

Física Estadística

David Tong

*Department of Applied Mathematics and Theoretical Physics,
Centre for Mathematical Sciences
Wilberforce Road,
Cambridge, CB3 0BA, UK*

<http://www.damtp.cam.ac.uk/user/tong/statphys.html>
d.tong@damtp.cam.ac.uk

Traducido por José Ricardo Torres Heredia y Oscar Bonfiglio Luna

*Departamento de Física, Actuaría y Matemáticas,
Universidad de las Américas Puebla, México*
jose.torresha@udlap.mx, oscar.bonfigliola@udlap.mx

Libros y Recursos Recomendados

- Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*

Una descripción completa y detallada del tema. Es sólido. Es bueno. No tiene nada de peculiar.

- Kardar, *Statistical Physics of Particles*

Una visión moderna en la materia que ofrece muchas perspectivas. Está magníficamente bien escrito, aunque algo breve en algunas partes. Un volumen complementario, “*The Statistical Physics of Fields*” cubre muchos aspectos sobre fenómenos críticos. Ambos están disponibles para su descarga como notas de clase. Los enlaces se pueden encontrar en la página web del curso.

- Landau and Lifshitz, *Statistical Physics*

Al estilo ruso: brusco, enciclopédico, magnífico. Gran parte de este libro se considera notablemente moderno dado que fue publicado por primera vez en 1958.

- Mandl, *Statistical Physics*

Este es un libro sencillo con explicaciones muy claras, pero no abarca tanto detalle como el que será necesario para este curso. Si estás batallando para entender lo básico, este es un excelente lugar para buscar. Si estás buscando una descripción detallada de aspectos más avanzados, probablemente deberías buscar en alguno de los libros mencionados arriba.

- Pippard, *The Elements of Classical Thermodynamics*

Este hermoso librito nos guía a través de la sutil lógica de la termodinámica clásica. Está muy bien logrado. Si Arnold Sommerfeld hubiera leído este libro, habría entendido la termodinámica la primera vez.

Hay muchos otros libros excelentes en la materia, a menudo con diferente énfasis. Recomiendo “*States of Matter*” por David Goodstein que cubre varios temas más allá del enfoque de este curso pero ofrece muchas perspectivas. Para una descripción entretenida pero técnica de la termodinámica, que yace en algún lugar entre un libro de texto y ciencia popular, leer “*The Four Laws*” por Peter Atkins.

Varias notas de clase buenas se encuentran disponibles en internet. Las ligas a estas notas de clase se pueden encontrar en la página web del curso: <http://www.damtp.cam.ac.uk/user/tong/statphys.html>.

Contenidos

1. Los Fundamentos de la Mecánica Estadística	1
1.1 Introducción	1
1.2 La Colectividad Microcanónica	2
1.2.1 Entropía y la Segunda Ley de la Termodinámica	5
1.2.2 Temperatura	8
1.2.3 Un Ejemplo: El Sistema con Dos Estados	11
1.2.4 Presión, Volumen y la Primera Ley de la Termodinámica	14
1.2.5 Ludwig Boltzmann (1844-1906)	17
1.3 La Colectividad Canónica	18
1.3.1 La Función de Partición	19
1.3.2 Energía y Fluctuaciones	21
1.3.3 Entropía	23
1.3.4 Energía Libre	26
1.4 El Potencial Químico	27
1.4.1 La Colectividad Macrocanónica	29
1.4.2 Potencial Macrocanónico	30
1.4.3 Cantidades Extensivas e Intensivas	30
1.4.4 Josiah Willard Gibbs (1839-1903)	32
2. Gases Clásicos	33
2.1 La Función de Partición Clásica	33
2.1.1 De lo Cuántico a lo Clásico	34
2.2 Gas Ideal	36
2.2.1 Equipartición de la Energía	38
2.2.2 El Significado Sociológico de la Constante de Boltzmann	39
2.2.3 Entropía y la Paradoja de Gibbs	40
2.2.4 El Gas Ideal en la Colectividad Macrocanónica	41
2.3 Distribución de Maxwell	43
2.3.1 La Historia de la Teoría Cinética	45
2.4 Gas Diatómico	47
2.5 Gas con Interacciones	50
2.5.1 La función f de Mayer y el Segundo Coeficiente Virial	52
2.5.2 Ecuación de Estado de van der Waals	54
2.5.3 La Expansión del Clúster	57

2.6	Apantallamiento y el Modelo de Plasma de Debye-Hückel	62
3.	Gases Cuánticos	64
3.1	Densidad de Estados	64
3.1.1	Sistemas Relativistas	66
3.2	Fotones: Radiación de Cuerpo Negro	66
3.2.1	Distribución de Planck	68
3.2.2	Radiación del Fondo Cósmico de Microondas	71
3.2.3	El Nacimiento de la Mecánica Cuántica	71
3.2.4	Max Planck (1858-1947)	72
3.3	Fonones	73
3.3.1	El Modelo de Debye	73
3.4	El Gas Diatómico Revisado	78
3.5	Bosones	79
3.5.1	Distribución de Bose-Einstein	80
3.5.2	Un Gas Cuántico a Altas Temperaturas es (casi) Clásico	83
3.5.3	Condensado de Bose-Einstein	85
3.5.4	Capacidad Calorífica: Un Primer Vistazo a las Transiciones de Fase	90
3.6	Fermiones	93
3.6.1	Gas de Fermi Ideal	94
3.6.2	Gas Degenerado de Fermi y la Superficie de Fermi	95
3.6.3	El Gas de Fermi a Bajas Temperaturas	97
3.6.4	Un Tratamiento Más Riguroso: La Expansión de Sommerfeld	101
3.6.5	Enanas Blancas y el Límite de Chandrasekhar	104
3.6.6	Paramagnetismo de Pauli	106
3.6.7	Diamagnetismo de Landau	108
4.	Termodinámica Clásica	112
4.1	Temperatura y Ley Cero	113
4.2	La Primera Ley	115
4.3	La Segunda Ley	117
4.3.1	El Ciclo de Carnot	119
4.3.2	Escala de Temperatura Termodinámica y el Gas Ideal	122
4.3.3	Entropía	124
4.3.4	Superficies Adiabáticas	127
4.3.5	Una Historia de la Termodinámica	130
4.4	Potenciales Termodinámicos: Energías Libres y Entalpía	133

4.4.1	Entalpía	136
4.4.2	Relaciones de Maxwell	136
4.5	La Tercera Ley	137
5.	Transiciones de Fase	139
5.1	Transición de Líquido a Gas	139
5.1.1	Equilibrio de fase	141
5.1.2	La Ecuación de Clausius-Clapeyron	144
5.1.3	El Punto Crítico	146
5.2	El Modelo de Ising	152
5.2.1	Teoría de Campo Medio	154
5.2.2	Exponentes Críticos	157
5.2.3	Validez de la Teoría del Campo Medio	159
5.3	Algunos Resultados Exactos del Modelo de Ising	161
5.3.1	El Modelo de Ising en $d = 1$ dimensiones	161
5.3.2	Modelo de Ising 2d: Bajas Temperaturas y Gotas de Peirels	163
5.3.3	Modelo de Ising en 2d: Altas Temperaturas	167
5.3.4	Dualidad Kramers–Wannier	171
5.4	Teoría de Landau	176
5.4.1	Transiciones de Fase de Segundo Orden	178
5.4.2	Transiciones de Fase de Primer Orden	181
5.4.3	Ceros de Lee-Yang	182
5.5	Teoría de Landau-Ginzburg	186
5.5.1	Correlaciones	189
5.5.2	Fluctuaciones	190

Agradecimientos

Estas Notas de clase están lejos de ser originales. Se basan en gran medida en los libros descritos arriba y en los recursos en línea listados en la página web del curso. Me beneficié mucho de las notas de clase de Mehran Kardar y de Chetan Nayak. Este curso está construido sobre los fundamentos de cursos previos impartidos en Cambridge por Ron Horgan y Matt Wingate. También estoy agradecido con Ray Goldstein por su ayuda en desarrollar el presente syllabus. Estoy respaldado por la Royal Society y Alex Considine.

1. Los Fundamentos de la Mecánica Estadística

1.1 Introducción

La mecánica Estadística es el arte de transformar las leyes microscópicas de la física en una descripción de la naturaleza a un nivel macroscópico.

Supongamos que tenemos la física teórica dominada. Supongamos que conocemos todas las leyes fundamentales de la naturaleza, las propiedades de las partículas elementales y las fuerzas en juego entre ellas. ¿Cómo podemos transformar este conocimiento en un entendimiento del mundo que nos rodea? Más concretamente, si le doy una caja que contiene 10^{23} partículas y le digo su masa, su carga, sus interacciones, etcétera, ¿Qué me puede decir sobre el contenido de la caja?

Una estrategia que definitivamente no funcionará es: escribir la ecuación de Schrödinger para las 10^{23} partículas e intentar resolverla. Por lo general, eso no es posible para 23 partículas, y mucho menos para 10^{23} . Adicionalmente, incluso si pudiera encontrar la función de onda del sistema, ¿Qué haría con ella? Las posiciones de las partículas individuales son de poco interés para cualquiera. Queremos respuestas a preguntas básicas, casi infantiles, preguntas sobre el contenido de la caja. ¿Está mojado? ¿Está caliente? ¿De qué color es? ¿Acaso la caja está en peligro de explotar? ¿Qué pasa si la aprieto, si la jalo o si la caliento? ¿Cómo podemos comenzar a responder estas preguntas comenzando por las leyes fundamentales de la física?

El propósito de este curso es el de presentar el diccionario que permite traducir del mundo microscópico, donde las leyes de la naturaleza están escritas, al mundo cotidiano macroscópico con el que estamos familiarizados. Esto nos permitirá abordar cuestiones muy básicas sobre el comportamiento de la materia.

Veremos muchos ejemplos. Durante siglos — desde 1600 hasta 1900 — los científicos descubrían las “leyes de la física” que gobiernan a distintas sustancias. Hay cientos de estas leyes, la mayoría con el nombre de sus descubridores. La ley de Boyle y la ley de Charles relacionan la presión, el volumen y la temperatura de los gases (usualmente se combinan en la ley del gas ideal); la ley de Stefan-Boltzmann nos dice cuánta energía emite un objeto caliente; el desplazamiento de Wien nos dice el color de tal objeto; la ley de Dulong-Petit nos dice cuánta energía es necesaria para calentar un bulto de cosas; la ley de Curie nos dice cómo es que un magneto pierde su magia al ponerlo sobre el fuego; etc. Sin embargo, sabemos que estas leyes no son fundamentales. En algunos casos simplemente provienen de la mecánica Newtoniana y una dosis de pensamiento

estadístico. En otros casos también necesitamos tomar en cuenta la mecánica cuántica. Pero en todo caso, veremos como derivarlas de los principios básicos.

Gran parte de este curso estará dedicado a entender los fenómenos interesantes que suceden cuando se ponen 10^{23} partículas juntas. Un tema recurrente será que $10^{23} \neq 1$. Lo que es más, hay conceptos clave que no son visibles en las leyes subyacentes de la física, sino que emergen únicamente cuando consideramos una gran colección de partículas. Un ejemplo muy sencillo es la temperatura. Este no es un concepto fundamental: no tiene sentido hablar de la temperatura de un electrón. Pero sería imposible hablar sobre física de lo cotidiano sin hacer mención de la temperatura. Esto ilustra el hecho de que el lenguaje necesario para describir la física en cierta escala es muy diferente de la que se necesita en otra. Veremos varias cantidades emergentes similares en este curso, incluyendo el fenómeno de las transiciones de fase, donde las suaves y continuas leyes de la física conspiran para producir cambios bruscos y discontinuos en la estructura de la materia.

Históricamente, las técnicas de la mecánica estadística demostraron ser una herramienta crucial para la comprensión de las leyes más profundas de la física. No es solo que el desarrollo de la materia está íntimamente relacionado con la primera evidencia de la existencia de los átomos, sino que la mecánica cuántica fue descubierta aplicando métodos estadísticos para descifrar el espectro de luz emitido por objetos calientes (estudiaremos esta derivación en la Sección 3). No obstante, la física no es una asignatura terminada. Hay muchos sistemas importantes en la naturaleza — desde superconductores a altas temperaturas hasta agujeros negros — que aún no se entienden completamente a un nivel fundamental. La información que tenemos sobre estos sistemas es de sus propiedades macroscópicas, y nuestro objetivo es utilizar estas escasas pistas para revelar los mecanismos subyacentes en funcionamiento. Las herramientas que desarrollaremos en este curso serán cruciales para esta tarea.

