MECÁNICA ESTADÍSTICA
Fundamentos de Mecánica Estadística.

Problema 1. A temperatura finita T un semiconductor contiene electrones (banda de conducción, BC) y huecos (banda de valencia, BV) que, debido a sus bajos números de ocupación hasta la temperatura de fusión del material, pueden considerarse como gases ideales no degenerados (cuasiclásicos). Asúmase que el volumen del semiconductor es V y que los electrones y huecos tienen la misma masa efectiva, $m_e = m_h = m$. Los electrones de la banda de conducción tienen, además de la energía de traslación en el interior del semiconductor, una energía Δ correspondiente al gap entre la banda de valencia y la de conducción (Fig. 1), mientras los huecos tienen únicamente energía cinética de traslación.

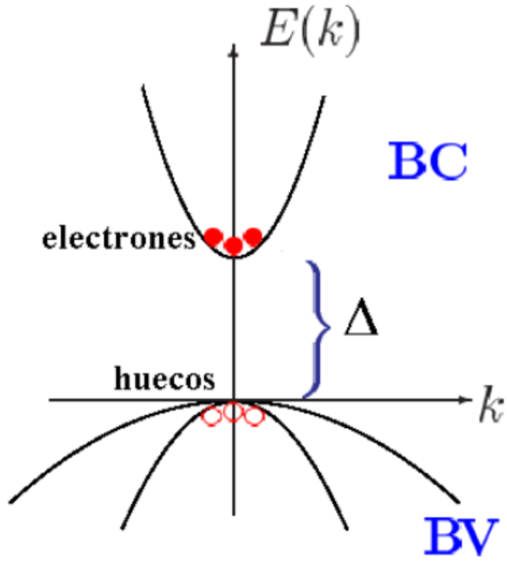
i) Calcúlense las funciones de partición canónicas de los gases de electrones y huecos.

ii) Teniendo en cuenta que la aniquilación de un electrón y un hueco libera una energía Δ,

$$e + h \rightleftharpoons \Delta$$

podemos considerar que la condición de equilibrio termodinámico entre ambas especies es $\mu_e = -\mu_h$. Calcúlense a partir de la energía libre de Helmholtz, expresiones para los potenciales químicos de ambas especies y obténgase la siguiente relación para las densidades volúmicas de equilibrio de electrones y huecos ($n_i = N_i/V$):

$$n_e n_h = e^{-\beta\Delta} \left(\frac{2m\pi}{h^2\beta}\right)^3$$



Solución:

Estadística de Maxwell-Boltzmann (MB): Densidad de electrones y huecos en un semiconductor.

Podemos ver el semiconductor como una mezcla de gases ideales de electrones y huecos que, debido a los bajos números de ocupación, pueden tratarse clásicamente (límite diluido). Entre electrones y huecos existe una reacción "química" de la forma

$$e + h \rightleftharpoons \Delta.$$

Las concentraciones pedidas en el ejercicio son la concentraciones de equilibrio de ambas especies (electrones y huecos). A T y P constantes, las condiciones de equilibrio termodinámico implican que $\Delta G = 0$. A presión y temperatura constantes esto equivale a:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i = 0,$$

donde ν_i son los coeficientes estequiométricos de los reactivos y productos y μ_i sus potenciales químicos. Teniendo en cuenta que el potencial químico de los productos de la reacción anterior es nulo, y que $\nu_e = \nu_h = -1$ tenemos:

$$-\mu_e - \mu_h = 0 \Leftrightarrow \mu_e = -\mu_h.$$

El potencial químico de ambos sistemas se calculará a partir de las relaciones termodinámicas habituales:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial N_i}\right)_{\beta,V}.$$

La función de partición canónica del gas de electrones en el limite clásico puede calcularse como

$$Z_N = \frac{z_1^{N_e}}{N_e!} = \frac{1}{N_e!}\left[\int \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta H_e(\vec{r},\vec{p})}\right]^{N_e},$$

donde el hamiltoniano de los electrones es

$$H_e(\vec{r},\vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \Delta.$$

Así pues,

$$\begin{aligned}
Z_N &= \frac{z_1^{N_e}}{N_e!} = \frac{1}{N_e!}\left[\int \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta\left(\frac{\vec{p}^2}{2m}+\Delta\right)}\right]^{N_e} \\
&= \frac{V^N}{N_e! h^{3N_e}} e^{-N_e\beta\Delta}\left[4\pi \int_0^\infty p^2 e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} dp\right]^{N_e} \\
&= \frac{V^{N_e}}{N_e! h^{3N_e}} e^{-N_e\beta\Delta}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N_e/2}
\end{aligned}$$

