

# MECÁNICA ESTADÍSTICA

## Fundamentos de Mecánica Estadística.

### Problema 1.

Una partícula de masa  $m$  se mueve a lo largo del eje  $x$  entre dos barreras de potencial infinitas situadas en  $x = 0$  y  $x = l$ . Indicar la trayectoria de la partícula en el espacio de las fases. Obtener el volumen fásico  $\Gamma(E)$ . Demostrar que  $\Gamma(E)$  es constante si la pared situada en  $x = l$  se desplaza una cantidad infinitesimal  $dl$ .

### Solución:

Una partícula libre dentro de una caja unidimensional tendrá el hamiltoniano de una partícula libre:

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} \quad (1)$$

La evaluación del volumen fásico del sistema pasa por calcular la hipersuperficie de energía constante, que en este caso es:

$$H(q, p) = E \Rightarrow \frac{p^2}{2m} = E \Leftrightarrow p = \pm\sqrt{2mE} \quad (2)$$

Luego las hipersuperficies  $H = E$  son las que se muestran en la figura 1. El volumen fásico de la región del espacio de las fases en la que  $H \leq E$  será entonces:

$$\Gamma(E) = 2 \frac{\sqrt{2mE}}{h} l = \int_{H \leq E} \frac{dpdq}{h} = \frac{2}{h} pl \quad (3)$$

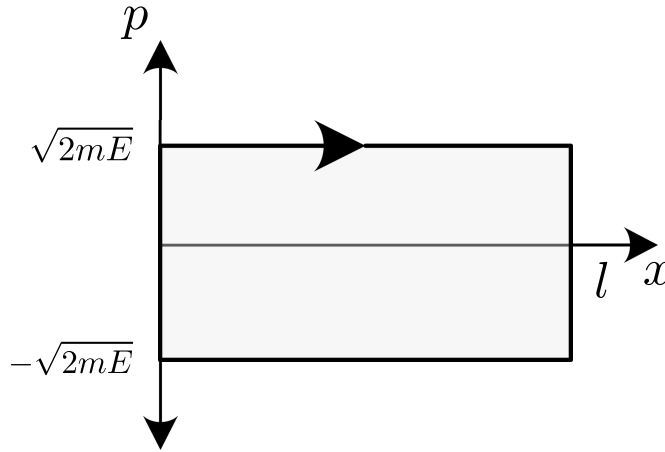


Figura 1: Hipersuperficie de energía constante.

Notemos que este mismo resultado lo podríamos obtener (re)contando el número de estados cuánticos de partícula en ese potencial:

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2}; \quad (4)$$

$$\Gamma(E) = \sum_n \Theta(E - E_n) = \sum_{E_n \leq E} 1 \approx \sqrt{\frac{2ml^2 E_n}{\pi^2 \hbar^2}} = 2 \frac{\sqrt{2mE_n}}{h} l \quad (5)$$

Consideremos la variación del volumen fásico anterior cuando desplazamos lentamente con una velocidad  $|\vec{u}| \ll p/m$  una de las barreras de potencial. De esta forma durante el desplazamiento tendrán

lugar múltiples colisiones entre la barrera y la partícula. Si nos ponemos en el sistema de referencia de la barrera de potencial móvil tenemos por conservación de momento:

$$p'_i = p'_f \quad (6)$$

$$p'_i = m \left( \frac{p_i}{m} - u \right) \quad (7)$$

$$p'_f = m \left( \frac{p_f}{m} + u \right) \quad (8)$$

De lo que podemos deducir fácilmente que:

$$p_f = p_i - 2mu \Rightarrow \delta p_1 = -2mu \quad (9)$$

Evidentemente la velocidad de desplazamiento de la pared  $\delta l = u\delta t$ . Además, una colisión tarda en producirse  $\tau = 2l/(p/m)$ , por lo que en el tiempo  $\delta t$  se producen,

$$N = \frac{\delta t}{\tau} = \frac{p\delta t}{2lm} = \frac{p\delta l}{2mlu} \quad (10)$$

colisiones que provocan un cambio en el momento

$$\delta p = N\delta p_1 = -p\frac{\delta l}{l} \quad (11)$$

Esto implica que  $\delta p l = -p\delta l \Leftrightarrow \delta(pl) = 0$ , lo que conlleva que:

$$\delta\Gamma(E) = \frac{2}{h}\delta(pl) = 0 \quad (12)$$

Este proceso es, por lo tanto, un proceso cuasiestático e isoentrópico, ya que  $\delta\Gamma = 0 \Rightarrow \delta S = 0$ .

**Problema 2.** Un péndulo simple constituido por una pequeña masa  $m$  cuelga de una cuerda de longitud  $l$ , oscilando con una pequeña amplitud. Obtener la ecuación que describe el movimiento del péndulo en el espacio de las fases  $(\theta, p_\theta)$ , donde  $\theta$  es el ángulo de oscilación y  $p_\theta$  el ímpetu generalizado. Calcular  $\Gamma(E)$ . Suponiendo que el hilo pasa por un pequeño orificio abierto en una placa horizontal y que, mediante una fuerza  $F$ , se tira lentamente del hilo a través del orificio acortando su longitud en una cantidad  $dl$ , demostrar que, en este proceso,  $d\Gamma = 0$ .

**Solución:**

El espacio fásico está definido en este caso por las variables  $(\theta, p_\theta)$ . El hamiltoniano del péndulo puede escribirse como:

$$H(\theta, p_\theta) = T + V = \frac{p_\theta^2}{2ml^2} - mgl \cos(\theta) \quad (13)$$

Suponiendo que los ángulos de oscilación son suficientemente pequeños podemos desarrollar el coseno en serie de Taylor reteniendo únicamente los términos de menor orden:

$$H(\theta, p_\theta) = \frac{p_\theta^2}{2ml^2} - mgl \left( 1 - \frac{\theta^2}{2} \right) \quad (14)$$

La hipersuperficie de energía constante  $H(\theta, p_\theta) = E$  que permite calcular el volumen fásico del sistema:

$$\Gamma(E) = \int_{H \leq E} \frac{d\theta dp_\theta}{h} \quad (15)$$

es,

$$H(\theta, p_\theta) = E = \frac{p_\theta^2}{2ml^2} - mgl + \frac{1}{2}mgl\theta^2 \quad (16)$$

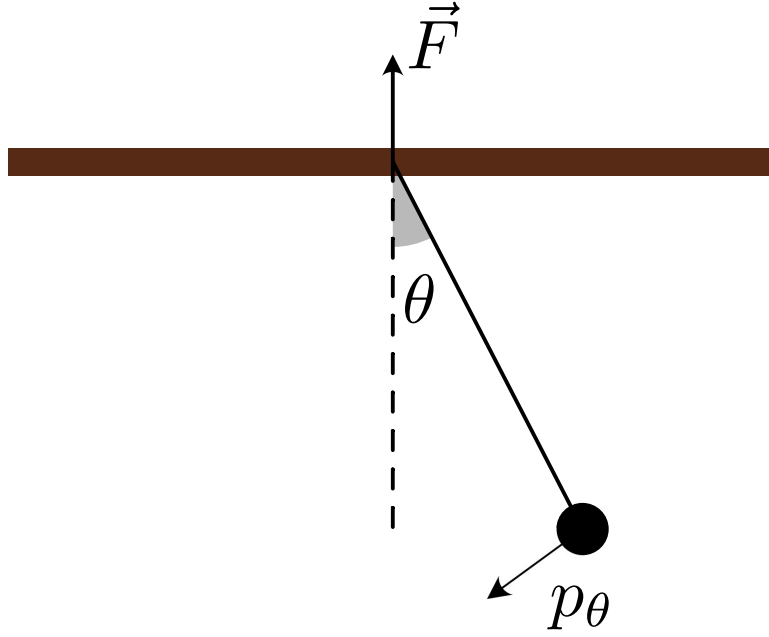


Figura 2: Esquema del ejercicio

o lo que es lo mismo:

$$\frac{p_\theta^2}{2ml^2} + \frac{1}{2}mgl\theta^2 = E + mgl \quad (17)$$

lo que corresponde a la elipse de la figura 3 en el espacio fásico del sistema y, por lo tanto:

$$\Gamma(E) = \int_{H \leq E} \frac{d\theta dp_\theta}{h} = \frac{1}{h} \pi ab = \frac{2\pi}{h} \sqrt{\frac{l}{g}} (E + mgl) \quad (18)$$

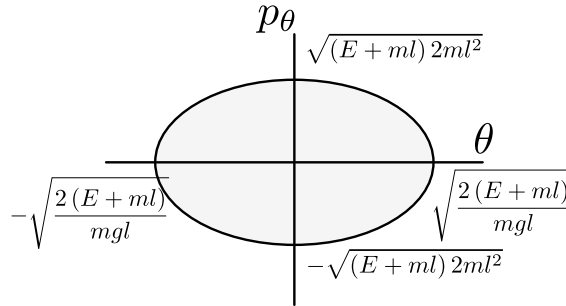


Figura 3: Elipse que forma el espacio fase.