1.2 La Colectividad Microcanónica

“Cualquiera que desee analizar las propiedades de la materia en un problema real, tal vez quiera comenzar escribiendo las ecuaciones fundamentales y luego intentar resolverlas matemáticamente. Aunque hay gente que intenta utilizar este enfoque, estas personas son el fracaso en este campo...”

Richard Feynman, adornado.

Comenzaremos considerando un sistema aislado con energía fija E . Para los fines de la discusión, describiremos nuestro sistema usando el lenguaje de la mecánica cuántica, aunque debemos tener en mente que casi todo aplica igualmente a sistemas clásicos.

En sus primeros dos cursos de mecánica cuántica, solo revisó sistemas con pocos grados de libertad. Estos se definen por medio de un hamiltoniano \hat{H} , y la meta es usualmente resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

En este curso, también veremos sistemas definido por un hamiltoniano, pero ahora con un número elevado de grados de libertad, digamos $N \sim 10^{23}$. Los eigenestados de la energía $|\psi\rangle$ son objetos muy complicados ya que contienen información sobre lo que cada partícula está haciendo. Se llaman *microestados*.

En la práctica, usualmente es difícil escribir el microestado que describe a todas esas partículas. Pero, más importante, usualmente ni siquiera es interesante. Las funciones de onda para un sistema macroscópico raramente capturan la física relevante porque los sistemas macroscópicos reales no se describen solamente por un estado cuántico puro. Están en contacto con un entorno, constantemente golpeado y empujado por influencias externas. Cada vez que un sistema es ligeramente empujado, sufre perturbaciones pequeñas y hay probabilidad de que pase a otro estado. Si la perturbación es muy pequeña, entonces la transición solo será hacia estados de igual (o muy cercana a ser igual) energía. Pero con 10^{23} partículas, puede muchos microestados, todos con la misma energía E . Para entender la física de estos sistemas, no necesitamos saber los detalles íntimos de cada uno de los estados. Necesitamos saber detalles sobre todos los estados como un conjunto.

Sería tediosamente imposible hacer un seguimiento de la dinámica que lleva a la transiciones entre diferentes estados. En lugar de ello, recurriremos a los métodos estadísticos. Describiremos el sistema en términos de una distribución de probabilidad sobre los estados cuánticos. En otras palabras, el sistema se encuentre en un *estado mixto* y no en un estado puro. Ya que la energía es fija, sólo habrá una probabilidad distinta de cero para los estados que tienen la energía E especificada. Denotaremos una base de estos estados con $|n\rangle$ y la probabilidad de que los estados estén en un estado dado con $p(n)$. Dentro de esta distribución de probabilidad, el valor esperado de cualquier operador \hat{O} es

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_n p(n) \langle n | \hat{O} | n \rangle$$

Nuestra meta inmediata es entender qué distribución de probabilidad $p(n)$ es apropiada para sistemas grandes.

Primeramente, pondremos una gran restricción sobre las situaciones con las que podemos tratar. Discutiremos únicamente sistemas que se han dejado en paz por un tiempo. Esto garantiza que la energía y el momento del sistema se ha redistribuido entre las muchas partículas del sistema, y que se ha perdido cualquier memoria sobre las condiciones iniciales en las que éste empezó. En términos de operaciones, esto significa que la distribución de probabilidad es independiente del tiempo, lo que asegura que los valores esperados de las observables macroscópicas también lo son. En este caso, decimos que el sistema se encuentra en *equilibrio*. Nótese que solo porque el sistema se encuentre en equilibrio no significa que todos los componentes del sistema se han dejado de mover; un vaso de agua que se ha dejado solo un tiempo alcanzará el equilibrio, pero los átomos en su interior aún están moviéndose.

Ahora nos encontramos en una posición adecuada para plantear la suposición fundamental de la mecánica estadística. Es la idea de que deberíamos adoptar el enfoque más simple posible y tratar a todos los estados por igual. De forma más precisa:

Para un sistema aislado en equilibrio, todos los microestados accesibles son igualmente probables.

Dado que no sabemos nada más sobre el sistema, tal enfoque democrático parece razonable. Notemos que nos hemos dejado espacio para algo de flexibilidad con la inclusión de la palabra “accesibles”. Esto se refiere a cualquier estado que pueda ser alcanzado por medio de pequeñas perturbaciones en el sistema. Por el momento, tomaremos por significado que todos los estados tienen la misma energía E . Después, veremos contextos en los que añadimos más restricciones sobre lo que significa que un estado se accesible.

Introduzcamos algo de notación. Definimos

$$\Omega(E) = \text{Número de estados con energía } E$$

La probabilidad de que el sistema con energía fija E se encuentre en un dado estado $|n\rangle$ es simplemente

$$p(n) = \frac{1}{\Omega(E)} \tag{1.1}$$

La probabilidad de que el sistema se encuentre en un estado con alguna energía distinta $E' \neq E$ es cero. Esta distribución de probabilidad, relevante para sistemas con energía fija, se conoce como *colectividad microcanónica*. Algunos comentarios:

- $\Omega(E)$ es usualmente un número ridículamente grande. Por ejemplo, supongamos que tenemos $N \sim 10^{23}$ partículas, cada una de las cuales solo puede estar en uno de dos estados cuánticos — digamos “espín arriba” y “espín abajo”. Entonces el número total de microestados del sistema es $2^{10^{23}}$. Esta es una tontería de número. En cierto sentido, ¡números tan grandes jamás podrán tener significado físico alguno! Solo aparecen en problemas sobre combinatoria, contando posibles eventualidades. Jamás serán respuesta a problemas que requieren contar objetos físicos existentes. Una forma, algo graciosa, de decir esto es que números tan grande no pueden tener significado físico alguno pues serán lo mismo sin importar las unidades que tengan (si no me cree, piense en $2^{10^{23}}$ como una escala de distancia: es efectivamente la misma distancia independientemente de si se mide en micrones o años luz. ¡Inténtelo!).
- En sistemas cuánticos, los niveles de energía serán discretos. Sin embargo, con tantas partículas, los niveles de energía se encontrarán finamente espaciados y pueden ser tratados como continuos. Cuando decimos que $\Omega(E)$ cuenta el número de estados con energía E , implícitamente estamos diciendo que cuenta el número de estados con energía entre E y $E + \delta E$, donde δE es pequeño comparado con la precisión de nuestro aparato de medición, pero grande comparado con el espaciado de los niveles.
- Expresamos nuestra discusión en términos de sistemas cuánticos, pero todo lo descrito anteriormente se traslada con facilidad al caso clásico. En particular, las probabilidades $p(n)$ no tienen nada que ver con la incertidumbre cuántica. Se deben en su totalidad a nuestra ignorancia.

1.2.1 Entropía y la Segunda Ley de la Termodinámica

Definimos a continuación la *entropía* del sistema por medio de

$$S(E) = k_B \log \Omega(E) \tag{1.2}$$

Aquí k_B es una constante fundamental, conocida como *constante de Boltzmann*. Tiene unidades de Joule por Kelvin

$$k_B \approx 1.381 \times 10^{-23} JK^{-1} \tag{1.3}$$

El log en (1.2) es el logaritmo natural (base e , no base 10). ¿Por qué se toma el logaritmo en la definición? Una razón es que hace los números menos ridículos. Mientras que el número de estados es del orden de $\Omega \sim e^N$, la entropía es meramente proporcional al número de partículas en el sistema, $S \sim N$. Esto tiene la agradable consecuencia de

que la entropía es una cantidad aditiva. Para ver lo anterior, consideremos dos sistemas que no interactúan con energías E_1 y E_2 , respectivamente. Entonces el número total de estados de ambos sistemas es

$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$

mientras que la entropía del sistema es

$$S(E_1, E_2) = S_1(E_1) + S_2(E_2)$$

La Segunda Ley

Supongamos que tomamos los dos sistemas que no interactúan mencionados arriba y los ponemos juntos. Asumiremos que pueden intercambiar energía, pero que los niveles de energía de cada sistema individual se mantienen sin cambios (¡Estas son, en realidad, suposiciones contradictorias! Si los sistemas pueden intercambiar energía entonces debe haber un término de interacción en su hamiltoniano. Pero tal término cambiaría los niveles de energía de cada sistema. Así que a lo que realmente nos referimos es que estos cambios de energía son ignorables, y el único efecto relevante es la interacción que permite que la energía se mueva entre los sistemas).

La energía del sistema combinado sigue siendo $E_{\text{total}} = E_1 + E_2$. Pero el primer sistema puede tener cualquier energía $E \leq E_{\text{total}}$, mientras que el segundo sistema debe tener el restante $E_{\text{total}} - E$. De hecho, hay una pequeña consideración sobre esta declaración: en un sistema cuántico no podemos tener cualquier energía en lo absoluto, solo energías discretas E_i que sean eigenvalores del hamiltoniano. Así que el número de estados disponibles del sistema combinado es

$$\begin{aligned} \Omega(E_{\text{total}}) &= \sum_{\{E_i\}} \Omega_1(E_i)\Omega_2(E_{\text{total}} - E_i) \\ &= \sum_{\{E_i\}} \exp\left(\frac{S_1(E_i)}{k_B} + \frac{S_2(E_{\text{total}} - E_i)}{k_B}\right) \end{aligned} \quad (1.4)$$

Hay una pequeña sutileza en la ecuación anterior. Ambos, el sistema 1 y el sistema 2 tienen niveles de energía discretos. Cómo sabemos que si E_i es una energía del sistema 1 entonces $E_{\text{total}} - E_i$ es una energía del sistema 2. En parte, esto se remonta al comentario hecho anteriormente sobre la necesidad de un hamiltoniano de interacción que cambie los niveles de energía. En la práctica, simplemente ignoraremos esta sutileza. De hecho, para la mayoría de los sistemas que discutiremos en este curso, la discretización de los niveles de energía apenas será importante ya que estos también están tan finamente espaciados que podemos tratar la energía E del primer sistema como una variable continua y reemplazar la suma por una integral. Veremos muchos ejemplos explícitos de esto en las siguientes secciones.

En este punto, recurrimos de nuevo a nuestra suposición fundamental — todos los estados son igualmente probables — pero ahora aplicada al sistema combinado. Este tiene energía fija E_{total} así que se puede pensar como si estuviera en el colectivo micro-canónico con la distribución (1.1), lo cual significa que el sistema tiene probabilidad $p = 1/\Omega(E_{\text{total}})$ de encontrarse en cada estado. Claramente, la entropía del sistema combinado es mayor o igual que aquella del sistema original,

$$S(E_{\text{total}}) \equiv k_B \log \Omega(E_{\text{total}}) \geq S_1(E_1) + S_2(E_2) \quad (1.5)$$

lo cual es verdad por el simple hecho de que los estados de los dos sistemas originales son un subconjunto del número total de estados posibles.

Mientras (1.5) es verdad para cualesquiera dos sistemas, hay una aproximación útil que podemos realizar para determinar $S(E_{\text{total}})$ que se mantiene cuando el número de partículas en juego N es muy grande. Ya hemos visto que la entropía incrementa con $S \sim N$. Esto significa que la ecuación (1.4) es una suma de exponenciales de N , lo que es en sí un número exponencialmente grande. Tales sumas están totalmente dominadas por su valor máximo. Por ejemplo, suponga que para alguna energía E_* el exponente tiene un valor que es el doble de cualquier otro E . Entonces este término en la suma es mayor que todos los otros estados por un factor de e^N . Y ese es un número muy grande. Todos los términos excepto el máximo son completamente ignorables (el argumento equivalente para integrales es que pueden ser evaluadas con el método del punto silla). En nuestro caso, el valor máximo $E = E_*$ ocurre cuando

$$\frac{\partial S_1(E_*)}{\partial E} - \frac{\partial S_2(E_{\text{total}} - E_*)}{\partial E} = 0 \quad (1.6)$$

donde esta notación un poco engorrosa significa (para el primer término) $\partial S_1/\partial E$ evaluada en $E = E_*$. La entropía total del sistema combinado puede aproximarse muy bien por medio de

$$S(E_{\text{total}}) \approx S_1(E_*) + S_2(E_{\text{total}} - E_*) \geq S_1(E_1) + S_2(E_2)$$

Cabe recalcar que no hay una razón *a priori* por la cual el primer sistema deba de tener una energía fija una vez está en contacto con el segundo sistema. Pero el gran número de partículas involucradas implica que es increíblemente probable que lo encontremos con la energía E_* , lo cual maximiza el número de estados del sistema combinado. Por el otro lado, una vez en este mayor conjunto de estados, es altamente improbable que el sistema sea encontrado de regreso en un estado con energía E_1 o, en efecto, cualquier otra energía diferente de E_* .