Análogamente podemos obtener la función de partición canónica en el límite clásico de los huecos ($\Delta = 0$):

$$\begin{aligned}
Z_N &= \frac{z_1^{N_h}}{N_h!} = \frac{1}{N_h!}\left[\int \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta\frac{\vec{p}^2}{2m}}\right]^{N_h} \\
&= \frac{V^{N_h}}{N_h! h^{3N_h}}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N_h/2}
\end{aligned}$$

Los potenciales químicos de ambas especies son, por lo tanto:

$$\begin{aligned}
\beta\mu_e &= -\ln\psi(T,V) + \beta\Delta + \ln N_e \\
\beta\mu_h &= -\ln\psi(T,V) + \ln N_h,
\end{aligned}$$

donde hemos introducido $\psi(T,V) = \frac{V}{h^3}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}$ y hemos utilizado la aproximación de Stirling. La condición de equilibrio químico conduce pues a:

$$\ln\psi(T,V) - \beta\Delta - \ln N_e = -\ln\psi(T,V) + \ln N_h,$$

o lo que es lo mismo:

$$\begin{aligned}
\ln(N_e N_h) &= 2\ln\psi(T,V) - \beta\Delta \Leftrightarrow \\
\frac{N_e N_h}{V^2} &= \left(\frac{2m\pi}{h^2\beta}\right)^3 \exp\left(-\beta\Delta\right).
\end{aligned}$$

Problema 2. Determinar la función de partición de un gas ideal en el límite clásico formado por N partículas ultrarrelativistas contenidas en un recinto de volumen V a la temperatura T. El hamiltoniano del gas es:

$$H_N = c\sum_{i=1}^{N} |\vec{p}_i|$$

donde c es la velocidad de la luz. Calcular la energía media y la ecuación de estado del gas.

Solución:

Gas ideal clásico ultrarrelativista.

El hamiltoniano del gas es:

$$H_N = c\sum_{i=1}^{N} |\vec{p}_i|$$

Como se trata de un sistema ideal, la determinación de las propiedades termodinámicas del sistema se reduce al cálculo de la función de partición de una partícula:

$$Z_N = \frac{z_1^N}{N!}$$

Por su parte, la función de partición de una partícula, z_1, viene dada en la estadística de Maxwell-Boltzmann por:

$$\begin{aligned} z_1 &= \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r} \\ &= \int \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta H_i(\vec{r},\vec{p})} \\ &= \frac{V}{h^3}\int e^{-\beta c|\vec{p}|}d\vec{p} = \frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty p^2 e^{-\beta c p}dp. \end{aligned}$$

La integral en el módulo del momento se reduce a la función Γ de Euler con el cambio $\beta c p = x$:

$$\int_0^\infty p^n e^{-\beta c p}dp = \frac{1}{(\beta c)^{3n+1}}\int_0^\infty x^n e^{-x}dx =$$

$$= \frac{1}{(\beta c)^{n+1}}\Gamma(n+1) = \frac{n!}{(\beta c)^{n+1}}$$

Así:

$$z_1 = \frac{4\pi V 2!}{(h\beta c)^3} = \frac{8\pi V}{(h\beta c)^3}$$

La función de partición del gas será, por lo tanto:

$$Z_N(\beta, V) = \frac{1}{N!}\left[\frac{8\pi V}{(h\beta c)^3}\right]^N$$

(a) Energía media: (ecuación calórica de estado)

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = 3Nk_BT = N\langle\epsilon_i\rangle$$

$$c_v = \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T} = 3Nk_B$$

(b) Ecuación de estado: (térmica)

$$\bar{p} = k_BT\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} = \frac{Nk_BT}{V}$$

Problema 3. Determinar la función de partición de un gas ideal clásico de N partículas de masa m en un campo gravitatorio g contenido en una caja R de sección horizontal A y cuyas caras inferior y superior están situadas en $z = z_0$ y $z = z_L$, respectivamente, con $z_L - z_0 = L$. Calcular la energía media y el calor específico. Obtener las ecuaciones de estado correspondientes a los parámetros externos z_0 y z_L e interpretar el resultado.

Solución:
Gas ideal en un campo gravitatorio.

La obtención de las propiedades termodinámicas del sistema implica el cálculo de su función de partición, y ésta a su vez implica el conocimiento del hamiltoniano de las partículas de gas:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^{N} H_i \\ H_i &= \frac{p_i^2}{2m} + mgz_i. \end{aligned}$$

Dado que nos encontramos con un sistema de partículas en interacción débil e indiscernibles (ausencia de localización) la función de partición del sistema en el límite de Maxwell-Boltzmann es $Z_N = z_1^N/N!$, donde la función de partición canónica de una partícula, z_1, está dada por

$$\begin{aligned} z_1 &= \int \frac{d\vec{r}_i}{h^3} \int d\vec{p}_i e^{-\beta\left(\frac{p_i^2}{2m}+mgz_i\right)} \\ &= \frac{1}{h^3} \underbrace{\int dx_i \int dy_i}_{A} \int_{z_0}^{z_L} dz_i e^{-\beta mgz_i} \int d\vec{p}_i e^{-\frac{\beta p_i^2}{2m}}. \end{aligned}$$