Si modificamos de manera cuasiestática la longitud del hilo,  $\delta l$  el volumen fásico varía como:

$$d\Gamma = \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)_l dE + \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial l} \right)_E dl \quad (19)$$

Por otro lado, la fuerza que actúa sobre el péndulo para modificar su longitud será:

$$F = -\frac{\partial H}{\partial l} = \frac{p_\theta^2}{ml^3} + mg \left( 1 - \frac{\theta^2}{2} \right) \quad (20)$$

Dado que el proceso se realiza de forma cuasiestática durante su transcurso tendrán lugar múltiples oscilaciones y por lo tanto podemos substituir la fuerza por la fuerza media:

$$\bar{F} = \frac{1}{2l} (E + 3mgl) \quad (21)$$

Donde hemos usado que:

$$\bar{F} = \frac{\bar{p}_\theta^2}{ml^3} + mg \left(1 - \frac{\bar{\theta}^2}{2}\right) \quad (22)$$

$$\frac{\bar{p}_\theta}{2ml^2} + \frac{1}{2}mgl\bar{\theta}^2 = E + mgl \quad (23)$$

y que para un oscilador armónico:

$$\frac{\bar{p}_\theta}{2ml^2} = \frac{1}{2}mgl\bar{\theta}^2 = \frac{1}{2}(E + mgl) \quad (24)$$

Usando el primer principio de la termodinámica:

$$\delta E = -\delta W = -\frac{1}{2l}(E + 3mgl)\delta l \quad (25)$$

por lo que substituyendo en la ecuación 19:

$$d\Gamma = 0 \quad (26)$$

**Problema 3.** Calcular la densidad de estados traslacionales de una partícula no relativista en una caja de lado  $a$  en dimensiones  $D = 1$  y  $D = 2$ . Comparar con el resultado para  $D = 3$  y generalizar a dimensión arbitraria. Repítase el ejercicio para el caso de partículas relativistas y ultrarrelativistas. (Nota: El volumen de una esfera en un espacio de  $D$  dimensiones es  $V_D = r^D \pi^{D/2} / \Gamma(D/2 + 1)$ , donde  $\Gamma(x) = (x - 1)!$  es la función gamma de Euler;  $\Gamma(3/2) = (1/2)! = \sqrt{\pi}/2$ ).

**Solución:**

Para una partícula en una caja el “volumen” de un estado en el espacio de las  $k$  es  $\delta k = \pi/a$ .

**D=1** La “esfera” (hiperesfera) en dimensión 1 es el segmento de longitud  $k$ . Por lo tanto el número de estados de traslación en esta hiperesfera es:

$$N(k) = \frac{2k}{\left(\frac{2\pi}{a}\right)}, \quad (27)$$

donde el factor 2 da cuenta de que  $k$  debe ser mayor que 0.

Por lo tanto :

$$N(k) = \frac{a}{\pi}k \quad (28)$$

Usando la relación de dispersión de partículas no relativistas:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{(\hbar k)^2}{2m} \Rightarrow k = \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar} \quad (29)$$

y por lo tanto el volumen fásico en el espacio de energías es:

$$N(E) = \frac{a}{\pi} \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar} = \frac{a}{\pi\hbar} (2m)^{1/2} E^{1/2} \quad (30)$$

por lo que:

$$g(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \frac{a}{h} (2m)^{1/2} E^{-1/2} \quad (31)$$

**D=2** En este caso la hiperesfera de radio  $k$  en el espacio de las  $k$  es el área de un círculo de radio  $k$ :

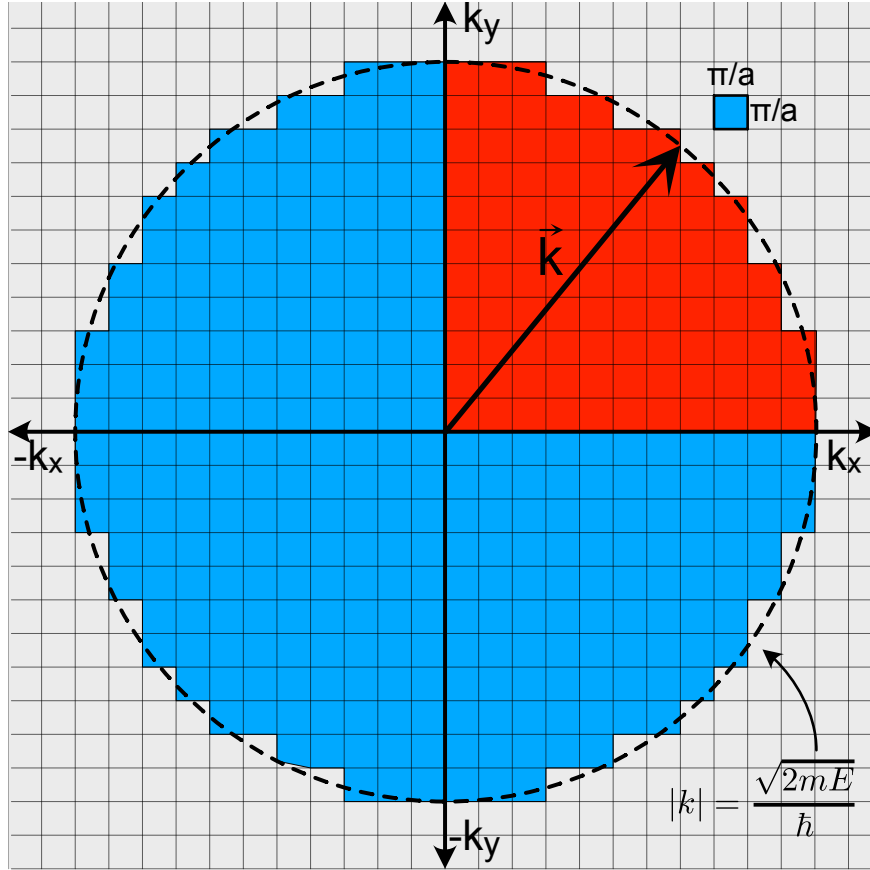


Figura 4: Esquema del cálculo de la densidad de estados.

$$N(k) = \frac{\pi k^2}{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} = \frac{a^2}{4\pi} k^2 \quad (32)$$

y usando de nuevo la relación de dispersión no relativista tenemos:

$$N(E) = \frac{a^2}{4\pi} \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{\pi a^2}{h^2} 2mE \quad (33)$$

y consecuentemente:

$$g(E) = \frac{a^2}{h^2} 2m\pi \quad (34)$$

**D arbitraria** El número de estados con vector de onda menor que  $k$  (es decir, con energía menor que  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ ) está dado, como de costumbre por el volumen de la hipersfera de radio  $k$  en el espacio de dimensión  $D$  dividido por el volumen de un estado en dicha dimensión.

$$N(k) = \frac{V_D(k)}{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^D} = \frac{a^D}{(2\pi)^D} V_D(k) \quad (35)$$

donde  $V_D(k)$  es el volumen de la esfera de radio  $k$  en el espacio de dimensión  $D$  y viene dado por:

$$V_D(k) = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2 + 1)} k^D = \frac{\pi^{D/2}}{(D/2)!} k^D \quad (36)$$

Consecuentemente:

$$N(k) = \frac{\pi^{D/2} a^D}{(2\pi)^D \left(\frac{D}{2}\right)!} k^D \Rightarrow N(E) = \frac{\pi^{D/2} a^D}{(2\pi)^D (D/2)!} \frac{(2mE)^{D/2}}{\hbar^D} \quad (37)$$

Que podemos reexpresar como:

$$N(E) = \frac{\pi^{D/2} a^D}{h^D (D/2)!} (2m)^{D/2} E^{D/2} \quad (38)$$

La densidad de estados puede obtenerse de manera inmediata a partir del volumen fásico anterior:

$$g(E) = \frac{\pi^{D/2} a^D}{h^D (D/2 - 1)!} (2m)^{D/2} E^{D/2-1} \quad (39)$$

---

**Problema 4.** Encontrar el volumen fásico  $\Gamma(E)$  de un sistema constituido por  $N$  osciladores de frecuencia  $\nu$  y masa unidad. Obtener la energía del sistema.