Es esta simple declaración la que es responsable por la reversibilidad que vemos en el mundo que nos rodea. Esta es la *segunda ley de la termodinámica*. Como lema, “la entropía aumenta”. Cuando dos sistemas se ponen juntos — o de forma equivalente, cuando las restricciones en un sistema son removidas — el número total de estados disponibles es ampliado enormemente.

En ocasiones se afirma que la segunda ley es la más sagrada de toda la física. La perorata de Eddington, representada en la caricatura, es una de las aclamaciones más famosas de la Ley.

Y aún así, como hemos visto anteriormente, la segunda ley depende de argumentos probabilísticos. Dijimos, por ejemplo, que es “altamente improbable” que el sistema regresará a su configuración inicial. Uno podría pensar que esto nos da un poco de libertad. Quizá, si las probabilidades subyacen a la segunda ley, podríamos en ocasiones tener suerte y encontrar contraejemplos. Si bien, es más probable encontrar que el sistema 1 tiene energía E_* , seguramente en ocasiones uno lo ve en un estado con una energía diferente ¿No? De hecho, esto nunca sucede. La frase “altamente improbable” se ha utilizado solo porque el idioma Español no contiene suficientes superlativos para expresar lo absurdo e improbable que sería una violación de la segunda ley. La ridícula cantidad de estados posibles en un sistema macroscópico significa que las violaciones de la segunda ley solo suceden en escalas de tiempo ridículas. Esta es una buena definición operacional de la palabra “jamás”.

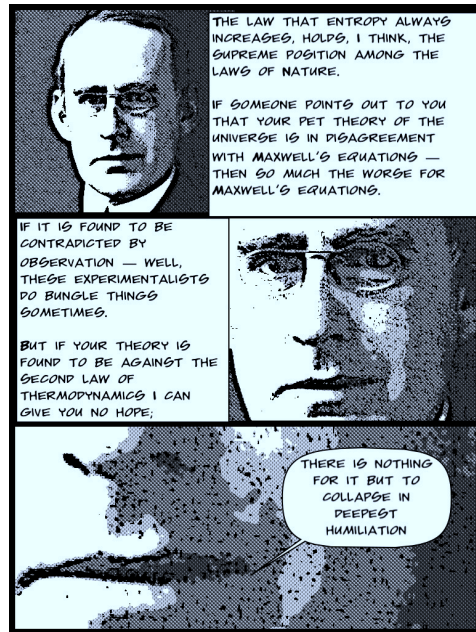


Figura 1: Arthur Eddington

1.2.2 Temperatura

A continuación pasamos a una cantidad muy familiar, aunque vista de una forma no familiar. La temperatura T de un sistema se define como

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (1.7)$$

Esta ecuación es extraordinaria. La hemos presentado como la definición de temperatura. Pero ¿Por qué es una buena definición? ¿Por qué coincide con la idea de temperatura que tienen nuestras madres? ¿Por qué esta T coincide con aquella que hace que suba el mercurio? (el elemento, no el planeta... ese es un [curso distinto](#).)

¿Por qué esta T coincide con aquella nos hace gritar cuando ponemos la mano en una estufa caliente?

Primero, notemos que T tiene las unidades correctas, cortesía de la constante de Boltzmann (1.3). Pero aquella fue solo una elección por convención: no explica por qué T tiene las propiedades que esperaríamos de la temperatura. Para progresar, debemos pensar con cuidado sobre dichas propiedades que esperamos. Describiremos esto en más detalle en la Sección 4. Por el momento será suficiente describir la propiedad clave de la temperatura, que es la siguiente: suponga que tomamos dos sistemas, cada uno en equilibrio y cada uno a la misma temperatura T , y los ponemos en contacto para que puedan intercambiar energía. Entonces . . . nada sucede.

Es simple ver que esto es una consecuencia directa de la definición (1.7). Ya hemos hecho el trabajo duro anteriormente, donde vimos que dos sistemas, puestos en contacto de esta manera, maximizan su entropía. Esto se consigue cuando el primer sistema tiene energía E_* , y la segunda energía $E_{\text{total}} - E_*$, con E_* determinada por la ecuación (1.6). Si queremos que nada destacable suceda cuando los sistemas se ponen juntos, entonces debe haber sido el caso de que la energía del primer sistema ya se encontraba en $E_1 = E_*$. O, en otras palabras, la ecuación (1.6) se obedece antes de que los sistemas entren en contacto,

$$\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E} = \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E} \quad (1.8)$$

De nuestra definición (1.7), esto es lo mismo que requerir que las temperaturas iniciales de los sistemas sean iguales: $T_1 = T_2$.

Supongamos que ponemos en contacto dos sistemas con temperaturas ligeramente distintas. Estos intercambiarán energía, pero la conservación garantiza que lo que el primer sistema cede, es recibido por el segundo y vice versa. Entonces $\delta E_1 = -\delta E_2$. Si el cambio en la entropía es pequeño, se puede aproximar muy bien por medio de

$$\begin{aligned} \delta S &= \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E} \delta E_1 + \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E} \delta E_2 \\ &= \left(\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E} - \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E} \right) \delta E_1 \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta E_1 \end{aligned}$$

La segunda ley nos dice que la entropía debe de incrementar: $\delta S > 0$. Esto significa que si $T_1 > T_2$, se debe tener que $\delta E_1 < 0$. En otras palabras, la energía fluye en la forma que esperaríamos: del sistema caliente al sistema frío.

En resumen: el argumento de equilibrio nos dice que $\partial S/\partial e$ se debería interpretar como *alguna* función de la temperatura; el argumento del flujo del calor nos dice que debe de ser una función monótonamente decreciente. Pero ¿Por qué $1/T$ y no, digamos, $1/T^2$? Para ver esto, realmente necesitamos calcular T para un sistema con el que estemos familiarizados y ver si se obtiene la respuesta correcta. Una vez que tengamos la respuesta correcta para un sistema, el argumento de equilibrio garantiza que esta es correcta para todos los sistemas. Nuestra primera tarea en la Sección 2 será calcular la temperatura T para un gas ideal y confirmar que (1.7) es, en efecto, la definición correcta.

Capacidad Calorífica

La capacidad calorífica C se define por medio de

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} \quad (1.9)$$

Después presentaremos versiones más refinadas de la capacidad calorífica (en las cuales varias cantidades externas, aún no especificadas, se mantienen constantes o se permite que varíen y somos más cuidadosos con el modo de transferencia de energía al sistema). La importancia de la capacidad calorífica es que ¡está definida en términos de cantidades que realmente podemos medir! A pesar de que el concepto teórico clave es la entropía, si a uno le dan un sistema experimental con 10^{23} partículas, no se puede medir la entropía directamente contando todos los microestados accesibles. Estaríamos ahí todo el día. Pero uno puede medir la capacidad calorífica: se agrega una cantidad conocida de energía al sistema y se mide el incremento en la temperatura. El resultado sería C^{-1} .

Hay otra expresión para la capacidad calorífica que es de utilidad. la entropía es una función de la energía $S = S(E)$. Pero podríamos invertir la ecuación (1.7) para pensar en la energía como una función de la temperatura $E = E(T)$. Entonces se tiene la expresión

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial E} \cdot \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{C}{T}$$

Esta es una ecuación muy práctica. Si podemos medir la capacidad calorífica del sistema para varias temperaturas, podemos manejar la función $C(T)$. De aquí, podemos determinar la entropía del sistema. O, más precisamente, la diferencia en la entropía

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C(T)}{T} dT \quad (1.10)$$

Entonces la capacidad calorífica es nuestra relación más cercana entre los experimentos y la teoría.

La capacidad calorífica siempre es proporcional a N , el número de partículas en el sistema. Es común definir el *capacidad calorífica específica*, que es simplemente la capacidad calorífica dividida por la masa del sistema y es independiente de N .

Hay un último punto que debemos hacer sobre la capacidad calorífica. Si derivamos la ecuación (1.7) una vez más, obtenemos

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{1}{T^2 C} \quad (1.11)$$

Casi todos los sistemas que uno se encuentra tienen $C > 0$ (hay una importante excepción: ¡un agujero negro tiene una capacidad calorífica negativa!). Siempre que $C > 0$, el sistema se dice ser *termodinámicamente estable*. La razón de este lenguaje se remonta a nuestra discusión previa sobre dos sistemas que pueden intercambiar energía. En ese entonces, quisimos maximizar la entropía y verificamos que teníamos un punto estacionario (1.6), pero nos olvidamos de verificar si este era un máximo o un mínimo. Se garantiza que sea un máximo si la capacidad calorífica de ambos sistemas es positiva, de modo que $\partial^2 S / \partial E^2 < 0$. Pero nos olvidamos de verificar si este era un máximo o un mínimo. Se garantiza que sea un máximo si la capacidad calorífica de ambos sistemas es positiva, de modo que $\partial^2 S / \partial E^2 < 0$.

1.2.3 Un Ejemplo: El Sistema con Dos Estados

Consideremos un sistema de N partículas que no interactúan. Cada partícula está fija en posición y puede encontrarse en uno de dos posibles estados que, por conveniencia, llamaremos “espín arriba” $|\uparrow\rangle$ and “espín abajo” $|\downarrow\rangle$. Tomaremos que la energía de estos estados es

$$E_{\downarrow} = 0 \quad , \quad E_{\uparrow} = \epsilon$$

lo que significa que los espines quieren estar hacia abajo; pagas un costo de energía de ϵ por cada espín que apunta hacia arriba. Si el sistema tiene N_{\uparrow} partículas con espín arriba y $N_{\downarrow} = N - N_{\uparrow}$ partículas con espín hacia abajo, la energía del sistema es

$$E = N_{\uparrow} \epsilon$$

Ahora podemos contar fácilmente el número de estados $\Omega(E)$ del sistema total, que tiene energía E . Es simplemente el número de maneras de escoger N_{\uparrow} partículas del total de N ,

$$\Omega(E) = \frac{N!}{N_{\uparrow}!(N - N_{\uparrow})!}$$

y la entropía está dada por

$$S(E) = k_B \log \left(\frac{N!}{N_{\uparrow}!(N - N_{\uparrow})!} \right)$$

A parte: La Fórmula de Stirling

Para N grande, hay una expresión notablemente precisa a los factoriales que aparecen en la expresión para la entropía. Se conoce como la fórmula de Stirling,

$$\log N! = N \log N - N + \frac{1}{2} \log 2\pi N + \mathcal{O}(1/N)$$

Demostraré esto en el primer problemario. Sin embargo, para nuestros propósitos solo necesitamos los primeros dos términos de esta expansión y estos se pueden obtener rápidamente al ver la expresión

$$\log N! = \sum_{p=1}^N \log p \approx \int_1^N dp \log p = N \log N - N + 1$$

donde hemos aproximado la suma por medio de una integral, como se muestra en la figura. También se puede ver en la figura que la integral da un límite inferior en la suma que se confirma al verificar los siguientes términos de la fórmula de Stirling.

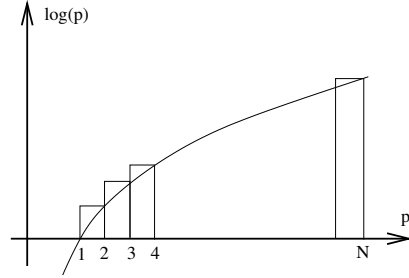


Figura 2:

De Regreso a la Física

Utilizando la aproximación de Stirling, podemos escribir la entropía como

$$\begin{aligned} S(E) &= k_B [N \log N - N - N_{\uparrow} \log N_{\uparrow} + N_{\uparrow} - (N - N_{\uparrow}) \log(N - N_{\uparrow}) + (N - N_{\uparrow})] \\ &= -k_B \left[(N - N_{\uparrow}) \log \left(\frac{N - N_{\uparrow}}{N} \right) + N_{\uparrow} \log \left(\frac{N_{\uparrow}}{N} \right) \right] \\ &= -k_B N \left[\left(1 - \frac{E}{N\epsilon} \right) \log \left(1 - \frac{E}{N\epsilon} \right) + \frac{E}{N\epsilon} \log \left(\frac{E}{N\epsilon} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.12)$$

Un esbozo de $S(E)$ graficado contra E se muestra en la Figura 3. La entropía se desvanece cuando $E = 0$ (todos los espines abajo) y $E = N\epsilon$ (todos los espines arriba) porque solo hay un posible estado con cada una de estas energías. La entropía es máxima cuando $E = N\epsilon/2$, donde se tiene $S = Nk_B \log 2$.