La integral en las coordenadas x e y proporciona el área de la base, A, y por lo tanto

$$z_1 = \frac{A}{\beta mgh^3} \left(\sqrt{2\pi mk_BT}\right)^3 \underbrace{\left(e^{-\beta mgz_0} - e^{-\beta mgz_L}\right)}_{=\int_{z_0}^{z_L} e^{-\beta mgz} dz},$$

donde, nuevamente, el factor $\sqrt{2\pi mk_BT}$ procede de la integración del momento de la partícula (grados de libertad traslacionales).
Para la obtención de la energía media aplicamos las relaciones termodinámicas convencionales

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial \ln Z_n}{\partial\beta} = -N\frac{\partial \ln Z_i}{\partial\beta} = N\langle\epsilon_i\rangle.$$

Tomando logaritmos neperianos en la expresión de la función de partición y derivando obtenemos

$$\langle E\rangle = N\left\{\frac{5}{2}k_BT + mgz_0 - \frac{mgL}{e^{\beta mgL}-1}\right\},$$

siendo $z_L - z_0 = L$. Derivando nuevamente la expresión anterior con respecto a la temperatura se obtiene (V=cte.$\Leftrightarrow$ L =cte.)[1]:

$$C_v = \left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T}\right)_L = \frac{5}{2}Nk_B - Nk_B(\beta mgL/2)^2 \mathrm{cosech}^2\left(\frac{\beta mgL}{2}\right)$$

Como vemos, la capacidad calorífica del sistema incluye un término ($\frac{5}{2}Nk_B$) asociado al teorema de equipartición de la energía y una contribución similar a la de un sistema con los grados de libertad internos de un oscilador armónico cuántico de frecuencia $mgL/\hbar$.

[1] $\frac{e^x}{(e^x-1)^2} = \left(\frac{1}{e^{x/2}-e^{-x/2}}\right)^2 = \frac{1}{4\mathrm{cosech}^2(x/2)}$

Problema 4. Considérese un gas ideal paramagnético formado por N dipolos iguales de momento magnético $\vec{\mu}$ en el seno de un campo magnético $\vec{B}$ y en contacto con un termostato a la temperatura T. Admitiendo que todos los grados de libertad del sistema se pueden tratar clásicamente, calcular la imanación por unidad de volumen $\vec{M} = N\vec{\mu}/V$. Analizar los casos límite: (i) B grande y T baja, (ii) altas temperaturas y campo débil.

Solución:
Tratamiento clásico del paramagnetismo.

Dado que estamos tratando un sistema cuyos constituyentes son idénticos, indiscernibles (no localizadas) e independientes entre si, la función de partición canónica del sistema será

$$Z_N = \frac{1}{N!} z_1^N,$$

donde, al tratarse de partículas no localizadas, es necesario introducir el factor $N!$ para descontar permutaciones de partículas indiscernibles. La función de partición canónica de una partícula, z_1, es la integral al espacio fásico de una partícula (posiciones, momentos lineales y orientación de su momento magnético)

$$z_1 = \int d\Gamma_i e^{-\beta H_i(q_i,p_i)} = \int \frac{dq_i dp_i}{h^3} d\Omega_i e^{-\beta H_i(q_i,p_i)},$$

donde el hamiltoniano de una partícula con momento magnético $\vec{\mu}_i$ en el seno de un campo magnético $\vec{B}$ es

$$H_1 = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \vec{\mu}_i \vec{B}.$$

Así,

$$\begin{aligned} z_1 &= \int d\vec{r}_i \int \frac{d\vec{p}_i}{h^3} d\Omega_i e^{-\beta\left(\frac{p_i^2}{2m} - \vec{\mu}\vec{B}\right)} \\ &= \frac{V}{h^3}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2} \int d\Omega_i e^{\beta\mu B\cos\theta_i} \\ &= \frac{2\pi V}{h^3}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2} \int_0^\pi d\theta_i \sin\theta_i e^{\beta\mu\cos\theta_i B} \\ &= \frac{\pi V}{h^3}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2} \frac{\sinh(\beta\mu B)}{\beta\mu B} \end{aligned}$$

De este modo, usando las relaciones termodinámicas convencionales:

$$\begin{aligned} \langle m \rangle &= \left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_\beta = -k_B T \left(\frac{\partial \ln z_1}{\partial B}\right)_\beta \\ &= -k_B T \beta\mu \frac{(\beta\mu B)}{\sinh(\beta\mu B)} \frac{\cosh(\beta\mu B)\beta\mu B - \sinh(\beta\mu B)}{(\beta\mu B)^2} \\ &= = -\mu\left[\frac{\cosh(\beta\mu B)}{\sinh(\beta\mu B)} - \frac{1}{\beta\mu B}\right] \\ &= = -\mu\mathcal{L}(\beta\mu B) \end{aligned}$$

donde hemos usado la función de Langevin, $\mathcal{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x}$.