**Solución:**

Vamos a calcular el volumen fásico por oscilador. Para ello encontramos la hipersuperficie de energía constante:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2, \quad (40)$$

que da lugar a una hipersuperficie con forma de elipse (véase el ejercicio anterior).

$$\Gamma(E) = \int_{H \leq E} \frac{dpdx}{h} = \frac{1}{h} \pi ab = \frac{\pi}{h} \sqrt{2mE} \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} = \frac{2\pi E}{h\omega} = \frac{E}{h\nu} \quad (41)$$

Calculemos ahora el volumen fásico de los  $N$  osciladores. En un espacio  $2N$ -dimensional, tendremos que la hipersuperficie de energía constante es:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m (2\pi\nu)^2 q^2 \right) \quad (42)$$

Haciendo el cambio de variable:

$$x_i = \frac{p_i}{\sqrt{2m}}, \quad x_{N+i} = \sqrt{\frac{m}{2}} 2\pi\nu q_i \quad (43)$$

podemos escribir el hamiltoniano como:

$$H = \sum_{i=1}^{2N} x_i^2 \quad (44)$$

de modo que la hipersuperficie de  $E$  constante es una esfera en un espacio de  $2N$  dimensiones que es:

$$\Gamma(E) = \left( \frac{1}{\pi\nu} \right)^N \int_{\sum_i x_i^2 \leq E} \frac{1}{h^N} \prod_{i=1}^{2N} dx_i = \frac{1}{(\pi\nu)^N} \frac{\pi^N E^N}{h^N N!} \quad (45)$$

de modo que

$$\Gamma(E) = \frac{1}{N!} \left( \frac{E}{h\nu} \right)^N \quad (46)$$

A partir de este resultado tenemos:

$$S = k_B \ln [\Gamma(E)] \Rightarrow \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln [\Gamma(E)]}{\partial E} = \frac{N}{E} \quad (47)$$

$$E = N k_B T \quad (48)$$

**Problema 5.** Considerar un sistema macroscópico cualquiera a temperatura ambiente. ¿En qué factor aumenta el volumen fásico del mismo si éste absorbe un fotón de luz visible de longitud de onda  $\lambda = 5 \times 10^{-5}$  cm?

**Solución:**

Vamos a plantear 2 soluciones diferentes para este ejercicio:

- **Método 1** Cuando el sistema absorbe un fotón de energía  $E_\gamma = h\nu$ , la energía del sistema pasa

$$E \longrightarrow E + E_\gamma$$

de tal manera que el volumen fásico cambia en:

$$\alpha = \frac{\Gamma_N(E + E_\gamma)}{\Gamma_N(E)} \Leftrightarrow \ln(\alpha) = \ln[\Gamma_N(E + E_\gamma)] - \ln[\Gamma_N(E)] \quad (49)$$

Desarrollando la expresión en serie de Taylor en torno a  $E_\gamma \approx 0$ , tendremos:

$$\ln(\alpha) \approx \ln[\Gamma_N(E)] + \frac{\partial \ln[\Gamma_N(E)]}{\partial E} E_\gamma + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln[\Gamma_N(E)]}{\partial E^2} E_\gamma^2 + O(E_\gamma^3) - \ln[\Gamma_N(E)] \quad (50)$$

$$\ln(\alpha) \approx \frac{\partial \ln[\Gamma_N(E)]}{\partial E} E_\gamma + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln[\Gamma_N(E)]}{\partial E^2} E_\gamma^2 + O(E_\gamma^3) \quad (51)$$

Usando las relaciones termodinámicas tenemos que:

$$\frac{\partial \ln[\Gamma_N(E)]}{\partial E} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} \quad (52)$$

Además teniendo en cuenta que la capacidad calorífica es  $C = \frac{\partial E}{\partial T}$  tenemos que:

$$\frac{\partial^2 \ln[\Gamma_N(E)]}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{k_B T} = -\frac{1}{C k_B T^2} \quad (53)$$

Con lo que substituyendo en la ecuación 49 obtenemos:

$$\ln(\alpha) \approx \frac{E_\gamma}{k_B T} - \frac{1}{2} \frac{E_\gamma^2}{C k_B T^2} \quad (54)$$

Ahora bien, como  $CT$  es del orden de la energía del sistema, esta magnitud crecerá con el número de partículas y será por lo tanto mucho mayor que la energía del fotón ( $E_\gamma$ ). Por lo tanto podemos despreciar el termino a segundo orden en  $E_\gamma$  en la expansión:

$$\ln(\alpha) \approx \frac{E_\gamma}{k_B T} \quad (55)$$

Por lo tanto en estas condiciones:

$$\alpha \approx e^{E_\gamma/k_B T} \quad (56)$$

- **Método 2** Supongamos que tenemos una densidad de estados de la forma:

$$\Gamma_N(E) = f(N) E^{\alpha N} \quad (57)$$

De forma que su energía crece linealmente con la temperatura:

$$E = \alpha N k_B T \quad (58)$$

Al absorber un fotón pasamos de  $E \rightarrow E + E_\gamma$ :

$$\Gamma_N(E + E_\gamma) = f(N) (E + E_\gamma)^{\alpha N} = f(N) E^{\alpha N} \left(1 + \frac{E_\gamma}{E}\right)^{\alpha N} = \Gamma_N(E) \left(1 + \frac{E_\gamma}{E}\right)^{\alpha N} \quad (59)$$

Usando la relación entre E y T:

$$\Gamma_N(E + E_\gamma) = \Gamma_N(E) \left(1 + \frac{E_\gamma}{k_B T} \frac{1}{\alpha N}\right)^{\alpha N} \quad (60)$$

Usando la definición del número e:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{N}\right)^N = e \Rightarrow \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + a \frac{1}{N}\right)^N = e^a \quad (61)$$

Y teniendo en cuenta que un sistema macroscópico el número de partículas es del orden del número de Avogadro podemos aproximar:

$$\Gamma_N(E + E_\gamma) \approx \Gamma_N(E) e^{E_\gamma/k_B T} \quad (62)$$

**Problema 6.** Demostrar, utilizando el teorema de Liouville, que un sistema con energía finita y que ocupa un volumen finito vuelve, después de un tiempo finito, prácticamente a casi cualquier estado inicial dado (Teorema de Poincaré).

**Solución:**

Durante el transcurso de la evolución temporal del sistema el volumen fásico se transforma como se muestra en la figura. En base al teorema de Liouville tenemos que los volúmenes fásicos coinciden salvo un conjunto de medida nula:

$$g_0 = g_\tau \Rightarrow \Gamma_0 = \Gamma_\tau \quad (63)$$

Consecuentemente ambos volúmenes contienen el mismo número de puntos, y por tanto, transcurrido un tiempo suficientemente grande, todos ellos volverán a ocupar una posición en el espacio fásico tan próxima a la inicial como se quiera.

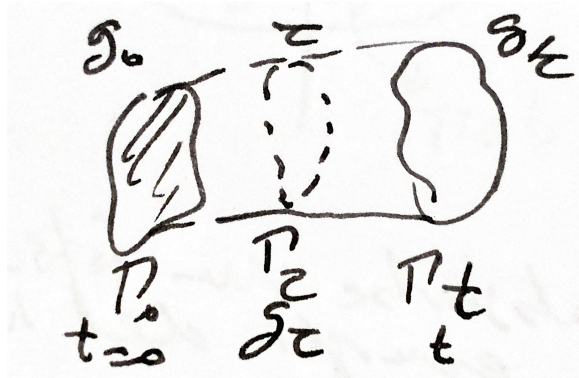


Figura 5: Evolución del espacio fase

**Problema 7.** Considerar un sistema de  $N$  espines  $1/2$  localizables (por ejemplo, asociados a los iones de un cristal), en presencia de un campo magnético aplicado  $H$  y en contacto con un termostato que le impone una temperatura canónica  $T$ .