Si el sistema tiene energía E , su temperatura es

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k_B}{\epsilon} \log \left(\frac{N\epsilon}{E} - 1 \right)$$

También podemos invertir esta expresión. Si el sistema tiene temperatura T , la razón de partículas con espín arriba es dada por

$$\frac{N_{\uparrow}}{N} = \frac{E}{N\epsilon} = \frac{1}{e^{\epsilon/k_B T} + 1} \quad (1.13)$$

Notemos que conforme $T \rightarrow \infty$, la razón de espines $N_{\uparrow}/N \rightarrow 1/2$. En el límite de temperatura infinita, el sistema se encuentra en el pico de la curva en la Figura 3.

¿Qué sucede para energías $E > N\epsilon/2$, donde $N_{\uparrow}/N > 1/2$? De la definición de la temperatura como $1/T = \partial S/\partial E$, es claro que hemos entrado en el reino de las *temperaturas negativas*. Esto debería de entenderse como infinitamente caliente (esto es fácil de ver en las variables $1/T$ que tienden a cero y luego simplemente continua hacia valores negativos). Sistemas que tienen temperaturas negativas tienen la propiedad de que el número de microestados disminuye conforme añadimos energía. Pueden ser logrados en laboratorios, al menos temporalmente, al cambiar instantáneamente todos los espines de un sistema.

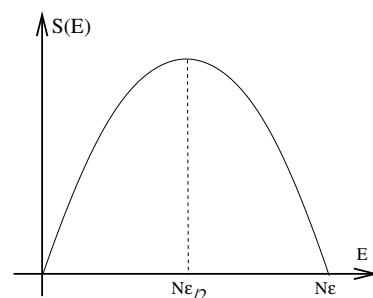


Figura 3: Entropía del sistema con dos estados.

Capacidad Calorífica y la Anomalía de Schottky

Finalmente, podemos obtener la capacidad calorífica, que escogemos expresar como función de la temperatura (en lugar de la energía) ya que es más natural cuando se compara con los experimentos. Entonces tenemos

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{N\epsilon^2}{k_B T^2} \frac{e^{\epsilon/k_B T}}{(e^{\epsilon/k_B T} + 1)^2} \quad (1.14)$$

Notemos que C es del orden de N , el número de partículas del sistema. Esta propiedad se extiende a todos los ejemplos que estudiaremos. Un esbozo de C contra T se muestra en la Figura 4. Empieza en cero, se eleva a un máximo, luego cae de nuevo. Veremos muchas gráficas en este curso que se ven más o menos así. Veamos a algunas características clave en este caso. Primero que nada, el máximo es alrededor de $T \sim \epsilon/k_B$. En otras palabras, el punto máximo se encuentra en la escala de energía característica del sistema.

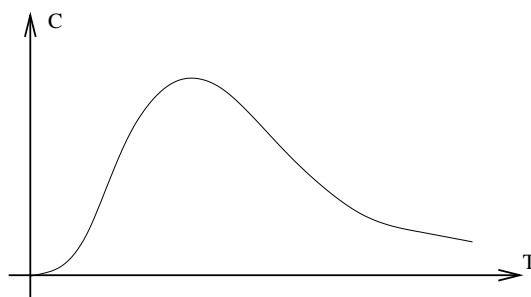


Figura 4: Capacidad calorífica del sistema con dos estados.

Conforme $T \rightarrow 0$, el calor específico cae a cero rápida y exponencialmente (recordemos que $e^{-1/x}$ es una función que tiende a cero más rápido que cualquier potencia de

x^n). La razón de esta rápida caída se remonta a la existencia de una *brecha de energía*, lo que significa que el primero estado excitado se encuentra una energía finita por encima del estado base. La capacidad calorífica también cae conforme $T \rightarrow \infty$, pero a un paso mucho más lento. Esta caída se debe al hecho de que ahora todos los estados están ocupados.

La contribución a la capacidad calorífica por parte de los espines no es la dominante en la mayoría de los materiales. Usualmente es eclipsada por la contribución de los fonones y, en los metales, de los electrones de conducción, ambos de los cuales calcularemos más adelante en el curso. Sin embargo, en cierta clase de materiales — por ejemplo, sales paramagnéticas — una contribución de espines de la forma (1.14) se puede apreciar a bajas temperaturas donde aparece una pequeña abultación en la gráfica y se le llama la *anomalía de Schottky*.

(Es “anómala” porque la mayoría de los materiales tienen una capacidad calorífica que disminuye monótonamente conforme se reduce su temperatura). En la Figura 5, la contribución de Schottky ha sido aislada de la contribución de los fonones¹. Los círculos abiertos y los puntos son, ambos, datos (interpretados de formas un poco distintas); la línea sólida es la predicción teórica, aunque ligeramente complicada por la presencia de varios estados de los espines. Las desviaciones muy probablemente se deban a interacciones entre los espines.

El sistema de dos estados también puede usarse como modelo para los defectos en una red. En este caso, el estado “espín abajo” corresponde a un átomo en la red donde no debería de haber un costo de energía. El estado “espín arriba” ahora corresponde a un átomo faltante, eyectado de su posición a un costo de energía de ϵ .

1.2.4 Presión, Volumen y la Primera Ley de la Termodinámica

Comenzaremos a considerar otros parámetros externos que pueden afectar a diferentes sistemas. Veremos algunos de estos conforme avanzamos en el curso, pero el más importante es quizá el más obvio – el volumen V de un sistema. Este no jugó un papel importante en el sistema de dos estados porque las partículas se encontraban fijas. Pero en cuando los objetos son libres de moverse, se vuelve crucial el entender qué tan lejos pueden deambular.

¹Los datos han sido tomados de Chirico y Westrum Jr., J. Chem. Thermodynamics 12 (1980), 311, y muestra la contribución de los espines a la capacidad calorífica de $\text{Tb}(\text{OH})_3$.

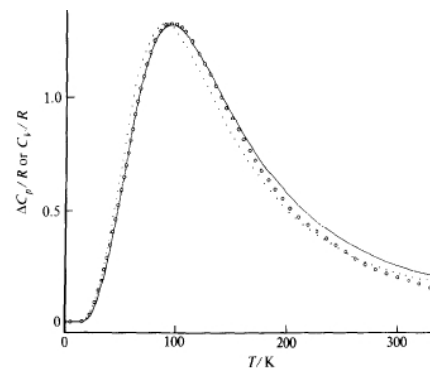


Figura 5:

Usaremos la misma notación para el número de estados y para la entropía del sistema, pero ahora estas cantidades serán funciones de la energía y del volumen,

$$S(E, V) = k_B \log \Omega(E, V)$$

La temperatura, nuevamente, está dada por $1/T = \partial S/\partial E$, donde la derivada parcial implica que se mantiene V constante al derivar. Pero ahora hay una nueva cantidad que de forma natural podemos considerar — la derivada con respecto de V . Esto también da una cantidad con la que estamos familiarizados — la *presión* p . Bueno, casi. La definición es

$$p = T \frac{\partial S}{\partial V} \tag{1.15}$$

Para ver que esta es una definición sensata, podemos reutilizar los argumentos de la Sección 1.2.2. Imagine dos sistemas en contacto a través de una pared móvil como se muestra en la figura, pero el sistema 1 puede expandirse a expensas de que el sistema 2 se encoja. Los mismos argumentos de equilibrio que previamente llevaron a (1.8) ahora nos dicen que los volúmenes de los sistemas no cambian siempre y cuando $\partial S/\partial V$ sea igual para ambos sistemas. En otras palabras, siempre y cuando sus presiones sean iguales.

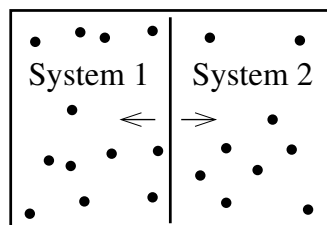


Figura 6:

A pesar de lo que podría parecer, la definición de la presión en realidad apenas tiene relación con la entropía. En términos generales, la S en la derivada se cancela con el factor de S que se encuentra en T . Para poner esto en matemática, consideremos un sistema con entropía $S(E, V)$ que sufre un pequeño cambio en su energía y volumen. El cambio en la entropía es

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV$$

Reordenando, y utilizando nuestras definiciones (1.7) y (1.15), podemos escribir

$$dE = TdS - pdV \tag{1.16}$$

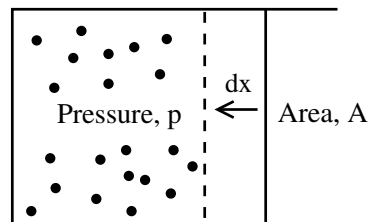


Figura 7: Trabajo Realizado

El lado izquierdo es el cambio en la energía del sistema. Es fácil interpretar el segundo término en el lado derecho: es el trabajo hecho sobre el sistema. Para entender esto, consideremos el diagrama en la Figura 7. Recordemos que la presión es la fuerza por

área. El cambio en el volumen en el arreglo es denotado por $dV = \text{Área} \times dx$. De modo que el trabajo hecho por el sistema es $\text{Fuerza} \times dx = (pA)dx = pdV$. Para asegurarnos de que tenemos correcto el signo menos, recordemos que si $dV < 0$, estamos ejerciendo una fuerza para comprimir al sistema, aumentando así su energía. En contraste, si $dV > 0$, el sistema en sí está haciendo el trabajo y por lo tanto perdiendo energía.

Alternativamente, podríamos preferir tomar este argumento al revés: si uno está cómodo al igualar la compresión del sistema con el trabajo hecho, entonces la discusión anterior es suficiente para decir que la presión, como se define en (1.15), tiene la interpretación de ser la fuerza por área.

¿Cuál es la interpretación del primer término del lado derecho de (1.16)? Debe de ser una forma de energía transferida al sistema. Resulta que la interpretación correcta de TdS es la cantidad de *calor* que el sistema absorbe de sus alrededores. Gran parte de la Sección 4 estará dedicada al entendimiento del por qué es esta la manera correcta de pensar en TdS y pospondremos una discusión completa hasta entonces.

La ecuación (1.16) expresa la conservación de la energía para un sistema a una temperatura finita. Se conoce como la *primera ley de la termodinámica* (notemos que ¡no estamos obteniendo estas leyes en orden! Esto también será rectificado en la Sección 4).

Como comentario final, ahora podemos dar una definición ligeramente más refinada de la capacidad calorífica (1.9). De hecho, hay varias capacidades caloríficas diferentes, que dependen de qué otras variables se mantienen fijas. A lo largo de gran parte de estas notas, estaremos interesados en la capacidad calorífica a volumen constante, denotada como C_V ,

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V \quad (1.17)$$

Utilizando la primera ley de la termodinámica (1.16), vemos que algo especial sucede cuando mantenemos el volumen constante: el término del trabajo realizado se retira y tenemos

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \quad (1.18)$$

Esta forma enfatiza que, como su nombre sugiere, la capacidad calorífica mide la habilidad del sistema para absorber *calor* TdS a diferencia de cualquier otra forma de energía. (Aunque, es cierto, aún no hemos definido lo que es el calor. Como fue mencionado antes, esto tendrá que esperar hasta la Sección 4).

La equivalencia de (1.17) y (1.18) solo se sigue porque mantuvimos el volumen constante. ¿Qué es la capacidad calorífica si mantenemos alguna otra cantidad, digamos la presión, constante? En ese caso, la definición correcta de la capacidad calorífica es la expresión análoga a (1.18). Entonces, por ejemplo, la capacidad calorífica a presión constante C_p se define por

$$C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$$

Para las siguientes secciones, lidiaremos únicamente con C_V . Pero volveremos brevemente a la relación entre C_V y C_p en la Sección 4.4

1.2.5 Ludwig Boltzmann (1844-1906)

“Mi memoria para las cifras, por lo demás tolerablemente precisa, siempre me decepciona cuando cuento vasos de cerveza.”

Boltzmann contando

Ludwig Boltzmann nació en un mundo que dudaba de la existencia de los átomos². El efecto acumulado del trabajo de su vida iba a cambiar esto. Nadie en el 1800 hubiera pensado que podríamos ver átomos directamente y la estrategia de Boltzmann fue encontrar evidencia indirecta, aunque abrumadora, de su existencia. Desarrolló la maquinaria estadística que hemos descrito antes y, construyendo sobre el trabajo de Maxwell, demostró que muchas de las, aparentemente fundamentales, leyes de la Naturaleza —aquellas que involucran el calor y gases en particular— eran simples consecuencias de las leyes del movimiento de Newton al aplicarse a sistemas muy grandes.