Es también posible obtener este mismo resultado calculando directamente los valores medios de las diferentes variables de interés, lo que en ocasiones resulta de interés cuando la función de partición registra divergencias o indeterminaciones. Así, en nuestro caso:

$$\left\langle \vec{M} \right\rangle = \frac{N}{V} \langle \vec{\mu} \rangle .$$

Evidentemente, $\langle\mu_x\rangle = \langle\mu_y\rangle = 0$, por simetría, aunque es inmediato comprobarlo. Por lo que respecta a la variable z:

$$\langle\mu_z\rangle = \mu\overline{\cos\theta} = \mu\frac{\int d\Omega\cos\theta e^{\beta\mu B\cos\theta}}{\int d\Omega e^{\beta\mu B\cos\theta}},$$

Haciendo el cambio de variable $x = \cos\theta$, tenemos:

$$\langle\mu_z\rangle = \mu\frac{\int_{-1}^{1} xe^{\beta\mu Bx}dx}{\frac{1}{\beta\mu B}\left[e^{\beta\mu B\cos\theta}\right]_{-1}^{1}} = \beta\mu^2 B\frac{\int_{-1}^{1} xe^{\beta\mu Bx}dx}{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}.$$

Luego:

$$\langle\mu_z\rangle = \mu\coth(\beta\mu B) - \frac{1}{\beta B}.$$

Así pues, tenemos:

$$\langle\mu_z\rangle = \mu\mathcal{L}(\beta\mu B) \qquad \Rightarrow \qquad M = \frac{N\mu}{V}\mathcal{L}(\beta\mu B).$$

Como vemos, el argumento de la función de Langevin es el cociente entre la energía magnética (ordenadora) y la térmica (desordenante):

$$\alpha = \frac{\mu B}{k_B T}.$$

Precisamente el valor del parámetro anterior es el que determina el comportamiento del sistema en los casos límite:
(i) $\underline{\alpha >> 1}$. En este caso:

$$\coth\alpha = \frac{-e^{\alpha} + e^{-\alpha}}{-e^{\alpha} + e^{-\alpha}} \cong \frac{e^{\alpha}}{e^{\alpha}} = 1$$

y por tanto:

$$\langle\mu_z\rangle \cong \mu \qquad \Leftrightarrow \qquad \langle M\rangle = \frac{N}{V}\mu.$$

En este límite se alcanza la imanación de saturación, estando todos los dipolos orientados en la dirección del campo.

(ii) $\underline{\alpha << 1}$. En este caso el desorden térmico destruye, en parte, el orden introducido por el campo magnético. Desarrollando la función de Langevin en serie de Taylor:

$$\begin{aligned}
\coth\alpha &= \frac{\left(1+\alpha+\frac{\alpha^2}{2}+\frac{\alpha^3}{6}+...\right)+\left(1-\alpha+\frac{\alpha^2}{2}-\frac{\alpha^3}{6}+...\right)}{\left(1+\alpha+\frac{\alpha^2}{2}+\frac{\alpha^3}{6}+...\right)-\left(1-\alpha+\frac{\alpha^2}{2}-\frac{\alpha^3}{6}+...\right)} \\
\simeq &= \frac{2+\alpha^2}{2\alpha+\frac{\alpha^3}{3}} \cong \frac{\left(2+\alpha^2\right)}{2\alpha}\left(1-\frac{\alpha^2}{6}\right) = \frac{1}{\alpha}+\frac{\alpha^2}{2\alpha}-\frac{\alpha^2}{6\alpha}+o\left(\alpha^4\right) \\
&= \frac{1}{\alpha}+\frac{\alpha}{3} \qquad \Rightarrow \qquad \coth\alpha \cong \frac{1}{\alpha}+\frac{\alpha}{3}.
\end{aligned}$$

Luego:

$$\begin{aligned}
\langle M\rangle &= \frac{N}{V}\langle\mu\rangle \cong \frac{N}{V}\mu\left\{\frac{1}{\beta\mu B}+\frac{\beta\mu B}{3}\right\} - \frac{N}{V\beta B} \\
&= \frac{N\beta\mu^2 B}{3V} = \frac{N\mu^2}{3k_B V}\frac{B}{T} \\
&\Rightarrow \qquad \langle M\rangle = C\frac{B}{T} \qquad \text{(Curie)}.
\end{aligned}$$

Problema 5. Cuando se hace girar un gas en una centrifugadora, las moléculas están sometidas a una fuerza centrífuga $m\omega^2 r$, siendo ω la velocidad angular de la centrifugadora y r la distancia al centro. Considerando el modelo del gas ideal monoatómico en el límite clásico, calcúlese la densidad del gas en función de su distancia al centro, $\rho(r)$.