- i) Escribir el valor medio de la magnetización del sistema de espines,  $\langle M \rangle$ , en función del valor medio de la magnetización de un espín dado,  $\langle \mu \rangle$ . Justificar esta factorización de  $\langle M \rangle$ .
- ii) Escribir la evolución temporal de  $\langle M \rangle(t)$  en función de las probabilidades  $p_+(t)$  y  $p_-(t)$  de cada espín individual.
- iii) Escribir las ecuaciones maestras canónicas que gobiernan la evolución temporal de  $p_+(t)$  y  $p_-(t)$  suponiendo que las probabilidades de transición entre los microestados individuales son  $w_{+-}$  y  $w_{-+}$ .
- iv) ¿Cuál es la relación entre  $w_{+-}$  y  $w_{-+}$ ?
- v) Calcular  $d\langle M \rangle(t)/dt$  en función de las probabilidades de transición individuales.
- vi) Calcular  $\langle M \rangle(t)$  en función de  $\langle M \rangle(0)$  y el valor de la magnetización a tiempos muy largos  $t \rightarrow \infty$ .
- vii) Repítase el ejercicio en el caso de que el sistema se encuentre aislado térmicamente cuando  $H = 0$ .

**Solución:**

- i) Escribir el valor medio de la magnetización del sistema de espines,  $\langle M \rangle$ , en función del valor medio de la magnetización de un espín dado,  $\langle \mu \rangle$ . Justificar esta factorización de  $\langle M \rangle$ .

La magnetización para una configuración dada del sistema la calculamos como:

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i. \quad (64)$$

Dado que solo tenemos dos orientaciones posibles para los espines, a favor ( $\mu_+$ ) o en contra ( $\mu_-$ ) del campo, podemos trabajar únicamente con la componente paralela al campo (eje  $z$  por ejemplo) y simplificar la suma como:

$$M = n_+ \mu_+ + n_- \mu_-, \quad (65)$$

donde  $n_+$  y  $n_-$  son el número de espines orientados a favor y en contra del campo respectivamente. Teniendo en cuenta que el módulo de la magnetización de un espín es el mismo, vaya o no en el sentido del campo, tendremos  $\mu_+ = -\mu_- = \mu$ , y por tanto:

$$M = \mu (n_+ - n_-). \quad (66)$$

Tomando valores medios:

$$\langle M \rangle = \mu (\langle n_+ \rangle - \langle n_- \rangle) = \mu N (p_+ - p_-) = N \langle \mu \rangle, \quad (67)$$

donde hemos usado que  $n_{\pm} = N p_{\pm}$ , siendo  $p_{\pm}$  la probabilidad de encontrar un espín en una determinada orientación respecto al campo, y que la magnetización media de un espín es:

$$\langle \mu \rangle = \mu (p_+ - p_-) \quad (68)$$

Naturalmente, podemos escribir la ecuación 67 porque los espines son independientes entre sí.

- ii) Escribir la evolución temporal de  $\langle M(t) \rangle$  en función de las probabilidades  $p_+(t)$  y  $p_-(t)$  de cada espín individual.

Partiendo de la ec. 67 tenemos que la evolución temporal de la magnetización la podemos calcular como:

$$\frac{d\langle M \rangle}{dt} = \mu N \left( \frac{dp_+}{dt} - \frac{dp_-}{dt} \right). \quad (69)$$

- **iii)** Escribir las ecuaciones maestras canónicas que gobiernan la evolución temporal de  $p_+(t)$  y  $p_-(t)$  suponiendo que las probabilidades de transición entre los microestados individuales son  $\omega_{+-}$  y  $\omega_{-+}$ .

Usando la ecuación maestra tenemos que:

$$\frac{dp_+(t)}{dt} = \omega_{-+}p_-(t) - \omega_{+-}p_+(t) \quad (70)$$

$$\frac{dp_-(t)}{dt} = \omega_{+-}p_+(t) - \omega_{-+}p_-(t) \quad (71)$$

- **iv)** ¿Cuál es la relación entre  $\omega_{+-}$  y  $\omega_{-+}$ ?

Al tratarse de un sistema en contacto con un termostato (colectividad canónica) se cumple la relación de balance detallado:

$$\omega_{+-}p_+ = \omega_{-+}p_- \quad (72)$$

- **v)** Calcular  $d\langle M \rangle(t)/dt$  en función de las probabilidades de transición individuales.

Partiendo de la ec. 69 y usando las relaciones del apartado iii) podemos obtener:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle M \rangle(t)}{dt} &= \mu N [(\omega_{-+}p_- - \omega_{+-}p_+) - (\omega_{+-}p_+ - \omega_{-+}p_-)] = \\ &= 2\mu N (\omega_{-+}p_- - \omega_{+-}p_+) = \\ &= 2\mu N [\omega_{-+}(1 - p_+) - \omega_{+-}p_+] = \\ &= 2\mu N [\omega_{-+} - (\omega_{-+} + \omega_{+-})p_+]. \end{aligned} \quad (73)$$

Hemos usado también que la distribución de probabilidad de los posibles estados está normalizada ( $p_+ + p_- = 1$ ). Por otro lado, partiendo de la ec. 67, podemos encontrar la relación:

$$\langle M \rangle = \mu N (p_+ - p_-) = \mu N (2p_+ - 1) \Rightarrow p_+ = \frac{\langle M \rangle}{2\mu N} + \frac{1}{2}. \quad (74)$$

Sustituyendo en la ec. 73:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle M \rangle(t)}{dt} &= 2\mu N \left[ \omega_{-+} - (\omega_{-+} + \omega_{+-}) \left( \frac{\langle M \rangle}{2\mu N} + \frac{1}{2} \right) \right] = \\ &= 2\mu N \left[ \omega_{-+} - \frac{1}{2}(\omega_{-+} + \omega_{+-}) - \frac{\langle M \rangle}{2\mu N}(\omega_{-+} + \omega_{+-}) \right] = \\ &= 2\mu N \left[ \frac{1}{2}(\omega_{-+} - \omega_{+-}) - \frac{\langle M \rangle}{2\mu N}(\omega_{-+} + \omega_{+-}) \right] = \\ &= \mu N(\omega_{-+} - \omega_{+-}) - \langle M \rangle(\omega_{-+} + \omega_{+-}) \end{aligned} \quad (75)$$

- **vi)** Calcular  $\langle M \rangle(t)$  en función de  $\langle M \rangle(0)$  y el valor de la magnetización a tiempos muy largos  $t \rightarrow \infty$ .

Si resolvemos la ecuación diferencial 75 podemos obtener:

$$\langle M \rangle(t) = N\mu \frac{\omega_{-+} - \omega_{+-}}{\omega_{-+} + \omega_{+-}} + A e^{-(\omega_{-+} + \omega_{+-})t}. \quad (76)$$

A tiempos muy largos la exponencial se anula y por tanto:

$$\langle M \rangle_\infty = N\mu \frac{\omega_{-+} - \omega_{+-}}{\omega_{-+} + \omega_{+-}}. \quad (77)$$

Por otro lado para  $t = 0$ :

$$\langle M \rangle_0 = \langle M \rangle_\infty + A \Rightarrow A = \langle M \rangle_0 - \langle M \rangle_\infty. \quad (78)$$

Por lo tanto:

$$\langle M \rangle(t) = \langle M \rangle_\infty + (\langle M \rangle_0 - \langle M \rangle_\infty)e^{-(\omega_{-+} + \omega_{+-})t}. \quad (79)$$

Podemos calcular el valor de la magnetización del sistema en el estado estacionario ( $\langle M \rangle_\infty$ ) si usamos la ecuación de balance detallado introducida en el apartado iv) y que en la colectividad canónica:

$$p_+(t) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_+} = \frac{1}{Z} e^{+\beta \mu H} \quad (80)$$

$$p_-(t) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_-} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mu H} \quad (81)$$

Así pues, a tiempos largos:

$$\begin{aligned} \langle M \rangle_\infty &= N\mu \frac{\omega_{-+} - \omega_{+-}}{\omega_{-+} + \omega_{+-}} = N\mu \frac{\frac{\omega_{-+}}{\omega_{+-}} - 1}{\frac{\omega_{-+}}{\omega_{+-}} + 1} = \\ &= N\mu \frac{\frac{p_+}{p_-} - 1}{\frac{p_+}{p_-} + 1} = N\mu \frac{\frac{e^{\beta \mu H}}{e^{-\beta \mu H}} - 1}{\frac{e^{\beta \mu H}}{e^{-\beta \mu H}} + 1} = \\ &= N\mu \frac{e^{\beta \mu H} - e^{-\beta \mu H}}{e^{\beta \mu H} + e^{-\beta \mu H}} = N\mu \tanh(\beta \mu H) \end{aligned} \quad (82)$$

- **vii)** Repítase el ejercicio en el caso de que el sistema se encuentre aislado térmicamente cuando  $H = 0$ .