A menudo se dice que la gran intuición de Boltzmann fue la ecuación que hoy se encuentra grabada en su tumba, $S = k_B \log \Omega$, la cual llevó al entendimiento de la segunda ley de la termodinámica en términos de desorden microscópico. Sin embargo, hoy es difícil apreciar el atrevimiento de esta propuesta simplemente porque rara vez pensamos en otra definición de la entropía. Conoceremos, de hecho, la otra noción termodinámica de entropía y la segunda ley de la termodinámica en la Sección 4. Por el momento, quizás la genialidad de Boltzmann se refleja mejor en la sorprendente ecuación para la temperatura: $1/T = \partial S / \partial E$.

²Si quieres aprender más sobre su vida, recomiendo la muy disfrutable biografía, *Boltzmann's Atom* de David Lindley. La cita de arriba se ha tomado de un ensayo de viaje que Boltzmann escribió relatando una visita a California. El ensayo se reimprime en una biografía más seca y técnica por Carlo Cercignani.

Boltzmann ganó prominencia durante su vida, ocupando cátedras en Graz, Vienna, Munich y Leipzig (sin mencionar una posición en Berlin, a la que por alguna razón no se presentó). Sin embargo, su trabajo enfrentó muchas críticas por parte de los que negaban la existencia de los átomos, sobre todo por Mach. No se sabe si dichas batallas contribuyeron a la depresión que sufrió Boltzmann adelante en su vida, pero el verdadero significado de su trabajo solo fue apreciado después de que su cuerpo fuera encontrado colgando de las vigas de una casa de huéspedes en Trieste.

1.3 La Colectividad Canónica

La colectividad microcanónica describe sistemas que tienen una energía fija E . De esto, deducimos la temperatura de equilibrio T . Sin embargo, a menudo esta no es la mejor manera de tratar un sistema. Por ejemplo, un vaso de agua en una mesa tiene una energía promedio bien definida. Pero la energía está en constante fluctuación conforme interactúa con el ambiente. Para tales sistemas, a menudo es más apropiado tratarlos como si se encontraran a una temperatura T fija, de la cual después se deduce la energía promedio.

Para modelar esto, consideraremos un sistema — llamémoslo S — en contacto con un segundo sistema que es un *reservorio de calor* — llamémoslo R . Se considera este reservorio a una temperatura de equilibrio T . El término “reservorio” significa que la energía de S es insignificante en comparación con la de R . En particular, S puede absorber o donar energía fácilmente de o hacia el reservorio sin cambiar la temperatura ambiente T .

¿Cómo se cuentan los niveles de energía de S en dicha situación? Llamemos $|n\rangle$ a los estados de S , cada uno con energía E_n . El número de microestados de los sistemas S y R combinados es dado por la suma sobre todos los estados de S .

$$\Omega(E_{\text{total}}) = \sum_n \Omega_R(E_{\text{total}} - E_n) \equiv \sum_n \exp\left(\frac{S_R(E_{\text{total}} - E_n)}{k_B}\right)$$

Hago énfasis en que la suma es sobre todos los estados de S , en lugar de sobre los niveles de energía de S (de haber escrito esto, se hubiese tenido que incluir un factor de $\Omega_S(E_n)$ en la suma para tomar en cuenta la degeneración de los estados con energía E_n). El hecho de que R sea un reservorio implica que $E_n \ll E_{\text{total}}$. Esto nos permite hacer una expansión de Taylor sobre la entropía, conservando solo los primeros dos términos,

$$\Omega(E_{\text{total}}) \approx \sum_n \exp\left(\frac{S_R(E_{\text{total}})}{k_B} - \frac{\partial S_R}{\partial E_{\text{total}}} \frac{E_n}{k_B}\right)$$

Pero sabemos que $\partial S_R / \partial E_{\text{total}} = 1/T$, por lo que tenemos

$$\Omega(E_{\text{total}}) = e^{S_R(E_{\text{total}})/k_B} \sum_n e^{-E_n/k_B T}$$

Ahora aplicamos la suposición fundamental de la mecánica estadística — que todos los estados de energía accesibles son igualmente probables — a la combinación sistema + reservorio. Esto significa que cada uno de los $\Omega(E_{\text{total}})$ estados anteriores es igual de probable. El número de tales estados para los cuales el sistema se encuentra en $|n\rangle$ es $e^{S_R/k_B} e^{-E_n/k_B T}$. Por lo que la probabilidad de que el sistema esté en el estado $|n\rangle$ es simplemente la razón de este número de estados al número total de estados.

$$p(n) = \frac{e^{-E_n/k_B T}}{\sum_m e^{-E_m/k_B T}} \quad (1.19)$$

Esta es la *distribución de Boltzmann*, también conocida como la *colectividad canónica*. Véase que los detalles del reservorio han desaparecido. No necesitamos saber $S_R(E)$ del reservorio; lo único que resta de su influencia es la temperatura T .

El desvanecimiento de la exponencial en la distribución de Boltzmann significa que es muy poco probable que cualquier estado con $E_n \gg k_B T$ se ocupe. Sin embargo, todos los estados con energía $E_n \leq k_B T$ tienen una probabilidad considerable de ser ocupados. Nótese que conforme $T \rightarrow 0$, la distribución de Boltzmann obliga al sistema a caer a su estado base (i.e. el estado con la menor energía); la probabilidad de todos los estados de mayor energía se desvanece a temperatura cero.

1.3.1 La Función de Partición

Dado que seguido utilizaremos múltiples cantidades, es práctica habitual introducir nueva notación. Primero, el factor inverso de la temperatura es universalmente denotado

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T} \quad (1.20)$$

Y el factor de normalización en el denominador de la probabilidad se escribe

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (1.21)$$

En esta notación, la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado $|n\rangle$ es

$$p(n) = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \quad (1.22)$$

Notablemente, resulta que la cantidad más importante en la mecánica estadística es Z . A pesar de haber sido introducida como un inocente factor de normalización, contiene toda la información que requerimos del sistema. Debemos pensar de Z , como expresado en (1.21), como una función de la (inversa) temperatura β . Vista de esta manera, Z es denominada la *función de partición*.

Pronto veremos muchas propiedades de Z . Pero empezaremos con un punto básico pero importante: para sistemas independientes, las Z 's se multiplican. Esto es fácil de demostrar. Supongamos que tenemos dos sistemas que no interactúan entre sí. Entonces, la energía del sistema combinado es precisamente la suma de las energías individuales. La función de partición para los sistemas combinados es (en, espero, una notación obvia)

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n,m} e^{-\beta(E_n^{(1)} + E_m^{(2)})} \\ &= \sum_{n,m} e^{-\beta E_n^{(1)}} e^{-\beta E_m^{(2)}} \\ &= \sum_n e^{-\beta E_n^{(1)}} \sum_m e^{-\beta E_m^{(2)}} = Z_1 Z_2 \end{aligned} \quad (1.23)$$

Una Matriz de Densidad para la Colectividad Canónica

En la mecánica estadística, las probabilidades intrínsecas del mundo cuántico se unen con las probabilidades que surgen de nuestra ignorancia sobre el estado en cuestión. La manera correcta de describir esto es con una matriz de densidad $\hat{\rho}$. El colectivo canónico es en realidad una elección de la matriz de densidad,

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \quad (1.24)$$

Si hacemos una medición descrita por un operador \hat{O} , la probabilidad de encontrarnos en el eigenestado $|\phi\rangle$ es dada por

$$p(\phi) = \langle \phi | \hat{\rho} | \phi \rangle$$

Para eigenestados de energía, esto coincide con nuestro resultado anterior (1.22). No utilizaremos el lenguaje de las matrices de densidad en este curso, pero es un modelo elegante y conceptualmente claro para describir resultados más formales.

1.3.2 Energía y Fluctuaciones

Veamos qué información contiene la función de partición. Comenzaremos pensando en la energía. En el colectivo microcanónico, la energía estaba fija. En el colectivo canónico, esto ya no es verdad. Sin embargo, podemos calcular fácilmente la energía promedio

$$\langle E \rangle = \sum_n p(n) E_n = \sum_n \frac{E_n e^{-\beta E_n}}{Z}$$

Pero esto se puede expresar muy bien en términos de la función de partición como

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \quad (1.25)$$

También podemos investigar la dispersión de las energías alrededor de la media — en otras palabras, las fluctuaciones en la distribución de probabilidad. Como de costumbre, esta dispersión está contenida en la varianza,

$$\Delta E^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

Esto también se puede escribir muy cómodamente en términos de la función de partición,

$$\Delta E^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \quad (1.26)$$

Existe otra expresión para las fluctuaciones que ofrece perspectiva. Recordemos nuestra definición de capacidad calorífica (1.9) en el colectivo microcanónico. En el colectivo canónico, donde la energía no es fija, la definición correspondiente es

$$C_V = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_V$$

Por lo tanto, dado que $\beta = 1/k_B T$, la distribución de energías en (1.26) se puede expresar en términos de la capacidad calorífica como

$$\Delta E^2 = k_B T^2 C_V \quad (1.27)$$

Hay dos puntos importantes escondidos dentro de esta pequeña ecuación. El primero es que la ecuación relaciona dos cantidades distintas. En el lado izquierdo, ΔE describe las fluctuaciones de probabilidad en la energía del sistema. En el lado derecho, la capacidad calorífica C_V describe la habilidad del sistema para absorber energía. Si C_V es muy grande, el sistema puede admitir mucha energía sin elevar tanto su temperatura. La ecuación (1.27) nos dice que las fluctuaciones de los sistemas están relacionadas con la habilidad del sistema de disipar o absorber energía. Este es el primer ejemplo de un resultado más general conocido como el *teorema de fluctuación-disipación*.

El segundo punto a resaltar de (1.27) es el tamaño de las fluctuaciones conforme el número de partículas N del sistema incrementa. Usualmente $E \sim N$ y $C_V \sim N$. Lo que significa que el tamaño relativo de las fluctuaciones escala de acuerdo a

$$\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (1.28)$$

El límite $N \rightarrow \infty$ se conoce como el *límite termodinámico*. La energía se desvía más y más cerca al valor medio $\langle E \rangle$ y, esencialmente, se puede tratar como fija. Pero este fue nuestro punto de partida para el colectivo microcanónico. En el límite termodinámico, el colectivo canónico y microcanónico coinciden.

Todos los ejemplos que discutiremos en el curso tienen un número *muy* grande partículas, N , y de manera segura podemos considerar que nos encontramos en el límite termodinámico. Por esta razón, incluso en el colectivo canónico, comúnmente escribiremos E como la energía promedio en lugar de $\langle E \rangle$.

Un Ejemplo: El Sistema con Dos Estados Revisado

Podemos derivar nuevamente nuestros resultados previos para el sistema de dos estados usando el colectivo canónico. Es un poco más simple. Para una sola partícula con dos niveles de energía, 0 y ϵ , la función de partición se da por

$$Z_1 = \sum_n e^{-\beta E_n} = 1 + e^{-\beta\epsilon} = 2e^{-\beta\epsilon/2} \cosh(\beta\epsilon/2)$$

Queremos la función de partición para N de tales partículas. Pero vimos en (1.23) que si tenemos sistemas independientes, entonces simplemente necesitamos multiplicar sus funciones de partición. Entonces tenemos

$$Z = 2^N e^{-N\beta\epsilon/2} \cosh^N(\beta\epsilon/2)$$

de lo cual podemos calcular fácilmente la energía promedio

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \frac{N\epsilon}{2} (1 - \tanh(\beta\epsilon/2))$$

Un poco de álgebra revelará que esta es la misma expresión que derivamos en el colectivo microcanónico (1.13). Podríamos continuar y calcular la capacidad calorífica y reproducir el resultado (1.14).

Nótese que, a diferencia de con el colectivo microcanónico, no tuvimos que resolver ningún problema de combinatoria para contar los estados. La función de partición ha hecho todo el trabajo por nosotros. Por supuesto, para este caso simple de un sistema con dos estados, el contar no fue difícil, pero en ejemplos más adelante, donde contar se vuelve algo truculento, la función de partición será una herramienta valiosa que nos ahorrará trabajo.

1.3.3 Entropía

Recuerda que en el colectivo microcanónico, la entropía cuenta el (logaritmo del) número de estados con energía fija. Nos gustaría definir una cantidad análoga en el colectivo canónico donde tengamos una distribución de probabilidad sobre los estados con diferentes energías. ¿Cómo procedemos? Nuestra estrategia será regresar nuevamente al colectivo microcanónico, aplicado ahora al sistema combinado sistema + reservorio.

