idea qué es lo que hicimos, bajón.

Vamos a repetir lo mismo para la magnetización por unidad de volumen. Sus unidades son de

$$\left[\frac{M}{V} \right] = \left[\sqrt{c(0)} \right]$$

donde $\sqrt{c(0)}$ es “la raíz cuadrada de la función de correlación evaluada en el origen” (este paso fue medio mágico). Esto es

$$\left[\frac{M}{V} \right] \sim L^{-\frac{d-2+\eta}{2}}$$

donde L es una unidad de longitud. Pero además $L \sim t^{-\nu}$ por lo que

$$\left[\frac{M}{V} \right] \sim t^{\nu \frac{d-2+\eta}{2}}$$

y en términos de los exponentes críticos la magnetización era $M \sim t^\beta$ por lo tanto

$$2\beta = \nu(d - 2 + \eta) \quad (1)$$

Ahora no sé por qué mandó lo siguiente

$$M = \frac{\partial F}{\partial B} \Rightarrow \left[\frac{M}{V} \right] = \frac{\left[\frac{F}{k_B T V} \right]}{\left[\frac{B}{k_B T} \right]} \Rightarrow \left[\frac{B}{k_B T} \right] \sim L^{-\frac{d-2+\eta}{2}} \sim t^{\nu \frac{d+2-\eta}{2}} \sim M^\delta$$

Ya ni tiene sentido anotar lo que está diciendo, no entiendo una goma y está siendo muy desprolijo a mi juicio. Mezcló las m y las M . El resultado importante de todo lo anterior es

$$2\beta\delta = \nu(2 + d - \eta) \quad (2)$$

Ahora arrancó con otro análisis dimensional

$$\begin{aligned} [k_B T \chi] &= \frac{\left[\frac{M}{V} \right]}{\left[\frac{B}{k_B T} \right]} \\ &\sim t^{\nu \frac{d+2-\eta}{2}} \\ &\sim t^{\nu(\eta-2)} \end{aligned}$$

Antes habíamos visto que la susceptibilidad va como $\chi \sim t^{-\gamma}$ por lo tanto

$$\gamma = \nu(2 - \eta) \rightarrow \text{Relación de Fisher}$$

Usando las relaciones (1), (2), Fisher y Josephson se termina obteniendo que

$$\begin{cases} \alpha + 2\beta + \gamma = 2 & \text{Relación de Rushbrooke} \\ \gamma = \beta(\delta - 1) & \text{Relación de Widom} \\ \gamma = \nu(2 - \eta) & \text{Relación de Fisher} \\ \nu d = 2 - \alpha & \text{Relación de Josephson} \end{cases}$$

son las relaciones entre los exponentes críticos. Se observa en el laboratorio que estas relaciones se cumplen.

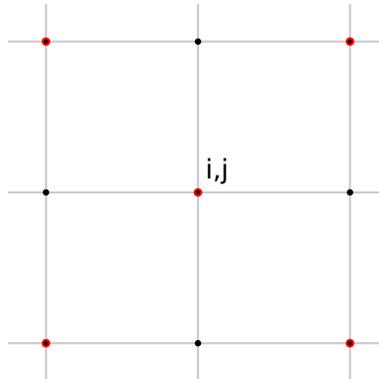
Estas relaciones nos explican la existencia de clases de universalidad por el hecho de que cuando nos acercamos a la temperatura crítica entonces se deben satisfacer estas relaciones y por ende, fijados sólo dos parámetros, todos los demás tienen que ser los mismos.

16. Grupo de renormalización

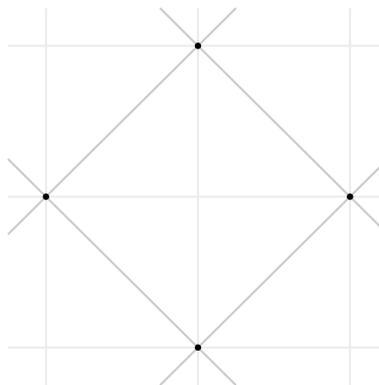
Falté, pedir los temas. Es la clase del día 21/06.