En este caso, por la regla de oro de Fermi, las probabilidades de transición entre microestados son iguales ( $\omega_{+-} = \omega_{-+} = \omega$ ). Teniendo esto en cuenta y sustituyendo en la solución obtenida para la magnetización (ec. 76) tenemos:

$$\langle M \rangle(t) = A e^{-(\omega_{-+} + \omega_{+-})t} = \langle M \rangle_0 e^{-2\omega t}. \quad (83)$$

Como era de esperar, en ausencia de campo externo, a tiempos largos la magnetización es nula.

**Problema 8.** Obténgase, mediante la aplicación del principio de entropía máxima, la distribución de probabilidad de la colectividad generalizada:

$$P_l = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta E_l - \xi X_l}; \quad \Xi = \sum_l e^{-\beta E_l - \xi X_l}$$

$$\frac{dS}{k_B} = \beta d\bar{E} + \xi dX$$

donde  $X$  es una variable extensiva y  $\xi$  su fuerza canónica conjugada. Demuéstrese que la colectividad generalizada es equivalente a la colectividad canónica y estúdiense particularmente el caso  $X = V$  y  $\xi = \beta p$  (colectividad isotérmica-isobárica).

**Solución:**

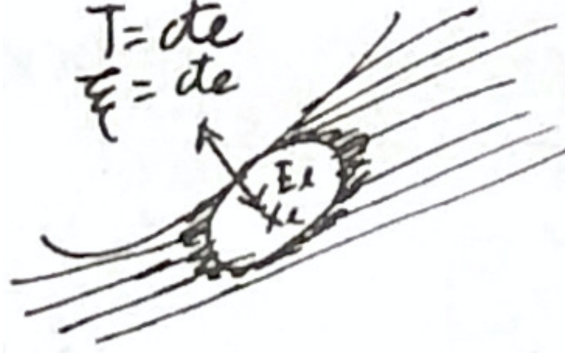


Figura 6: Sistema en contacto con un foco térmico y de  $X$

Evidentemente, en este caso las variables fluctuantes son  $E_l, X_l$  por lo que la información conocida acerca del sistema comprende la normalización de la distribución de probabilidad y los valores medios de las magnitudes  $(E_l, X_l)$ , que deben estar definidas y son medibles experimentalmente:

$$\sum_l P_l = 1 ; \quad \sum_l P_l E_l = \bar{E} ; \quad \sum_l P_l X_l = \bar{X}. \quad (84)$$

En este caso, la aplicación del principio de entropía máxima de Jaynes conduce a:

$$\delta L[P_l] = 0 \Leftrightarrow \delta \left\{ -k_B \sum_l P_l \ln P_l - \alpha' \sum_l P_l - \beta' \sum_l P_l E_l - \gamma' \sum_l P_l X_l \right\} = 0, \quad (85)$$

o lo que es equivalente:

$$-k_B \sum_l (\ln P_l + 1 + \alpha + \beta E_l + \gamma X_l) \delta P_l = 0, \quad (86)$$

donde hemos redefinido las constantes de la manera habitual. Luego, la probabilidad del microestado  $l$  del sistema será:

$$P_l = e^{-1-\alpha} e^{-\beta E_l} e^{-\gamma X_l}. \quad (87)$$

Usando nuevamente la condición de normalización y la conexión con la termodinámica:

$$S = -k_B \sum_l P_l \ln P_l, \quad (88)$$

obtenemos:

$$e^{-1-\alpha} = \frac{1}{\Xi} = \frac{1}{\sum_l e^{-\beta E_l - \gamma X_l}} \quad (89)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}; \quad (\text{de la manera usual})$$

$$\begin{aligned} k_B \xi &= \left( \frac{\partial S}{\partial \bar{X}} \right)_{\bar{E}} = -k_B \frac{\partial}{\partial \bar{X}} \left[ \sum_l \frac{e^{-\beta E_l - \gamma X_l}}{\Xi} \ln \left( \frac{e^{-\beta E_l - \gamma X_l}}{\Xi} \right) \right] = \\ &= k_B \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \bar{X}} \right)_{\bar{E}} - k_B \gamma + k_B \bar{X} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \bar{X}} \right)_{\bar{E}}, \end{aligned} \quad (90)$$

y  $\ln \Xi$  depende de  $\bar{X}$  a través de  $\gamma$  como de costumbre:

$$\left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \bar{X}} \right)_{\bar{E}} = -\frac{1}{\Xi} \sum_l X_l \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \bar{X}} \right)_{\bar{E}} e^{-\beta E_l - \gamma X_l} = -\bar{X} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \bar{X}} \right)_{\bar{E}}. \quad (91)$$

Luego:

$$k_B \xi = \left( \frac{\partial S}{\partial \bar{X}} \right)_{\bar{E}} = -k_B \bar{X} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \bar{X}} \right)_{\bar{E}} + k_B \gamma + k_B \bar{X} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \bar{X}} \right)_{\bar{E}}, \quad (92)$$

y por lo tanto:

$$\xi = \gamma. \quad (93)$$

Consecuentemente, la distribución de probabilidad asociada a los microestados de una colectividad generalizada es:

$$P_l = \frac{e^{-\beta E_l - \xi X_l}}{\Xi} \quad (94)$$

$$\Xi = \sum_l e^{-\beta E_l - \xi X_l}$$

Lógicamente, la suma sobre todos los microestados del sistema podemos realizarla, usando el teorema de Fubini, sumando sobre los estados con una cierta energía:

$$\sum_l \sim \sum_{\{X\}} \sum_E \Rightarrow \sum_l e^{-\beta E_l} \sim \sum_{\{X\}} \sum_{X=cte}^i e^{-\beta E_i^{(X)}} = \sum_E g(N, X, E) e^{-E/k_B T}, \quad (95)$$

donde la segunda de las sumas se extiende a microestados del sistema con  $X = cte$  y  $E_i^{(X)}$  representa la energía del microestado  $i$  del sistema con  $X = cte$ . Así la función de partición asociada a la colectividad generalizada es:

$$\Xi = \sum_{\{X\}} e^{-\xi X} \sum_{X=cte}^i e^{-\beta E_i} = \sum_{\{X\}} e^{-\xi X} Z(T, X), \quad (96)$$

donde hemos introducido la función de partición canónica de un sistema con  $X = cte$ :

$$Z(T, X) = \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (97)$$

Por lo tanto:

$$\Xi = \sum_{\{X\}} e^{-\xi X} Z(T, X), \quad (98)$$

que como vemos es la transformada de Laplace de la función de partición canónica. Esto prueba la equivalencia de la colectividad generalizada y la canónica (que a su vez hemos visto que es equivalente a la microcanónica). Si concretamos para la **colectividad isotérmica-isobárica**, tenemos que:

$$k_B \xi = \left( \frac{\partial S}{\partial \bar{V}} \right)_{\bar{E}} = \frac{p}{T} \Rightarrow \xi = \beta p. \quad (99)$$

Luego:

$$\Xi(T, p) = \sum_V e^{-\beta p V} Z(T, V) \stackrel{V \text{ continua}}{=} \int_0^\infty dV e^{-\beta p V} Z(T, V) \quad (100)$$

$$P_l = \frac{e^{-\beta(E_l + pV_l)}}{\Xi}; \quad \Xi = \int_0^\infty dV e^{-\beta p V} \sum_l e^{-\beta E_l^{(V)}}. \quad (101)$$

La función termodinámica característica de esta colectividad será la energía libre de Gibbs:

$$G(T, p, N) = -k_B T \ln \Xi(T, p, N). \quad (102)$$

**Problema 9.** Usando el principio de entropía máxima, demuéstrese que la distribución de probabilidad menos sesgada que se puede atribuir a una variable aleatoria de la que se conoce su varianza,  $\sigma = \langle x^2 \rangle$ , es la distribución gaussiana. Supóngase, para simplificar y sin pérdida alguna de generalidad, que se trata de una variable aleatoria de media nula ( $\langle x \rangle = 0$ ).