Solución:
Gas en una centrifugadora.

La fuerza a la que se encuentra sometida una partícula en el interior de la centrifugadora y su energía potencial asociada son, respectivamente

$$F = m\omega^2 r \qquad \Rightarrow V(r) = -\int m\omega^2 r dr = -\frac{1}{2} m\omega^2 r^2.$$

por lo que el hamiltoniano de la partícula es:

$$H_i = \frac{p_i^2}{2m} - \frac{1}{2} m\omega^2 r_i^2$$

En el colectivo canónico la probabilidad de que una partícula del gas se encuentre entre $\vec{r}_i$ y $\vec{r}_i + d\vec{r}_i$ y $\vec{p}_i$ y $\vec{p}_i + d\vec{p}_i$ es:

$$\rho(\vec{r}_i, \vec{p}_i) d\vec{r}_i d\vec{p}_i \propto e^{-\frac{\beta p_i^2}{2m}} e^{\frac{\beta m\omega^2 r_i^2}{2}} \frac{d^3\vec{r}_i d^3\vec{p}_i}{h^3}$$

La densidad de probabilidad de la coordenada radial una partícula está dada por la densidad de probabilidad marginal de esta coordenada, que se obtiene integrando en las demás variables del espacio fásico la densidad de probabilidad total. En coordenadas cilíndricas (prescindiendo ya del subíndice i en la coordenada radial):

$$\rho(r) = \frac{r \int d\vec{p}_i e^{-\frac{\beta \vec{p}_i^2}{2m}} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} dz e^{\frac{\beta m\omega^2 r^2}{2}}}{\int d\vec{p}_i e^{-\frac{\beta \vec{p}_i^2}{2m}} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} dz \int_0^R r_i dr_i e^{\frac{\beta m\omega^2 r_i^2}{2}}} = \hat{\rho} r e^{\frac{\beta m\omega^2 r^2}{2}},$$

Teniendo en cuenta que

$$\int_0^R \rho(r) dr = 1 \Rightarrow \frac{\hat{\rho}}{\beta m\omega^2} e^{\frac{\beta m\omega^2 R^2}{2}} = 1$$

tenemos que la densidad de probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r del centro es:

$$\rho(r) = \frac{r}{\beta m\omega^2} e^{-\frac{\beta m\omega^2}{2}(R^2 - r^2)}$$

a partir de la cual podemos calcular la densidad de partículas a una distancia r del eje de giro de la centrifugadora como

$$n(r) = \frac{N}{V}\rho(r) = \frac{N}{V\beta m\omega^2}\, r\, e^{\frac{\beta m\omega^2 (R^2 - r^2)}{2}}.$$

Problema 6. Para un hamiltoniano, $H = \sum_{i=1}^{S_N} [a_i p_i^\alpha + b_i q_i^\gamma]$, demuéstrese, usando el teorema de equipartición generalizado, que:

$$\left\langle p_i \frac{\partial H_N}{\partial p_i} \right\rangle = \alpha \langle a_i p_i^\alpha \rangle = k_B T$$

$$\left\langle q_i \frac{\partial H_N}{\partial q_i} \right\rangle = \gamma \langle b_i q_i^\gamma \rangle = k_B T$$

Aplíquese el resultado anterior para determinar el valor medio $\langle H_1 \rangle$ de cada uno de los siguientes hamiltonianos:

(a) $H_1 = \frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}$
(b) $H_1 = \frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m} + mgz$
(c) $H_1 = \frac{p_x^2+p_y^2}{2m} + \frac{K}{2}\left(x^2+y^2\right)$
(d) $H_1 = cp = c\sqrt{p_x^2+p_y^2+p_z^2}$

Solución:
Consideremos un sistema de N partículas y S_N grados de libertad, cuyo hamiltoniano es de la forma:

$$H = \sum_{i=1}^{S_N} \left[a_i p_i^\alpha + b_i q_i^\gamma\right]$$

En este caso, el teorema de equipartición generalizado:

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = k_B T \delta_{ij} \tag{1}$$

conduce a:

$$\left\langle p_i \frac{\partial H_N}{\partial p_i} \right\rangle = \alpha \left\langle a_i p_i^\alpha \right\rangle = k_B T$$

$$\left\langle q_i \frac{\partial H_N}{\partial q_i} \right\rangle = \gamma \left\langle b_i q_i^\gamma \right\rangle = k_B T$$

de donde se deduce que:

$$\langle H_N \rangle = \sum_{i=1}^{S_N} \left[a_i p_i^\alpha + b_i q_i^\gamma\right] = S_N \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\gamma}\right) k_B T$$