16.1. Ising 2D

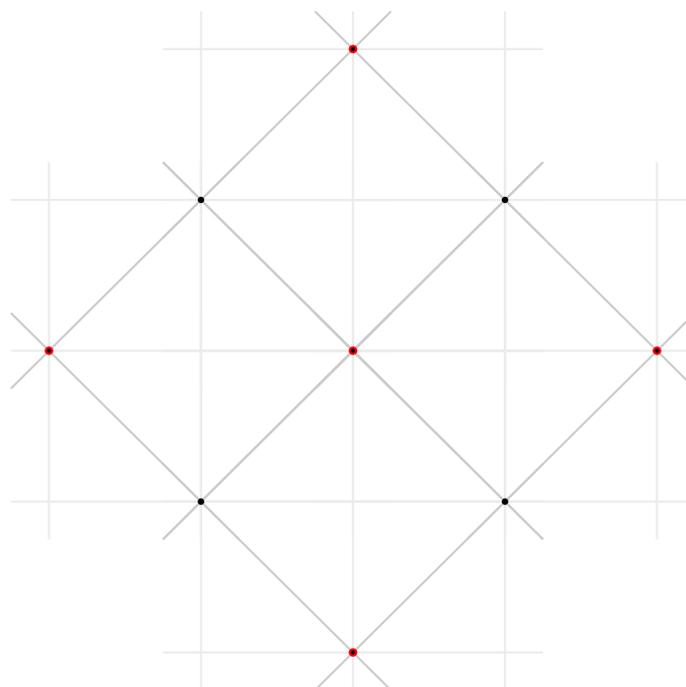
Supongamos una red de Ising 2D



Vamos a hacer lo mismo que hicimos la clase pasada: tratar de sumar todos los pares o sobre todos los impares. Esto implica sumar entre todos los que marqué en rojo en la fotito. La nueva red que se obtiene es:



Obsérvese que se obtiene una nueva grilla cuadrada con lo cual podemos repetir el procedimiento:



y así podemos seguir hasta el infinito. El factor de cambio de escala es $\sqrt{2}$ porque vamos por las diagonales. O sea en cada paso la distancia entre primeros vecinos se incrementa en $\sqrt{2}$ porque vamos por las diagonales.

Vamos a escribir el hamiltoniano (para campo de orden igual a cero, “por supuesto”) que es

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\forall i,j} (\sigma_{ij} \sigma_{i+1,j} + \sigma_{ij} \sigma_{i,j+1})$$

(“no puse el $\frac{1}{2}$ porque no simetricé” dijo). La función de partición es

$$Q = \sum_{\forall \{\sigma_{ij}\}} \prod_{ij} e^{K_1 (\sigma_{ij} \sigma_{i+1,j} + \sigma_{ij} \sigma_{i,j+1})}$$

donde $K_1 = \beta J$. Esa función de partición es exacta.

Vamos a tomar un espín i, j fijo. Su contribución a la función de partición es:

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma_{ij}=\pm 1} e^{K_1 (\sigma_{ij} \sigma_{i+1,j} + \sigma_{ij} \sigma_{i-1,j} + \sigma_{ij} \sigma_{i,j+1} + \sigma_{ij} \sigma_{i,j-1})} &= \sum_{\sigma_{ij}=\pm 1} e^{K_1 \sigma_{ij} (\sigma_{i+1,j} + \sigma_{i-1,j} + \sigma_{i,j+1} + \sigma_{i,j-1})} \\ &= 2 \cosh (K_1 [\sigma_{i+1,j} + \sigma_{i-1,j} + \sigma_{i,j+1} + \sigma_{i,j-1}]) \end{aligned}$$