**Solución:**

En el caso de que conozcamos la varianza de una distribución de probabilidad tenemos que la información conocida es:

$$\sum_l P_l = 1 ; \quad \sum_l P_l x_l^2 = \langle x^2 \rangle = s_x^2 \quad (\langle x \rangle = 0). \quad (103)$$

Consecuentemente, el principio de entropía máxima de Jaynes establece que la distribución de probabilidad óptima es aquella que maximiza la entropía de la distribución de probabilidad

$$S\{P_l\} = -k_B \sum_l P_l \ln P_l \quad (104)$$

sometida a las restricciones de la información conocida, i.e. maximiza la lagrangiana:

$$L\{P_l\} = S\{P_l\} + \alpha \sum_l P_l + \beta \sum_l P_l x_l^2. \quad (105)$$

Así,

$$\delta L = -k_B \sum_l \left( \ln P_l + 1 - \frac{\alpha}{k_B} - \frac{\beta}{k_B} x_l^2 \right) \delta P_l = 0 \quad (106)$$

y por lo tanto:

$$P_l = e^{-1 + \frac{\alpha}{k_B} - \frac{\beta}{k_B} x_l^2} = A e^{-\frac{\beta}{k_B} x_l^2} \quad (107)$$

puesto que  $\delta L = 0$  debe ser cierto para cualquier variación arbitraria  $\delta P_l$ . Naturalmente, para que la distribución anterior esté normalizada:

$$Z = A^{-1} = \sum_l e^{\frac{\beta}{k_B} x_l^2} \stackrel{\times \text{ continua}}{\downarrow} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{\beta}{k_B} x^2} dx ; \quad \beta < 0. \quad (108)$$

Además,

$$\langle x^2 \rangle = s_x^2 = \frac{1}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{\frac{\beta}{k_B} x^2} dx \quad (109)$$

y por tanto, usando la usuales integrales gaussianas:

$$Z = \sqrt{\frac{\pi k_B}{\beta}} ; \quad s_x^2 = \frac{1}{2 \frac{|\beta|}{k_B} Z} \sqrt{\frac{\pi k_B}{\beta}} = \frac{k_B}{2|\beta|}. \quad (110)$$

Consecuentemente,

$$\beta = -\frac{k_B}{2s_x^2} ; \quad Z = \sqrt{2\pi} s_x. \quad (111)$$

Así pues, la distribución de probabilidad óptima que se puede asociar a un fenómeno del que disponemos de esa información será una gaussiana:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} s_x} e^{-\frac{x^2}{2s_x^2}} \quad (112)$$

**Problema 10.** Un sistema aislado está formado por  $N$  partículas indistinguibles que pueden ocupar los nodos de dos redes A y B. Cada red tiene  $N$  nodos y la energía de una partícula en la red A es cero y en la red B es  $\epsilon$ . Obtener las expresiones de la entropía y de la energía por partícula y discutir los resultados.

**Solución:**

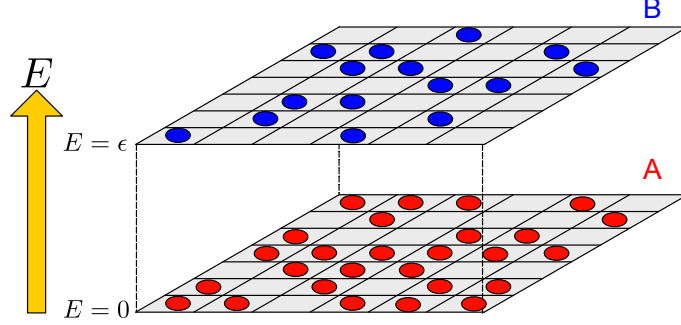


Figura 7: Esquema del problema 10

Utilizando el principio de Boltzmann  $S = k_B \ln \Gamma_N(E)$ , donde  $\Gamma_N(E)$  es el número de estados del sistema global que tienen una energía menor o igual que  $E$ . Como sabemos en sistemas macroscópicos con un número de grados de libertad  $Nf \gg 1$  y volúmenes físicos de la forma  $\Gamma(E) \propto E^{Nf} \Rightarrow g(E) \propto Nf E^{Nf-1}$ ,

$$S(E) = k_B Nf \ln E \simeq k_B (Nf - 1) \ln E = k_B \ln g(E).$$

Teniendo en cuenta que la energía del sistema depende del número de partículas en la red B,  $n$ , de la forma  $E = n\epsilon$ , tendremos que  $g(E)$  es el número de maneras posibles de colocar  $n$  partículas en la red B, que es el número de formas de colocar  $n$  en la red B por el número de formas de colocar el resto en la red A:

$$g_n(E) = \binom{N}{n} \binom{N}{N-n} = \binom{N}{n}^2 = \binom{N}{E/\epsilon}^2.$$

lo que implica que la entropía es

$$S(E) = k_B \ln g_n(E)$$

Aplicando la aproximación de Stirling ( $\ln N! \simeq N \ln N - N$ ), podemos probar que:

$$S(E) = k_B \ln g_n(E) \simeq -2Nk_B [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)],$$

donde  $x = n/N = E/N\epsilon$ . Naturalmente,

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{\partial S}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial E} = \frac{1}{N\epsilon} 2Nk_B \ln \left( \frac{1-x}{x} \right).$$

Despejando la energía del sistema obtenemos:

$$x = \frac{1}{e^{\beta\epsilon/2} + 1} \Leftrightarrow \frac{E}{N} = \frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon/2} + 1}.$$

Como vemos, si  $x > 1/2$ , tenemos  $T < 0$ , i.e., temperaturas negativas, asociado a estados metaestables con inversión de la población entre los dos estados.

1

**Problema 11.** Obtener la ecuación de estado térmica, la ecuación de estado calórica y la entropía para un gas ideal aislado en una hipercaja de dimensión  $d$  en función de  $T$ ,  $V$  y  $N$ .

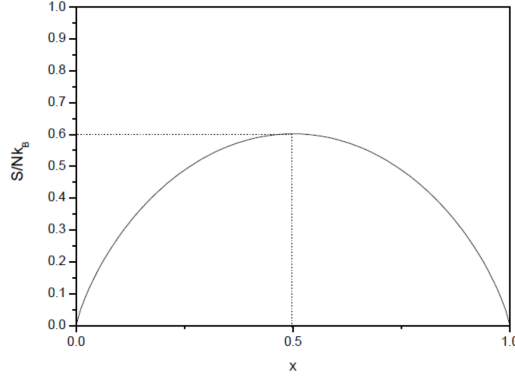


Figura 8: Entropía por partícula del sistema del ejercicio 10

**Solución:**

Las propiedades termodinámicas del gas ideal aislado las obtendremos a partir de la entropía,

$S(E, V, N) = k_B \ln \Gamma(E, V, N)$ , para lo que debemos obtener el volumen fásico del sistema<sup>1</sup>

$$\Gamma(E, V, N) = \int_{H \leq E} d\Gamma = \int_{H \leq E} \frac{d\vec{q}^N d\vec{p}^N}{N! h^{3N}} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_{H \leq E} d\vec{p}^N,$$

donde hemos tenido en cuenta que, al no estar localizadas, las partículas son indistinguibles. Evidentemente, dado que

$$H(\vec{q}^N, \vec{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m},$$

el volumen fásico corresponde al de una esfera de radio  $\sqrt{2mE}$  en un espacio de  $3N$  dimensiones, que será de la forma  $V = C\sqrt{2mE}^{3N}$ , donde  $C$  es una constante de proporcionalidad que puede determinarse de la forma siguiente. Consideremos la integral:

$$I_f = \int \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots dx_f e^{-x_1^2} \dots e^{-x_f^2} = \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} \right]^f = \pi^{f/2}.$$