De hecho, vamos a utilizar un pequeño truco. Supongamos que no tenemos solo una copia del sistema S , sino un gran número, W , de copias idénticas. Cada sistema se encuentra en un estado particular $|n\rangle$. Si W es lo suficientemente grande, el número de sistemas que están en el estado $|n\rangle$ debe ser simplemente $p(n)W$. Vemos que el truco de tomar W copias ha transformado probabilidades en eventualidades. Para determinar la entropía podemos tratar a la toda la colección de W sistemas como si se encontraran en el colectivo microcanónico, al cual podemos aplicar la definición familiar de la entropía de Boltzmann (1.2). Solo debemos encontrar cuántas maneras existen de poner $p(n)W$ sistemas en el estado $|n\rangle$ para cada $|n\rangle$. Esto es un problema de combinatoria sencillo: la respuesta es

$$\Omega = \frac{W!}{\prod_n (p(n)W)!}$$

Y por lo tanto la entropía es

$$S = k_B \log \Omega = -k_B W \sum_n p(n) \log p(n) \quad (1.29)$$

donde hicimos uso de la fórmula de Stirling para simplificar los logaritmos de los factoriales. Esta es la entropía para todas las copias W del sistema. Pero sabemos también que la entropía es aditiva. Entonces, la entropía de una sola copia del sistema, con distribución de probabilidad $p(n)$ sobre los estados, es

$$S = -k_B \sum_n p(n) \log p(n) \quad (1.30)$$

Esta bonita fórmula se le debe a Gibbs. Fue redescubierta algunas décadas después en el contexto de la teoría de la información donde se le conoce con el nombre de entropía de Shannon para sistemas clásicos o entropía de von Neumann para sistemas cuánticos. En el contexto cuántico, a veces se escribe en términos de la matriz de densidad (1.24) como

$$S = -k_B \text{Tr } \hat{\rho} \log \hat{\rho}$$

Cuando introdujimos la entropía por primera vez en la colectividad microcanónica, la vimos como una función de la energía E . Sin embargo (1.30) ofrece una perspectiva muy diferente para la entropía: dice que deberíamos considerar a S como una función de la distribución de probabilidad. No hay contradicción con el colectivo microcanónico debido a que en ese caso simple, la misma distribución de probabilidad se determina por la elección de la energía E . De hecho, es fácil comprobar (y el lector debería) que la entropía de Gibbs (1.30) revierte a la entropía de Boltzmann en el caso especial en el que $p(n) = 1/\Omega(E)$ para todos los estados $|n\rangle$ de energía E .

Mientras tanto, en el colectivo canónico, la distribución de probabilidad se determina completamente por la elección de la temperatura T . Esto significa que la entropía es naturalmente una función de T . De hecho, sustituyendo la distribución de Boltzmann $p(n) = e^{-\beta E_n}/Z$ en la expresión (1.30), encontramos que la entropía en el colectivo canónico es dada por

$$\begin{aligned} S &= -\frac{k_B}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \log \left(\frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \right) \\ &= \frac{k_B \beta}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} + k_B \log Z \end{aligned}$$

Como usualmente es con todas las otras cantidades importantes, esto se puede expresar de manera elegante en términos de la función de partición como

$$S = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \log Z) \quad (1.31)$$

Un Comentario sobre los Colectivos Microcanónico y Canónico

Los colectivos microcanónico y canónico son distribuciones de probabilidades diferentes. Esto implica, desde la definición (1.30), que generalmente tienen diferentes entropías. No obstante, en el límite de un muy grande número de partículas, $N \rightarrow \infty$, todas las observables físicas — incluyendo la entropía — coinciden en ambas distribuciones. Ya hemos visto esto al calcular la varianza de la energía (1.28) en el colectivo canónico. Veamos a más detalle como funciona esto.

La función de partición en (1.21) es una suma sobre todos los estados. Podemos reescribirla como una suma sobre niveles de energía al incluir un factor de degeneración

$$Z = \sum_{\{E_i\}} \Omega(E_i) e^{-\beta E_i}$$

El factor de degeneración $\Omega(E)$ comúnmente es una función de E que crece rápidamente, mientras que la supresión de Boltzmann $e^{-\beta E}$ decrece rápidamente. Sin embargo, para

ambos el exponente es proporcional al número N que es exponencialmente grande. Esto asegura que la suma sobre los niveles de energía sea completamente dominada por el valor máximo E_* definido por

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(\Omega(E) e^{-\beta E} \right)_{E=E_*} = 0$$

y la función de partición puede ser aproximada como

$$Z \approx \Omega(E_*) e^{-\beta E_*}$$

(Este es el mismo tipo de argumento que utilizamos en (1.2.1) para nuestra discusión de la Segunda Ley). Con esta aproximación, podemos usar (1.25) para mostrar que la energía más probable E_* y la energía promedio $\langle E \rangle$ coinciden:

$$\langle E \rangle = E_*$$

(Se requiere el resultado de (1.7) en la forma de $\partial \log \Omega(E_*) / \partial E_* = \beta$ para derivar esto). De manera similar, utilizando (1.31), podemos demostrar que la entropía en el colectivo canónico es

$$S = k_B \log \Omega(E_*)$$

Maximización de la Entropía

Existe una manera unificada de pensar sobre los colectivos microcanónico y canónico en términos de un principio de variación: ambos colectivos cumplen la propiedad de maximizar la entropía sujetos a ciertas restricciones. La única diferencia entre ellos son las restricciones que se les imponen.

Empecemos con el colectivo microcanónico, en donde ajustamos la energía del sistema para permitir solamente probabilidades diferentes de cero para los estados con energía E . Es posible entonces calcular la entropía utilizando la fórmula de Gibbs (1.30) para cualquier distribución de probabilidad. Debemos únicamente insistir que todas las probabilidades sumen uno: $\sum_n p(n) = 1$. Podemos maximizar S sujeta a esta condición introduciendo un multiplicador de Lagrange α y maximizando $S + \alpha k_B (\sum_n p(n) - 1)$,

$$\frac{\partial}{\partial p(n)} \left(- \sum_n p(n) \log p(n) + \alpha \sum_n p(n) - \alpha \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad p(n) = e^{\alpha-1}$$

Esto revela que todos los estados con energía E son igualmente probables. Esto es el colectivo microcanónico.

En la hoja de ejemplos, se le pedirá demostrar que el colectivo canónico se puede ver de la misma manera: es la distribución de probabilidad la que maximiza la entropía sujeta a la restricción de que la energía *promedio* esté fija.

1.3.4 Energía Libre

Hemos dejado para el final la cantidad más importante del colectivo canónico. Se le llama la *energía libre*,

$$F = \langle E \rangle - TS \quad (1.32)$$

De hecho hay múltiples cantidades compitiendo por el nombre "energía libre", pero la cantidad F es con la que los físicos normalmente trabajan. Cuando sea necesario clarificar, se le refiere con el nombre de energía libre de Helmholtz. La palabra "libre" aquí no significa "sin costo". La energía nunca es libre en ese sentido. Más bien, debe interpretarse como energía "disponible".

Podemos pensar que la energía libre encapsula la competencia entre la energía y la entropía que ocurre en un sistema a temperatura constante. En un baño térmico, la energía no es necesariamente demandada. De hecho, decimos en el ejemplo de dos estados que el estado base importa poco en la física a temperatura positiva. A su vez, el rol de la entropía se hace más importante: la existencia de muchos estados de alta energía le gana a pocos estados de baja energía.

El hecho de que la energía libre sea una cantidad apropiada para tratar sistemas a temperatura fija también se encuentra desde sus propiedades matemáticas. Recuerde que comenzamos en el colectivo microcanónico definiendo la entropía $S = S(E, V)$. Si invertimos esta expresión, podemos de manera similar pensar sobre la energía como una función de entropía y volumen: $E = E(S, V)$. Esto se refleja en la primera ley de la termodinámica (1.16) que expresa $dE = TdS - pdV$. Sin embargo, al considerar variaciones pequeñas en F , obtenemos

$$dF = d\langle E \rangle - d(TS) = -SdT - pdV \quad (1.33)$$

Esta forma de la variación nos dice que deberíamos pensar sobre la energía libre como función de temperatura y volumen: $F = F(T, V)$. Matemáticamente, F es una transformada de Legendre de E .

Dada la energía libre, la variación (1.33) dicta como recuperar la entropía,

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \quad (1.34)$$

De manera similar, la presión se da por

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T \quad (1.35)$$

La energía libre es la cantidad más importante a temperatura fija. Adicionalmente, es la cantidad más directamente relacionada con la función de partición Z :

$$F = -k_B T \log Z \quad (1.36)$$

Esta relación proviene de (1.25) y (1.31). Utilizando la identidad $\partial/\partial\beta = -k_B T^2 \partial/\partial T$, estas expresiones nos permiten escribir la energía libre como

$$\begin{aligned} F = E - TS &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log Z - k_B T \frac{\partial}{\partial T} (T \log Z) \\ &= -k_B T \log Z \end{aligned}$$

como prometido.

1.4 El Potencial Químico

Antes de pasar a las aplicaciones, hay una última parte del formalismo que debemos introducir. Esto surge en situaciones donde hay alguna otra cantidad conservada que restringe los estados que sean accesibles para sistema. El ejemplo más común es simplemente el número de partículas N en un sistema. Otro ejemplo es la carga eléctrica Q . Para propósitos de exactitud, consideraremos el número de partículas en nuestra discusión pero todos los comentarios aplican para cualquier cantidad conservada.

En el colectivo microcanónico tanto como en el canónico, debemos considerar únicamente estados con un valor N fijo. Ya hemos hecho esto al discutir el sistema de dos estados — por ejemplo, la expresión para la entropía (1.12) depende explícitamente del número de partículas N . A continuación haremos esta dependencia explícita y expresaremos

$$S(E, V, N) = k_B \log \Omega(E, V, N)$$

La entropía nos lleva a la temperatura como $1/T = \partial S/\partial E$ y a la presión como $p = T \partial S/\partial V$. Sin embargo, ahora tenemos otra opción: podemos diferenciar con respecto al número de partículas N . A la cantidad resultante se le llama el *potencial químico*,

$$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N} \quad (1.37)$$

Usando esta definición es posible reutilizar los argumentos dados en la Sección 1.2.2 para sistemas que tienen permitido intercambiar partículas. Este tipo de sistemas están en equilibrio solo si tienen un potencial químico μ equivalente. A esta condición usualmente se le refiere como equilibrio químico.

Para familiarizarnos con el significado del potencial químico, podemos repasar la primera ley de la termodinámica (1.16), esta vez permitiendo también un cambio en el número de partículas. Escribiendo $dS = \dots$ y reorganizando, tenemos,

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (1.38)$$

Esto nos revela el significado del potencial químico: es el costo en términos de energía de añadir una partícula más al sistema manteniendo fijos ambos S y V . (Estrictamente hablando, una cantidad infinitesimal de partícula, pero si estamos añadiéndole una más a 10^{23} partículas, eso cuenta eficientemente como un cambio infinitesimal). Si lo que nos interesa es la carga eléctrica Q , en lugar del número de partículas, el potencial químico toma la misma forma que el potencial electrostático de un sistema que el lector ya habrá conocido en su primer curso de [Electromagnetismo](#).

De hecho, hay una lección sutil en la derivación anterior que vale la pena presentar explícitamente. Es el tipo de situación que sucede seguido en la termodinámica cuando comúnmente se trabaja con muchas variables y se requiere cuidado respecto a cuáles se están manteniendo fijas. Definimos el potencial químico como $\mu = -T \partial S / \partial N|_{E,V}$. Sin embargo, la primera ley nos dice que también podemos pensar sobre el potencial químico como $\mu = \partial E / \partial N|_{S,V}$. ¿Por qué estas expresiones son equivalentes? Esto proviene de una fórmula general para derivadas parciales. Si tiene tres variables x , y y z , con una sola restricción entre ellas, entonces $\mu = -T \partial S / \partial N|_{E,V}$.

$$\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y = -1$$

Aplicando esta fórmula general a E , S y N brindan el resultado requerido

$$\left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,v} \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{N,V} = \mu$$

Si trabajamos a temperatura constante en vez de energía constante, la función relevante es la energía libre $F(T, V, N) = E - TS$. Los cambios pequeños se dan por

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

de donde podemos ver que el potencial químico también puede definirse como

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V}$$

1.4.1 La Colectividad Macrocanónica

Al hacer nuestra transición del colectivo microcanónico al canónico, ya no había tanta rigidez en nuestra insistencia de que el sistema tuviera energía fija. Ahora, podía intercambiar energía libremente con el reservorio a su alrededor, el cual se mantenía a una temperatura fija. Ahora podemos imaginar el mismo caso para cualquier otra cantidad conservada. Por ejemplo, si las partículas son libres de moverse entre el sistema y el reservorio, entonces N ya no es fijo. En dicha situación, podemos requerir que el reservorio exista con un potencial químico μ fijo, así como con una temperatura T fija.