Ahora tenemos que ver qué hay que hacer para que los términos de la función de partición no cambien al aplicar los cambios de escala que planteamos al principio con esos dibujitos tan pintorescos. Lamentablemente este es otro de esos momentos en los que no tengo idea qué estamos haciendo. Mandó

$$\begin{aligned} 2 \cosh (K_1 [\sigma_{i+1,j} + \sigma_{i-1,j} + \sigma_{i,j+1} + \sigma_{i,j-1}]) &= \exp \left[K'_0 + \frac{K'_1}{2} [\sigma_{i-1,j} \sigma_{i,j+1} + \sigma_{i,j-1} \sigma_{i+1,j} + \sigma_{i+1,j} \sigma_{i,j-1} + \sigma_{i,j-1} \sigma_{i-1,j}] + \dots \right. \\ &\quad \left. \dots + K'_2 [\sigma_{ij+1} \sigma_{ij-1} + \sigma_{i-1,j} \sigma_{i+1,j}] + K'_3 \sigma_{i-1,j} \sigma_{i+1,j} \sigma_{i,j+1} \sigma_{i,j-1} \right] \end{aligned}$$

Hace fácil 30 minutos que estamos fabricando y debatiendo la expresión anterior. Parece que se hace iterando con no sé qué, pero Mininni la sacó tipo galarazo. Recreo de 7 minutos.

Ahora vamos a derivar las ecuaciones de recurrencia (?). Esto implica evaluar la igualdad anterior para todos los casos de los valores independientes de los σ . Sinceramente no entiendo. Me limito a copiar

$$\begin{cases} \sigma_{i+1,j} = 1 \\ \sigma_{i-1,j} = 1 \\ \sigma_{i,j+1} = 1 \\ \sigma_{i,j-1} = 1 \end{cases} \rightarrow 2 \cosh (4K_1) = e^{K'_0 + 2K'_1 + 2K'_2 + K'_3}$$

$$\begin{cases} \sigma_{i+1,j} = 1 \\ \sigma_{i-1,j} = 1 \\ \sigma_{i,j+1} = -1 \\ \sigma_{i,j-1} = 1 \end{cases} \rightarrow 2 \cosh (2K_1) = e^{K'_0 - K'_3}$$

$$\begin{cases} \sigma_{i+1,j} = 1 \\ \sigma_{i-1,j} = -1 \\ \sigma_{i,j+1} = 1 \\ \sigma_{i,j-1} = -1 \end{cases} \rightarrow 2 = e^{K'_0 - 2K'_1 + 2K'_2 + K'_3}$$

$$\begin{cases} \sigma_{i+1,j} = 1 \\ \sigma_{i-1,j} = 1 \\ \sigma_{i,j+1} = -1 \\ \sigma_{i,j-1} = -1 \end{cases} \rightarrow 2 = e^{K'_0 - 2K'_2 + K'_3}$$

De lo anterior se puede despejar

$$\begin{cases} K'_0 = \ln 2 + \frac{1}{2} \ln (\cosh (2K_1)) + \frac{1}{8} \ln (\cosh (4K_1)) \\ K'_1 = \frac{1}{4} \ln (\cosh (4K_1)) \\ K'_2 = \frac{1}{8} \ln (\cosh (4K_1)) \\ K'_3 = \frac{1}{8} \ln (\cosh (4K_1)) - \frac{1}{2} \ln (\cosh (2K_1)) \end{cases}$$

Obsérvese que $K'_1 > K'_2 > K'_3$ que significa que la interacción con primeros vecinos es mayor que la de segundos y mayor que la de terceros (o lo que sea K'_3 , no es terceros vecinos en realidad se llama "interacción a cuatro espines"). K_0 es el campo medio. Nos vamos a quedar sólo con las ecuaciones para K'_1 y K'_2 porque el K'_0 no nos interesa no sé por qué y el K'_3 es muy complicado para hacer a mano en clase. Entonces la transformación del grupo de renormalización es

$$\begin{cases} K'_1 = \frac{1}{4} \ln(\cosh(4K_1)) \\ K'_2 = \frac{1}{8} \ln(\cosh(4K_1)) \end{cases}$$