Evidentemente, como sabemos del análisis matemático, si hacemos un cambio a coordenadas esféricas generalizadas podemos reescribir la integral anterior de la forma:

$$I_f = \int_0^{+\infty} S_f e^{-r^2} r^{f-1} dr = \frac{1}{2} \Gamma(f/2) S_f,$$

donde  $S_f r^{f-1}$  es el determinante de la jacobiana de la transformación (cambio de variable) a coordenadas polares integrado en la parte angular, que coincide con el área de la esfera  $f$ -dimensional de radio  $r$ . Hemos introducido además la función gamma de Euler:

$$\Gamma(n) = \int_0^{+\infty} e^{-x} x^{n-1} dx,$$

cuyas propiedades más significativas son:

$$\begin{aligned} \Gamma(n+1) &= n\Gamma(n) \\ \Gamma(1) &= 1 \\ \Gamma(n+1) &= n!, \end{aligned}$$

<sup>1</sup>Naturalmente, dado que la energía del sistema global es constante en el caso aislado,  $E = \sum_i \epsilon_i$ , no es posible hacer

$$\Gamma(E, V, N) = \frac{\Gamma_1^N}{N!}$$

pues esto equivaldría a permitir que cada partícula pudiese tener el conjunto de la energía  $E$  considerada, lo que resulta lógicamente imposible por conservación de la energía.

de modo que:

$$S_f = \frac{2\pi^{f/2}}{(f/2 - 1)!},$$

que no es sino el área de la hiperesfera de radio unidad en el espacio de  $f$  dimensiones. El volumen de una hiperesfera de radio  $R$  en un espacio de  $f$  dimensiones se puede obtener fácilmente integrando el área de la misma:

$$V_f = \int_0^R S_f r^{f-1} dr = \frac{S_f R^f}{f} = \frac{\pi^{f/2}}{f/2 (f/2 - 1)!} R^f = \frac{\pi^{f/2}}{(f/2)!} R^f.$$

Así pues, el volumen fásico del sistema será:

$$\Gamma(E, V, N) = \frac{V^N \pi^{3N/2}}{(3N/2)! N! h^{3N}} (2mE)^{3N/2}.$$

Por lo tanto, tenemos:

$$S(E, V, N) = \frac{3}{2} N k_B \ln \left[ \frac{(4m\pi)}{3h^2} \right] + \frac{3Nk_B}{2} \ln \left( \frac{E}{N} \right) + N k_B \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} N k_B,$$

que recibe el nombre de ecuación de Sackur-Tetrode. Así pues,

$$\begin{aligned} \frac{1}{T^*} &= \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{3Nk_B}{2E} \Leftrightarrow E = \frac{3}{2} N k_B T^* \\ \frac{p}{T^*} &= \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{Nk_B}{V}. \end{aligned}$$

**Problema 12.** *Cadena unidimensional:* Una cadena unidimensional consiste en  $N$  elementos idénticos cada uno de longitud  $l$ ; el ángulo entre elementos sucesivos puede ser 0 o 180 grados. Para representar la cadena podemos imaginar que cada uno de sus elementos (“eslabones”) es una flecha que puede estar en dos estados: +, con la flecha yendo hacia la derecha (el número de elementos en tal estado será  $n_+$ ) y el estado −, con la flecha hacia la izquierda. En todo lo que sigue supondremos  $N$  constante y que la energía de interacción entre los eslabones (en general no nula para que pueda considerarse que forman un sistema) es despreciable frente a la energía intrínseca de cada eslabón  $\epsilon_{\pm}$  en el estado + o − (cadena ideal). Supondremos asimismo que los eslabones son “localizables”, por lo que, a pesar de ser independientes y físicamente indistinguibles, tienen un número cuántico diferente (la posición) y por tanto se evita dicha indistinguibilidad, pudiendo asignar una dirección determinada, + o −, a una determinada posición.

1. ¿Cuál es la longitud  $L$  de la cadena en función de  $N$ ,  $l$  y  $n_+$ ? Notar que  $L$  es la longitud entre el primer eslabón y el último y que puede ser cero.
2. Calcúlese el número total de microestados cuando  $\epsilon_+ = \epsilon_-$ .
3. Obténgase la relación entre la energía total  $E$  y  $L$  cuando  $\epsilon_{\pm} = \mp \epsilon$ .
4. Calcúlese el intervalo  $\Delta L$  entre dos niveles degenerados y el número de estados  $\Gamma(L)$  en un intervalo de longitud de la cadena  $\delta L$ .
5. Obténgase la distribución de probabilidades microcanónica  $P(L)$  de la cadena aislada. Demostrar que está normalizada.
6. Calcúlese la entropía microcanónica del sistema cuando  $\epsilon_+ = \epsilon_-$  y cuando  $\epsilon_{\pm} = \mp \epsilon$ .

**Solución:**

En las condiciones especificadas en el ejercicio,

- 1) El número de eslabones y la longitud de la cadena se relacionan con el número de eslabones en cada sentido de la forma:

$$\begin{aligned} N &= n_+ + n_- \\ L &= (n_+ l_+ + n_- l_-) = (n_+ - n_-)l. \end{aligned}$$

Como vemos, un microestado de la cadena se especifica mediante el número de eslabones en un sentido determinado en esa configuración,  $l = (n_+)$ .

- 2) En el caso de que las energías de las dos configuraciones del eslabón sean idénticas  $\epsilon_+ = \epsilon_- = \epsilon$ ,  $E = (n_+ \epsilon_+ + n_- \epsilon_-) = (n_+ - n_-)\epsilon = N\epsilon$ . Además, los eslabones están localizados, por lo que son distinguibles y, por lo tanto tenemos un único nivel de energía  $N\epsilon$  y degeneración (número de estados de energía  $E$ ; densidad de estados).

$$g_N = 2^N.$$

- 3) En el caso en el que, debido a la acción de alguna perturbación exterior,  $\epsilon_{\pm} = \mp\epsilon$ , tendremos

$$\begin{aligned} L &= (n_+ l_+ + n_- l_-) = (n_+ - n_-)l = (2n_+ - N)l \\ E &= (n_+ \epsilon_+ + n_- \epsilon_-) = (n_- - n_+)\epsilon = -\frac{L}{l}\epsilon. \end{aligned}$$

- 4) El intervalo entre dos niveles de energía consecutivos es el correspondiente a la inversión del sentido de uno de los eslabones, lo que implica que  $(n_+ - n_-) = \pm 2$ , de modo que  $|\Delta E| = 2\epsilon \Rightarrow |\Delta L| = 2l$ . Así pues, el número de niveles de energía degenerados en el intervalo comprendido entre  $L$  y  $L + \delta L$  es

$$\frac{\delta L}{\Delta L} = \frac{\delta L}{2l},$$

por lo que la cantidad de estados en el intervalo de longitud  $\delta L$  está dada por este número multiplicado por el número de estados en cada nivel entre  $L$  y  $L + \delta L$ . Suponiendo que  $\delta L \ll y$  que, por tanto, la densidad de estados se mantiene aproximadamente constante e igual a  $g(L)$  en ese intervalo, tendremos:

$$\Gamma(L) \simeq g(L) \frac{\delta L}{2l} = \binom{N}{n_+} \frac{\delta L}{2l}.$$

Teniendo en cuenta que  $n_+ = (N + L/l)/2$ , tendremos:

$$\Gamma(L) \simeq g(L) \frac{\delta L}{2l} = \frac{N!}{[\frac{1}{2}(N + \frac{L}{l})]! [\frac{1}{2}(N - \frac{L}{l})]!} \frac{\delta L}{2l}.$$