A la distribución de probabilidad que debemos usar en este caso se le llama la *colectividad macrocanónica*. La probabilidad de encontrar al sistema en un estado $|n\rangle$ depende tanto de la energía E_n como del número de partículas N_n . (Nótese que dado que N es conservado, el operador cuántico necesariamente conmuta con el hamiltoniano, por lo que no hay dificultad para asignar a cada estado ambos energía y número de partículas). Introducimos entonces la *función de partición macrocanónica*

$$\mathcal{Z}(T, \mu, V) = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \quad (1.39)$$

Repetiendo el argumento utilizado para el colectivo canónico, se encuentra que la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado $|n\rangle$ es

$$p(n) = \frac{e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{\mathcal{Z}}$$

En el colectivo canónico, la función de partición Z contiene toda la información necesaria. En el colectivo macrocanónico, esta información la contiene \mathcal{Z} . Nuevamente, la entropía (1.30) se da por

$$S = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \log \mathcal{Z}) \quad (1.40)$$

mientras que, de diferenciar con respecto de β , surge

$$\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \mathcal{Z} \quad (1.41)$$

El número promedio de partículas $\langle N \rangle$ del sistema puede entonces ser extraído como

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \mathcal{Z} \quad (1.42)$$

y sus fluctuaciones,

$$\Delta N^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \log \mathcal{Z} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \quad (1.43)$$

Justo como la energía promedio se determina desde la temperatura en el colectivo canónico, aquí el número promedio de partículas se determina desde el potencial químico. El colectivo macrocanónico se simplificará en unos cálculos más adelante, especialmente cuando lleguemos a discutir gases de Bose y Fermi en la Sección 3.

El tamaño relativo de la escala de estas fluctuaciones, así como de las fluctuaciones de energía $\Delta N / \langle N \rangle \sim 1 / \sqrt{\langle N \rangle}$, en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$, resultan del punto de coincidencia de los tres colectivos. Es por esto que abandonaremos los paréntesis angulares para promedios $\langle \cdot \rangle$ de nuestra notación y nos referiremos al número promedio de partículas simplemente como N .

1.4.2 Potencial Macrocanónico

El potencial macrocanónico Φ se define como

$$\Phi = F - \mu N$$

Φ es una transformada de Legendre de F , de la variable N a μ . Esto se da especialmente si nos fijamos en variaciones pequeñas,

$$d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (1.44)$$

las cuales nos dicen que Φ debe pensarse como una función de temperatura, volumen y potencial químico $\Phi = \Phi(T, V, \mu)$.

Es posible hacer las mismas manipulaciones algebraicas que nos dieron F en términos de la función canónica de partición Z , esta vez haciendo uso de las definiciones (1.40) y (1.41), para escribir Φ como

$$\Phi = -k_B T \log \mathcal{Z} \quad (1.45)$$

1.4.3 Cantidades Extensivas e Intensivas

Hay una propiedad de Φ bastante especial y, a primera vista, sorprendente. De hecho, esta propiedad surge de simples consideraciones sobre el cambio de diferentes variables en sistemas cada vez más grandes.

Suponga que dado un sistema, lo duplicamos. Esto significa que duplicamos el volumen V , el número de partículas N y la energía E . ¿Qué sucede con el resto de las variables? Hemos visto en la Sección 1.2.1 que la entropía es aditiva, por lo que S también se duplica. Generalmente, si multiplicamos V , N y E por una cantidad λ , la entropía debe crecer como

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N)$$

Cantidades como E , V , N y S que crecen en escala de esta manera se llaman *extensivas*. Por el contrario, las variables que surgen al diferenciar la entropía, como temperatura $1/T = \partial S/\partial E$, presión $p = T\partial S/\partial V$ y potencia química $\mu = T\partial S/\partial N$ involucran proporciones de dos cantidades extensivas, por lo que cambian cuando se modifica la escala del sistema: se les llama cantidades *intensivas*.

¿Qué sucede entonces al utilizar transformadas sucesivas de Legendre? La energía libre $F = E - TS$ también es extensiva (dado que E y S son extensivas mientras que T es intensiva). Es por esto que debe cambiar su escala obedeciendo

$$F(T, \lambda V, \lambda N) = \lambda F(T, V, N) \tag{1.46}$$

De igual manera, el potencial macrocanónico $\Phi = F - \mu N$ es extensivo y varía su escala de la forma

$$\Phi(T, \lambda V, \mu) = \lambda \Phi(T, V, \mu) \tag{1.47}$$

Hay algo especial sobre esta última ecuación debido a que Φ depende solamente de una variable extensiva (V). A pesar de que hay muchas maneras de modelar una energía libre que obedezca (1.46) (por ejemplo, cualquier función de la forma $F \sim V^{n+1}/N^n$ es suficiente), solo hay una manera de satisfacer (1.47): que Φ sea proporcional a V . Esta constante de proporcionalidad ya tiene un nombre: presión (en realidad es la presión negativa como puede observar en (1.44)). Entonces, tenemos la ecuación

$$\Phi(T, V, \mu) = -p(T, \mu)V \tag{1.48}$$

que parece indicar que obtuvimos algo de la nada. Si F es una función complicada de V , ¿a dónde van estas complicaciones después de la transformada de Legendre a Φ ? La respuesta es que estas complejidades se almacenan en la presión $p(T, \mu)$ al ser expresada como función de T y μ . A pesar de esto, la ecuación (1.48) demostrará ser una manera extremadamente económica para calcular la presión de múltiples sistemas.

1.4.4 Josiah Willard Gibbs (1839-1903)

“Usualmente, la prosa de Gibbs transmite su significado de una manera suficientemente clara, utilizando no más del doble de las palabras que Poincaré o Einstein hubieran usado para expresar la misma cosa.”

E.T. Jaynes sobre la dificultad de leer a Gibbs.

Gibbs fue probablemente el primer físico teórico Americano. Muchos de los desarrollos que conocimos en este capítulo son gracias a él, incluyendo la energía libre, el potencial químico y, más importante, la idea de colectividades. Incluso el nombre “mecánica estadística” fue inventado por Gibbs.

Gibbs proporcionó el primer paradigma moderno de este campo en un tratado publicado poco antes de su muerte. Muy poca gente lo comprendió. Lord Rayleigh le escribió a Gibbs sugiriendo que su libro estaba “muy condensado y difícil para la mayoría, si no es que para todo lector”. Gibbs no estuvo de acuerdo. Escribió de vuelta diciendo que el libro solamente estaba “demasiado largo”.

No parecen haber muchas historias interesantes sobre Gibbs. Fue graduado de Yale. Completó un doctorado en Yale. Se convirtió en profesor en Yale. Al parecer raramente salía de New Haven. Sorprendentemente, no recibió ningún salario en los primeros diez años de su profesorado. Fue solamente hasta que recibió una oferta de John Hopkins de \$3000 dólares anuales que se le ocurrió en Yale pagarle al mejor físico de América. Hicieron una contraoferta de \$2000 dólares y Gibbs se quedó.

2. Gases Clásicos

Nuestra meta en esta sección es hacer uso de las técnicas de la mecánica estadística para describir la dinámica del sistema más sencillo posible: un gas. Esto implica muchas partículas flotando dentro de una caja. A pesar de que gran parte de la sección anterior se formuló en el lenguaje de la mecánica cuántica, por ahora regresaremos a la mecánica clásica. No obstante, un tema recurrente será que el mundo cuántico nunca está muy lejos: veremos múltiples problemas, tanto teóricos como experimentales, que solo se pueden resolver en su totalidad haciendo uso de \hbar .

2.1 La Función de Partición Clásica

Durante la mayor parte de esta sección trabajaremos en la colectividad canónica. Comenzamos reformando la idea de la función de partición para la mecánica clásica. Considere un sistema simple – una partícula de masa m moviéndose en tres dimensiones en un potencial $V(\vec{q})$. El hamiltoniano clásico del sistema³ es la suma de las energías cinética y potencial,

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{q})$$

Anteriormente definimos la función de partición (1.21) como la suma sobre todos los estados cuánticos del sistema. Ahora queremos formular algo similar. En la mecánica clásica, el estado de un sistema es determinado por un punto en el *espacio fase*. Es requerido especificar la posición y el momento de cada una de las partículas — solo así tendremos suficiente información para determinar el comportamiento del sistema para cualquier tiempo en el futuro. Esto motiva la definición de la función de partición para una partícula clásica como una integración sobre el espacio fase,

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int d^3q d^3p e^{-\beta H(p,q)} \quad (2.1)$$

Lo único excéntrico es el factor $1/h^3$ en el frente. Es una cantidad que requiere estar ahí simplemente por razones de dimensiones: Z no debe tener dimensiones, por lo que h debe tener dimensión (posición \times momento) o, de manera equivalente, Joule-segundo ($J\cdot s$). El valor de h no importará para cualquier observable física como la capacidad calorífica dado que siempre tomamos $\log Z$ y diferenciamos. A pesar de esto, existe un valor correcto para h : es la constante de Planck, $h = 2\pi\hbar \approx 6.6 \times 10^{-34} J\cdot s$.

³Si no ha tomado el curso de [Mecánica Clásica](#), debería pensar sobre el hamiltoniano como la energía del sistema expresada en términos de la posición y el momento de la partícula.

Es bastante inusual ver la constante de Planck en una fórmula que supone ser clásica. ¿Qué está haciendo ahí? En realidad, es un objeto vestigial, como el pezón masculino. Es redundante, sirve solo como un recordatorio de donde venimos. Y el mundo clásico vino del cuántico.

2.1.1 De lo Cuántico a lo Clásico

Es posible obtener la función de partición clásica (2.1) directamente desde la cuántica (1.21) sin enredos. Además, esto nos revelará el porqué del factor $1/h$ afuera de la función. El procedimiento es un poco tedioso pero vale la pena (técnicas similares serán de ayuda en cursos próximos cuando se introduzca a la integral de caminos). Para hacernos la vida más fácil, consideremos una partícula moviéndose en una dimensión espacial. Tiene un operador de posición \hat{q} , de momento \hat{p} , y un hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q})$$

Si $|n\rangle$ es el eigenestado de la energía E_n , su función de partición cuántica es

$$Z_1 = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n \langle n | e^{-\beta \hat{H}} | n \rangle \quad (2.2)$$

En lo que resta, haremos un uso libre de nuestra autoridad de poder insertar el operador identidad en cualquier parte de esta expresión. Los operadores identidad pueden construirse al sumar sobre cualquier base de estados completa. Serán necesarias dos construcciones de este tipo, usando los eigenvectores de posición $|q\rangle$ y los de momento $|p\rangle$,

$$\mathbf{1} = \int dq |q\rangle \langle q| \quad , \quad \mathbf{1} = \int dp |p\rangle \langle p|$$

Comenzaremos insertando dos copias de la identidad construida desde los eigenvectores de posición,

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_n \langle n | \int dq |q\rangle \langle q| e^{-\beta \hat{H}} \int dq' |q'\rangle \langle q'| n \rangle \\ &= \int dq dq' \langle q | e^{-\beta \hat{H}} | q' \rangle \sum_n \langle q' | n \rangle \langle n | q \rangle \end{aligned}$$

Ahora es posible reemplazar $\sum_n |n\rangle \langle n|$ con la matriz identidad y hacer uso de que $\langle q' | q \rangle = \delta(q' - q)$ para obtener

$$Z_1 = \int dq \langle q | e^{-\beta \hat{H}} | q \rangle \quad (2.3)$$

Es evidente que este resultado vino de reemplazar la suma sobre los eigenestados energéticos en (2.2) por una suma (o integral) sobre eigenestados de posición en (2.3). Si así lo deseara, usted podría hacer lo mismo y obtener la suma sobre cualquier base completa de eigenestados de su elección. Adicionalmente, esto significa que podemos expresar la función de partición de una manera independiente de la base como

$$Z_1 = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}}$$

Hasta ahora, nuestras manipulaciones pudieron haber sido aplicadas a cualquier sistema cuántico. Lo que ahora queremos hacer es tomar el límite clásico. Esto ocurre cuando intentamos factorizar $e^{-\beta \hat{H}}$ en términos de posición y momento. El problema es que esto no siempre es posible cuando tratamos con matrices (u operadores) en el exponente. Recuerde que

$$e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = e^{\hat{A} + \hat{B} + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}] + \dots}$$

En nuestro caso tenemos que $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$. Esto significa que si estamos dispuestos a ignorar términos del orden de \hbar — lo cual es el significado de tomar un límite clásico — entonces podemos escribir

$$e^{-\beta \hat{H}} = e^{-\beta \hat{p}^2/2m} e^{-\beta V(\hat{q})} + \mathcal{O}(\hbar)$$

De esta manera podemos empezar a reemplazar algunos operadores en el exponente, como $V(\hat{q})$, con funciones $V(q)$ (la diferencia en notación es sutil pero importante en las expresiones a continuación),

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int dq \langle q | e^{-\beta \hat{p}^2/2m} e^{-\beta V(\hat{q})} | q \rangle \\ &= \int dq e^{-\beta V(q)} \langle q | e^{-\beta \hat{p}^2/2m} | q \rangle \\ &= \int dq dp dp' e^{-\beta V(q)} \langle q | p \rangle \langle p | e^{-\beta \hat{p}^2/2m} | p' \rangle \langle p' | q \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dq dp e^{-\beta H(p,q)} \end{aligned}$$

donde, en la última línea, hicimos uso de la identidad

$$\langle q | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipq/\hbar}$$

Esto completa el procedimiento de obtención.