La energía media por grado de libertad es:

$$\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\gamma}\right) k_B T$$

(a) Para el primer hamiltoniano (partícula libre en $3D$)($\alpha = 2$, $\gamma = -\infty$):

$$\langle H_1 \rangle = \left\langle \frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

(b) Partícula en un campo gravitatorio ($\alpha = 2$, $\gamma = 1$)

$$\langle H_1 \rangle = \left\langle \frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m} + mgz \right\rangle = \left(3\frac{1}{2} + 1\right) k_B T = \frac{5}{2} k_B T$$

(c) Oscilador amónico bidimensional ($\alpha = 2$, $\gamma = 2$)

$$\langle H_1 \rangle = \left\langle \frac{p_x^2+p_y^2}{2m} + \frac{k}{2}(x^2+y^2) \right\rangle = 2k_B T$$

En coordenadas polares planas el hamiltoniano sería

$$H_1 = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2mr^2} + \frac{kr^2}{m}$$

Aplicando el teorema de equipartición tenemos

$$k_B T = \left\langle p_r \frac{\partial H}{\partial p_r} \right\rangle = \left\langle \frac{p_r^2}{m} \right\rangle$$

$$k_B T = \left\langle p_\theta \frac{\partial H}{\partial p_\theta} \right\rangle = \left\langle \frac{p_\theta^2}{mr^2} \right\rangle$$

$$k_BT = \left\langle r\frac{\partial H}{\partial r}\right\rangle = \left\langle \frac{2kr^2}{m} - \frac{p_\theta^2}{mr^2}\right\rangle$$

Con lo cual $\langle kr^2\rangle = 2k_BT$ y por lo tanto:

$$\langle H_1\rangle = 2k_BT$$

(d) Gas ultrarrelativista ($pc \gg mc^2$):

$$H_1 = cp = c\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$$

Aplicando nuevamente la versión generalizada del teorema de equipartición tenemos:

$$k_BT = \left\langle p_x\frac{\partial H}{\partial p_x}\right\rangle = \left\langle c\frac{p_x^2}{p}\right\rangle$$

En general:

$$k_BT = \left\langle p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}\right\rangle = \left\langle c\frac{p_i^2}{p}\right\rangle$$

Luego:

$$\langle H_1\rangle = \sum_{i=1}^{3}\left\langle c\frac{p_i^2}{p}\right\rangle = \langle cp\rangle = 3k_BT$$

Problema 7. Consideremos un gas formado por N partículas independientes que se desplazan en el interior de un volumen V en equilibrio térmico con un foco a la temperatura T. Supóngase además que las partículas tienen los siguientes grados de libertad internos:

1. Sistema con número finito de niveles de energía $\epsilon_n = n\epsilon$, $n = 0, 1, \ldots, s$.

2. Oscilador armónico tridimensional isótropo.

Suponiendo que los grados de libertad traslacionales y los grados de libertad internos están desacoplados (aproximación adiabática), y admitiendo que el movimiento de traslación admite una descripción clásica, calcúlese la función de partición de cada partícula y la del sistema global, y obténgase la energía interna del sistema, la capacidad calorífica del mismo y la ecuación de estado térmica en cada uno de los dos casos anteriores.

Nota: Obsérvese que, debido a la independencia estadística de los grados de libertad traslacionales y los grados de libertad internos, las contribuciones de estos a la energía interna y a la capacidad calorífica del sistema permanecen desacopladas.

Solución:

i) Sistema con un número finito de niveles de energía $E_n = n\epsilon$, $n = 0, 1, \ldots, s$ (e.g. gas paramagnético).

El hamiltoniano del sistema está dado por:

$$H = \sum_{i=1}^{N} H_i + \cancel{H_{int}} \Leftarrow \text{(Interacción debil)}$$

donde el hamiltoniano de la partícula i-ésima es:

$$Hi = H_{i,\text{trasl}} + H_{i,\text{int}}$$

$$H_{i,\text{trasl}} = \frac{p_i^2}{2m}$$

Dado que en este caso las partículas se desplazan en el interior del volumen V y no se encuentran por tanto localizadas, debemos considerarlas en principio indistinguibles. Así pues:

$$Z_N = \frac{z_i^N}{N!}\,, \quad z_i = z_{i,\mathrm{trasl}} z_{i,\mathrm{int}}$$