- 5) Naturalmente la probabilidad de que la cadena tenga una longitud determinada  $L$ , es la de que tenga un número de eslabones hacia la derecha

$$n_+ = \frac{1}{2} \left( \frac{L}{l} + N \right)$$

y, por tanto, estará dada por la distribución binomial:

$$P(L) = P(n_+) = \binom{N}{n_+} \left( \frac{1}{2} \right)^{n_+} \left( \frac{1}{2} \right)^{N-n_+} = \binom{N}{n_+} \frac{1}{2^N},$$

que puede escribirse de la forma

$$P(L) = \frac{N!}{[\frac{1}{2}(N + \frac{L}{l})]! [\frac{1}{2}(N - \frac{L}{l})]!} \frac{1}{2^N}.$$

La normalización de esta distribución es trivial si tenemos en cuenta que según el binomio de Newton:

$$\sum_{k=0}^N \binom{N}{k} = (1+1)^N = 2^N \Rightarrow \sum_L P(L) = 1.$$

- 6) La entropía microcanónica del sistema se obtiene a partir del principio de Boltzmann,  $S(L) = k_B \ln \Gamma(L)$ , que, mediante la habitual aproximación de Stirling ( $\ln N! \simeq N \ln N - N$ , para  $N \gg 1$ ) conduce a

$$\frac{S(L)}{k_B} = \ln \Gamma(L) = N \ln N - \frac{L}{2l} \ln \left[ \frac{1}{4l^2} (L_{max} - L)(L_{max} + L) \right] + \frac{N}{2} \ln \left[ \frac{L_{max} - L}{L_{max} + L} \right],$$

con  $L_{max} = Nl$ .

Caso 1: En el caso en que  $\epsilon_{\pm} = \epsilon$ , tenemos que  $L$  y  $E$  se encuentran desacopladas,  $\ln \Gamma(E) = N \ln 2$ , por lo que  $S(E) = Nk_B \ln 2$ .

Caso 2: Si  $\epsilon_{\pm} = \mp \epsilon$ , entonces, como ya vimos,

$$E = -\frac{L}{l}\epsilon,$$

y por tanto:

$$\frac{S(E)}{k_B} = N \ln N + \frac{E}{2\epsilon} \ln \left[ \frac{1}{4l} [(N\epsilon - E)(N\epsilon + E)] \right] + \frac{N}{2} \ln \left[ \frac{N\epsilon + E}{N\epsilon - E} \right].$$

**Problema 13.** *Fluctuaciones de la energía en la colectividad gran-canónica.* Demuéstrese que en la colectividad gran-canónica

$$\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \beta^2} = s^2(E) + \mu^2 s^2(N) - 2\mu \text{cov}(E, N)$$

¿Cuál es el significado físico de este resultado?

**Solución:**

Las fluctuaciones de la energía exigen el cálculo de la varianza de la energía,  $s_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ . La

media de la energía se obtiene de manera directa como:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_l P_l E_l = \sum_l E_l \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \\ &= -\frac{1}{\Xi} \sum_l \left[ \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} - \mu N_l e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \right] \\ &= -\left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\mu} + \mu \langle N \rangle. \end{aligned}$$

Usando la relación anterior podemos hacer:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \beta^2} + \mu \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta}.$$

Considerando en primer lugar el miembro de la izquierda de la ecuación anterior, tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{1}{\Xi} \sum_l E_l e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \right] \\ &= -\frac{1}{\Xi^2} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \sum_l E_l e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} - \frac{1}{\Xi} \sum_l E_l (E_l - \mu N_l) e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \\ &= -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \langle E \rangle - \langle E^2 \rangle + \mu \langle NE \rangle. \end{aligned}$$

Por otro lado,

$$\begin{aligned}
\mu \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta} &= \mu \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{1}{\Xi} \sum_l N_l e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \right] \\
&= -\mu \frac{1}{\Xi^2} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \sum_l N_l e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} - \mu \frac{1}{\Xi} \sum_l N_l (E_l - \mu N_l) e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \\
&= -\mu \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \langle N \rangle + \mu^2 \langle N^2 \rangle - \mu \langle NE \rangle.
\end{aligned}$$

Consecuentemente,

$$-\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \langle E \rangle - \langle E^2 \rangle + \mu \langle NE \rangle = -\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \beta^2} - \mu \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \langle N \rangle + \mu^2 \langle N^2 \rangle - \mu \langle NE \rangle.$$

Sumando y restando  $\mu \langle E \rangle \langle N \rangle$  en el miembro de la izquierda y usando que

$$-\left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_\mu = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle,$$

tendremos:

$$s_E^2 + \mu^2 s_N^2 - 2\mu \text{cov}(E, N) = \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \beta^2}.$$

Teniendo en cuenta que  $TS = E - \mu N$ , tendremos entonces que

$$\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \beta^2} = s_{TS}^2 = T^2 s_S^2$$

regulando pues las fluctuaciones de la entropía.

**Problema 14.** *Teoría de Einstein de fluctuaciones* Demuéstrese que la función de densidad de probabilidad de una configuración del sistema definida por una fluctuación en torno al equilibrio  $\alpha_i = \zeta_i - \zeta_i^0$  es una gaussiana. ¿Cómo debería ser el volumen fásico del sistema para obtener una distribución de probabilidad de tipo potencial  $p(\zeta) \propto \zeta^{-\lambda}$ ?

**Solución:**

Según la teoría de Einstein de fluctuaciones, la probabilidad de que el sistema sufra una fluctuación

que le lleve a una configuración definida por el parámetro  $\zeta_i$ , i.e. que sufra una desviación de su equilibrio  $\alpha_i = \zeta_i - \zeta_i^0$  viene dad por la regla de Laplace como

$$P(\zeta_i) = \frac{\Gamma(\zeta_i)}{\Gamma_{tot}} = \frac{1}{\Gamma_{tot}} e^{\frac{S(\zeta_i)}{k_B}}.$$

Desarrollando la entropía en serie de Taylor en torno a su valor máximo de equilibrio,  $S(\zeta_i^0)$ , tendremos:

$$S(\zeta_i) = S(\zeta_i^0) + S'(\zeta_i^0)(\zeta_i - \zeta_i^0) + \frac{1}{2!} S''(\zeta_i^0)(\zeta_i - \zeta_i^0)^2 + \dots$$

Teniendo en cuenta que  $S'(\zeta_i^0) = 0$  y que  $S''(\zeta_i^0) < 0$  debido a que la configuración de equilibrio es un máximo de entropía, tendremos:

$$P(\zeta_i) = \frac{1}{\Gamma_{tot}} \exp \left[ \frac{S(\zeta_i^0) + \frac{1}{2!} S''(\zeta_i^0) \alpha_i^2}{k_B} \right].$$

Naturalmente, por normalización,

$$\frac{1}{\Gamma_{tot}} e^{\frac{S(\zeta_i^0)}{k_B}} = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} d\alpha_i \exp \left[ -\frac{1}{2} |S''(\zeta_i)| \alpha_i^2 \right]} = \sqrt{\frac{|S''(\zeta_i)|}{2\pi}}.$$

Además, teniendo en cuenta la relación de Gibbs,  $TdS = dU + \sum_i X_i d\zeta_i$ , de manera que

$$\begin{aligned} \frac{X_i}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial \zeta_i} \right)_{U, \zeta_j \neq i} \\ \left| \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \zeta_i^2} \right)_{U, \zeta_j \neq i} \right| &= |S''(\zeta_i)| = \frac{1}{T} \frac{\partial X_i}{\partial \zeta_i}. \end{aligned}$$

En el caso de que la distribución de las fluctuaciones sean de tipo potencial,  $P(\zeta) \propto \zeta^{-\lambda}$ , lo que implica que

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Gamma_{tot}} e^{\frac{S(\zeta^0)}{k_B}} e^{\frac{S(\zeta)}{k_B}} &= A \zeta^{-\lambda} \\ \frac{S(\zeta)}{k_B} &= \ln A^* - \lambda \ln \zeta \\ A^* &= A \frac{\Gamma_{tot}}{e^{\frac{S(\zeta^0)}{k_B}}}, \end{aligned}$$

o lo que es lo mismo

$$\ln \Gamma(\zeta) = \ln \frac{A^*}{\zeta^\lambda} \Leftrightarrow \Gamma(\zeta) = \frac{A^*}{\zeta^\lambda}, \quad (113)$$

lo que indica que el volumen fásico decrece con el incremento de la variable de forma potencial.