Esto lo podemos resolver con una computadora, pero vamos a simplificarlo aún más para hacerlo en la clase. Lo que vamos a hacer es despreocupar la interacción de segundos vecinos y reforzar la de primeros vecinos (esto es algo empírico y no tiene justificación alguna) entonces

$$\begin{aligned} K'_1 &= \frac{1}{4} \ln(\cosh(4K_1)) + \frac{1}{8} \ln(\cosh(4K_1)) \\ &= \frac{3}{8} \ln(\cosh(4K_1)) \end{aligned}$$

Esto último será nuestra relación de recurrencia.

Veamos entonces cuáles son los puntos fijos de esto:

1. $K_1^* = 0$ (significa $J = 0$ o $T \rightarrow \infty$) este punto fijo es trivial. Corresponde a un sistema completamente desordenado. Es estable.
2. $K_1^* \rightarrow \infty$ (significa $J \rightarrow \infty$ o $T \rightarrow 0$) y también es trivial. Significa que el sistema está completamente ordenado.
3. $K_1^* = K_C = \beta_C J = \frac{J}{k_B T_C} = 0,507\dots$ y corresponde al cambio de fase. La solución exacta de Onsager para Ising en 2D da que $\frac{J}{k_B T_C} = 0,440\dots$. Este es un punto crítico inestable.

Vamos a calcular ahora los exponentes críticos. No sé de dónde tenemos lo siguiente

$$\frac{\Psi(K)}{V} = \ell^d \frac{\Psi(K')}{V}$$

que significa que las funciones termodinámicas son homogéneas de grado d (lo vimos al hacer invariancia de escala o algo así, hace dos clases). Lo aplicamos a la energía libre de Landau Ψ . K es el vector de estados parece, o algo así. Para el sistema actual tenemos que $\ell = \sqrt{2}$ y $d = 2$. Pero por el momento vamos a olvidarnos de esto y vamos a considerarlos como parámetros que pueden tomar cualquier valor. Vamos a pararnos en el entorno del punto crítico K_C y aplicar una perturbación

$$\begin{aligned} \delta k' &= K' - K_C \\ &\approx \left. \frac{\partial R}{\partial K} \right|_{K_C} \delta k \\ &= \left. \frac{\partial R}{\partial K} \right|_{K_C} (K - K_C) \\ &= \lambda (K - K_C) \end{aligned}$$

donde λ es un simple numerito. No sé de dónde sacó que

$$\begin{aligned} K - K_C &= \frac{J}{k_B T} \left(1 - \frac{T}{T_C} \right) \\ &= K t \end{aligned}$$

Desconozco completamente el por qué de lo siguiente

$$\delta k' = \lambda \delta k = \ell^y \delta k$$

Mandó lo siguiente

$$\frac{\Psi}{V}(\delta k) = \ell^{-d} \frac{\Psi}{V}(\ell^y \delta k)$$

y usando no sé qué lo cambió a

$$\frac{\Psi}{V}(t) = \ell^{-d} \frac{\Psi}{V}(\ell^y t)$$

Si tomamos $\ell = |t|^{-\frac{1}{y}}$ entonces

$$\frac{\Psi}{V}(t) = |t|^{\frac{d}{y}} \underbrace{\frac{\Psi}{V}\left(\frac{t}{|t|}\right)}_f$$

de lo anterior se obtiene (?)

$$\frac{d}{y} = 2 - \alpha$$

Ahora vamos a despejar el valor de y usando $\lambda = \ell^y$ por lo tanto $y = \frac{\ln \lambda}{\ln \ell}$. Ya ni copio, no sé qué estamos haciendo, pero ni idea de nada en absoluto.