Como los grados de libertad correspondientes al movimiento de traslación admiten una descripción clásica:

$$z_{i,\mathrm{trasl}} = \int d\vec{r_i} \int \frac{d\vec{p_i}}{h^3} e^{-\beta p_i^2/2m} = \frac{V}{h^3}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}$$

y la contribución a la función de partición de la partícula i-ésima de los grados de libertad internos es:

$$z_{i,\mathrm{int}} = \sum_{k=0}^{s} e^{-\beta k\epsilon} = \frac{1-e^{-\beta(s+1)\epsilon}}{1-e^{-\beta\epsilon}}$$

por lo tanto:

$$Z_N = \frac{v^N}{h^{3N}N!}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}\left[\frac{1-e^{-\beta(s+1)\epsilon}}{1-e^{-\beta\epsilon}}\right]^N$$

ii) Oscilador armónico tridimensional isótropo.
En este caso:

$$z_{i,\mathrm{int}} = \sum_{n_x=0}^{\infty}\sum_{n_y=0}^{\infty}\sum_{n_z=0}^{\infty} e^{-\beta(n_x+n_y+n_z+\frac{3}{2})\hbar\omega} = z_x z_y z_z = \frac{e^{-\frac{3}{2}\beta\hbar\omega}}{\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)^3} = \frac{1}{\left(e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}\right)}$$

Luego:

$$Z_N = Z_N = \frac{v^N}{h^{3N}N!}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}\left[\frac{1}{2\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}\right]^{3N}$$

Propiedades termodinámicas

Dado que la función de partición se puede factorizar en las contribuciones de sus diferentes grados de libertad independientes

$$Z_N = Z_{N,\mathrm{trasl}} Z_{N,\mathrm{int}}$$

Consecuentemente, en la energía y la capacidad calorífica nos aparecerá una contribución independiente por cada una de estos grados de libertad:

$$\langle E\rangle = -\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial\beta}\right)_N = -\left(\frac{\partial \ln Z_{N,\mathrm{trasl}}}{\partial\beta}\right)_N - \left(\frac{\partial \ln Z_{N,\mathrm{int}}}{\partial\beta}\right)_N$$
$$\langle E\rangle = \langle E_{\mathrm{trasl}}\rangle + \langle E_{\mathrm{int}}\rangle$$
$$C_v = \left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial\langle E_{\mathrm{trasl}}\rangle}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial\langle E_{\mathrm{int}}\rangle}{\partial T}\right)_V$$
$$C_v = C_{v,\mathrm{trasl}} + C_{c,\mathrm{int}}$$

Caso i) Sistema con número finito de niveles de energía $\epsilon_n = n\epsilon$.

$$\langle E\rangle = -\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial\beta}\right)_N = \overbrace{\frac{3}{2}Nk_BT}^{\text{gtras.}} - \frac{N(s+1)\epsilon}{e^{\beta(s+1)\epsilon}-1} + \frac{N\epsilon}{e^{\beta\epsilon}-1}$$

$$C_v = \overbrace{\frac{3}{2}Nk_B}^{\text{Dulong - Petit}} - Nk_B\frac{\left(\beta(s+1)\epsilon\right)^2 e^{\beta(s+1)\epsilon}}{\left(e^{\beta(s+1)\epsilon}-1\right)^2} + \frac{Nk_B\left(\beta\epsilon\right)^2 e^{\beta\epsilon}}{\left(e^{\beta\epsilon}-1\right)^2}$$

$$C_v = C_v^{\mathrm{trasl}} + C_v^{\mathrm{int}} \Rightarrow \text{(grados de libertad independientes)}$$

Caso ii) Sistemas de osciladores armónicos tridimensionales.

$$\langle E\rangle = -\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial\beta}\right)_N = \frac{3}{2}Nk_BT + \frac{3}{2}N\hbar\omega\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)$$
$$C_v = \frac{3}{2}Nk_B - \frac{3}{4}Nk_B\left(\hbar\omega\beta\right)^2\frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}$$

Problema 8. Considérese un gas ideal de N partículas contenido en un volumen V a la temperatura T. Demostrar, por medio de la colectividad gran canónica que la probabilidad de encontrar N' partículas en un subvolumen abierto V' viene dada por la distribución de Poisson.

Solución:

El gas contenido en un subvolumen V' viene descrito por la colectividad gran-canónica:

$$\rho_{N'}(q,p) = \frac{1}{N'!}\frac{1}{\Xi(\beta,\mu,N')}e^{\beta\mu N'}e^{-\beta H_{N'}(q,p)}$$

donde $\beta = 1/k_BT$ y μ son la temperatura y el potencial químico del foco, en este caso del subsistema $V - V'$.

La probabilidad $P_{N'}$ de que el subsistema tenga N' partículas en el subvolumen V' se obtiene integrando a todos los posibles estados mecánicos de las partículas la densidad de probabilidad gran-canónica anterior:

$$P_{N'} = \int\frac{dqdp}{h^3}\rho_{N'}(q,p;N') = \frac{1}{N'!}\frac{e^{\beta\mu N'}}{\Xi(\beta,\mu,V')}\int_{\Gamma_{N'}} e^{-\beta H_{N'}}\frac{dqdp}{h^3} =$$

$$= \frac{e^{\beta\mu N'}Z_{N'}(\beta,V')}{\Xi(\beta,\mu,V')}$$

Para un gas ideal la función de partición canónica Z_N es $Z_N = \frac{1}{h^3N!}V^N\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2}$ y $\Xi(\beta,\mu,V') = \exp\left[-e^{\beta\mu}V'\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}\right]$ con lo cual, sustituyendo en la expresión de la probabilidad de tener N' partículas en el subvolumen V':

$$P_{N'} = \frac{1}{N'!}\left[e^{\beta\mu}V'\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}\right]^{N'}\exp\left[-e^{\beta\mu}V'\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}\right] =$$

$$= \frac{1}{N'!}\lambda^{N'}e^{-\lambda} \quad \text{(distribución de Poisson)}$$

donde $\lambda = e^{\beta\mu}V'\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2} = \bar{N}'$ (número medio de partículas en un gas ideal en la colectividad gran canónica).

Problema 9. *Termodinámica de un gas de vórtices.* Los tubos de flujo magnético topológicamente cuantizado en un superconductor reciben el nombre de *vórtices*, y permiten describir la física esencial de estos materiales en estados mixtos en los que coexisten la fase normal y la superconductora. Un modelo sencillo de vórtices en acoplamiento crítico los considera como un gas ideal clásico formado por N vórtices de radio $\sqrt{2}$ y masa π contenidos en una caja bidimensional de área A (N. S. Manton, Nuc. Phys. B400 [FS] (1993), 624-632). Obténgase:

a) El área excluida por vórtice, calculando explícitamente el área excluida por todos los posibles pares de vórtices del gas. Úsese que en el límite termodinámico $N \gg 1$.

b) La función de partición canónica del gas de vórtices y su energía libre de Helmholtz.

c) La ecuación de estado térmica del gas de vórtices, $p = p(T, A, N)$.

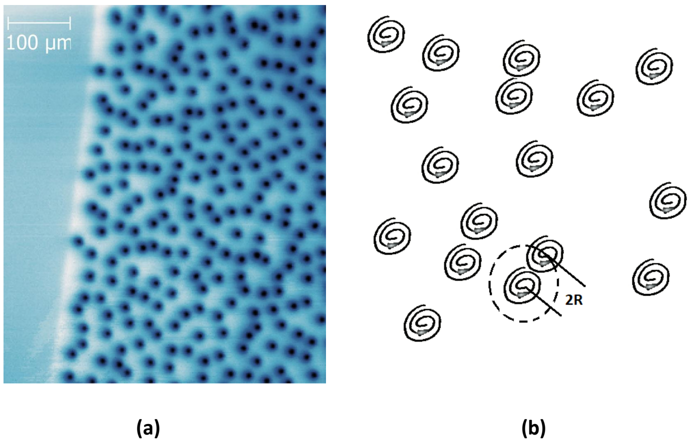


Figura 1: (a) Imagen de microscopía SQUID de barrido de vórtices en un film de YBCO de 200 nm de espesor (Rep. de F. S. Wells *et al.*, Sci. Rep. (2015) 5 8677). (b) Representación de un par de vórtices en un gas de vórtices.

Solución:

a) El área que ocupa un par de vórtices es $a = \pi(2R)^2$, lo que quiere decir que el área total ocupada por el conjunto de vórtices del sistema es

$$A_v = \binom{N}{2} a = \frac{N(N-1)}{2} a \simeq 2\pi N^2 R^2 = 4\pi N^2$$

lo que deja un área excluida por vortice $a_v = A_v/N \simeq 4\pi N$.

b) La función de partición canónica del sistema de vórtices independientes es:

$$Z_N = \frac{z_1^N}{N!}$$

donde z_1 es la función de partición de un vórtice, asociada en este caso a los grados de libertad de traslación del vórtice en un área $A - a_v$, por lo que:

$$z_1 = \int \frac{d^2\vec{r}d^2\vec{p}}{h^2} e^{-\beta \frac{p^2}{2m_v}}$$

De este modo, la función de partición toma el valor:

$$z_1 = \frac{(A - 4\pi N)}{h^2} \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right) = \frac{(A - 4\pi N)}{h^2} \left(\frac{2\pi^2}{\beta}\right)$$

y, consecuentemente,

$$Z_N = \frac{(A - 4\pi N)^N}{h^{2N} N!} \left(\frac{2\pi^2}{\beta} \right)^N$$

c) La ecuación de estado térmica se obtiene de manera trivial a partir del resultado anterior empleando la relación habitual:

$$\bar{p} = -\left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial A} \right)_{T,N} = \frac{N k_B T}{A - 4\pi N}$$