2.2 Gas Ideal

El primer gas clásico que veremos consiste de N partículas dentro de un volumen V . El gas es “ideal”. Esto simplemente significa que las partículas no interactúan entre sí. Por el momento, supongamos que las partículas no tienen estructura interna, esto es, no hay grados de libertad rotacionales o vibracionales. A este sistema usualmente se le conoce como gas ideal monoatómico. El hamiltoniano para cada partícula es simplemente la energía cinética

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

Y la función de partición para una partícula es

$$Z_1(V, T) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3q d^3p e^{-\beta\vec{p}^2/2m} \quad (2.4)$$

La integral de la posición es entonces trivial y resulta en $\int d^3q = V$, el volumen de la caja. La integral del momento también es simple ya que se factoriza en las integrales separadas de p_x , p_y y p_z , las cuales son individualmente una Gaussiana de la forma

$$\int dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Entonces tenemos

$$Z_1 = V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

En lo que resta, nos encontraremos seguido con el término en los paréntesis, por lo que es conveniente darle un nombre. Escribiremos:

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3} \quad (2.5)$$

A la cantidad λ se le llama *longitud de onda térmica de De Broglie*,

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \quad (2.6)$$

λ tiene dimensiones de longitud. Veremos más adelante que podemos pensar de λ como algo similar a la longitud de onda de De Broglie de una partícula a temperatura T . Nótese que es un objeto cuántico – contiene una \hbar – por lo que podemos esperar que se elimine de cualquier cantidad clásica que calculemos. La misma función de partición (2.5) cuenta el número de estas longitudes de onda térmicas que podemos meter en un volumen V .

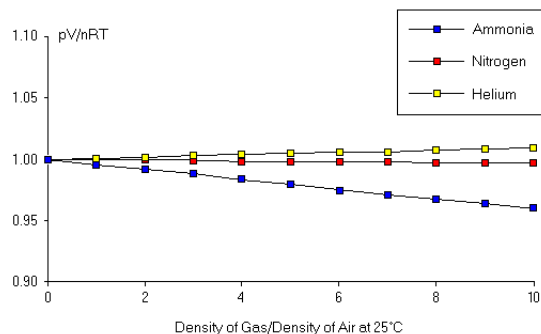


Figura 8: Derivaciones desde la ley de gas ideal para densidades reducidas.

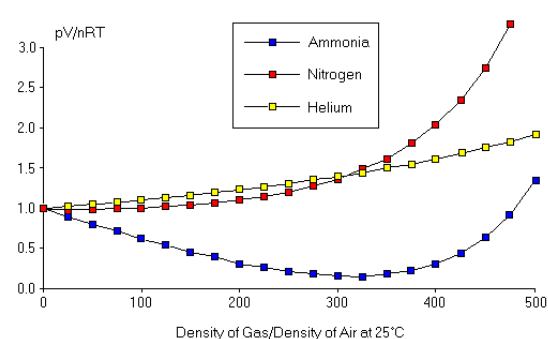


Figura 9: Derivaciones desde la ley de gas ideal para densidades extremas.

Z_1 es la función de partición para una partícula. Tenemos N partículas sin interactuar en la caja, por lo que la función de partición de todo el sistema es

$$Z(N, V, T) = Z_1^N = \frac{V^N}{\lambda^{3N}} \quad (2.7)$$

(Técnicamente, nos estamos saltando algo extra, por lo que esta ecuación no es del todo correcta. Por ahora, esto no afectará nuestro procedimiento. Veremos el problema se a más detalle en la Sección 2.2.3.)

Una vez teniendo la función de partición Z , podemos calcular lo que deseamos. Empezaremos con la presión, la cuál podemos extraer desde la función de partición haciendo uso de (1.35) tras calcular la energía libre (1.36). Tenemos

$$\begin{aligned} p &= -\frac{\partial F}{\partial V} \\ &= \frac{\partial}{\partial V}(k_B T \log Z) \\ &= \frac{N k_B T}{V} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Esta ecuación es una vieja amistad – es la ley del gas ideal $pV = Nk_B T$ que conocemos desde el preescolar. Nótese que, efectivamente, la longitud de onda térmica λ desapareció de las ecuaciones como lo esperábamos. Ecuaciones de esta forma, que relacionan presión, volumen y temperatura, son llamadas *ecuaciones de estado*. Conoceremos muchas otras a lo largo del curso.

Como muestran las figuras anteriores⁴, la ley de gas ideal es una excelente descripción para gases en densidades bajas. Los gases se desvían de este comportamiento ideal

⁴Ambas figuras fueron tomadas del libro de texto web “*Química General*” y son acreditadas a John Hutchinson.

mientras más incrementen en sus densidades y entonces se vuelven importantes las interacciones entre sus átomos. En la Sección 2.5, veremos como surge esto desde el punto de vista de fuerzas microscópicas.

Vale la pena decir que esta derivación debería aclarar cualquier duda sobre la definición de temperatura dada en (1.7). Lo que llamamos T coincide con la noción común de temperatura aplicada a gases. La propiedad clave de la temperatura es que si dos sistemas están en equilibrio, entonces tienen la misma T . Esto es suficiente para asegurar que la ecuación (1.7) es la definición correcta de temperatura para todo sistema ya que siempre podemos poner cualquiera de estos en equilibrio con un gas ideal.

2.2.1 Equipartición de la Energía

Le función de partición (2.7) tiene mucho más que ofrecer. Podemos calcular la energía promedio de un gas ideal

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.9)$$

Hay una lección importante escondida bajo esta fórmula. Para aclararla, ves conveniente repetir nuestro análisis para un gas ideal en un número arbitrario de dimensiones espaciales D . Una simple generalización de los cálculos anteriores demuestra que

$$Z = \frac{V^N}{\lambda^{DN}} \quad \Rightarrow \quad E = \frac{D}{2} N k_B T$$

Cada partícula tiene D grados de libertad (esto es porque se puede mover en cada una de las D dimensiones espaciales). Encima de esto, cada partícula contribuye $\frac{1}{2} D k_B T$ a la energía promedio. Esto es una regla general para todo sistema clásico: la energía promedio de cada grado de libertad en un sistema a temperatura T es $\frac{1}{2} k_B T$. A esto se le llama la *equipartición de la energía*. Reiterando, esto aplica solo para grados de libertad en la ausencia de un potencial (existe una versión modificada para cuando se incluya un potencial). Adicionalmente, aplica solamente para sistemas clásicos o cuánticos en temperaturas suficientemente altas.

Podemos hacer uso del resultado anterior para investigar porqué la longitud de onda térmica de De Broglie (2.6) puede considerarse como un aproximado equivalente al promedio de la longitud de onda de De Broglie de una partícula. Si igualamos la energía promedio (2.9) con la energía cinética $E = p^2/2m$, vemos que el momento promedio (media cuadrática) que carga cada partícula es $p \sim \sqrt{mk_B T}$. En la mecánica cuántica, la longitud de onda de De Broglie de una partícula es $\lambda_{dB} = h/p$, lo que (hasta factores de 2 y π) concuerda con nuestra fórmula (2.6).

Finalmente, regresando a la realidad con $d = 3$ dimensiones, podemos calcular la capacidad calorífica para un gas ideal monoatómico. Esto es,

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{3}{2} N k_B \quad (2.10)$$

2.2.2 El Significado Sociológico de la Constante de Boltzmann

Se introdujo la constante de Boltzmann k_B en nuestra definición original de la entropía (1.2). Tiene el valor de

$$k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

En cierto sentido, la constante de Boltzmann no tiene ningún sentido profundo físicamente. Es más que nada un factor de conversión, como indica (1.7), entre temperatura y energía. Es necesario incluirlo en las ecuaciones únicamente por cuestiones históricas: nuestros ancestros no conocían de la cercana relación entre temperatura y energía, por lo que las medían en diferentes unidades.

Sin embargo, el porqué de el valor particular de k_B es una pregunta legítima ya que no parece ser algún valor muy natural. La razón de esto es que ambas unidades de temperatura (Kelvin) y de energía (Joule) fueron elegidas para reflejar condiciones de la vida humano. En la vida diaria, mediciones de temperatura y energía involucran números ordinarios: la temperatura ambiente es aproximadamente 300 K ; la energía que requiere levantar una manzana de vuelta hacia la punta de su árbol no es más que unos cuantos Joules. De manera similar, en un contexto diario, todas las cantidades medibles — p , V y T — de la ley del gas ideal son números razonablemente normales en unidades del SI. La única manera en la que esto se de, es si $N k_B$ es un número ordinario de orden uno. En otras palabras, el número de átomos debe ser enorme;

$$N \sim 10^{23} \quad (2.11)$$

Este es entonces el verdadero significado del valor de la constante de Boltzmann: *los átomos son muy pequeños.*

Vale la pena hacer énfasis en esto. Los átomos no son solo pequeños: son extremadamente diminutos. El número 10^{23} es increíblemente grande. El número de granos de arena en todas las playas del mundo es cercano a 10^{18} . El número de estrellas en nuestra galaxia es de aproximadamente 10^{11} . El número de estrellas en todo el universo observable es probablemente cerca de 10^{22} . Aún así, el número de moléculas de agua en una taza de té es más de 10^{23} .

Notación Química

Ya que tocamos el tema del tamaño de los átomos, es conveniente recordar la notación que se usa en la química. En este campo también se busca trabajar con números de primer orden. Es por esto que definen al *mol* como el número de átomos en un gramo de Hidrógeno (en realidad es el número de átomos en 12 gramos de Carbón-12, pero es aproximadamente el mismo valor). La masa del Hidrógeno es $1.6 \times 10^{-27} \text{ Kg}$, así que el número de átomos en un mol es el número de Avogadro;

$$N_A \approx 6 \times 10^{23}$$

El número de moles en nuestro gas es entonces $n = N/N_A$ y nuestra ley de gas ideal puede expresarse como

$$pV = nRT$$

donde $R = N_A k_B$ es lo que llamamos la constante universal del gas ideal. Su valor es un número satisfactorio sin alguna potencia en el exponente: $R \approx 8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

2.2.3 Entropía y la Paradoja de Gibbs

“Siempre se ha creído que la paradoja de Gibbs implicaba mucha profundidad. Que estaba relacionada con algo tan importante y nuevo que difícilmente podía predecirse.”

Erwin Schrödinger

Anteriormente dijimos que la expresión para la función de partición (2.7) no es del todo correcta todavía ¿Qué nos faltó? De hecho, pasamos por encima de un aspecto sutil de la mecánica cuántica: las partículas cuánticas son indistinguibles. Si tomamos dos átomos idénticos e intercambiamos sus posiciones, esto no daría un nuevo estado del sistema – sería el mismo estado que se tenía originalmente (el estado depende de un signo que dicta si se trata de bosones o fermiones – veremos esto a más detalle en las Secciones 3.5 y 3.6). Sin embargo, no hemos corregido – expresamos $Z = Z_1^N$, lo cual sería cierto si cada una de las N partículas fuera indistinguible – para cuando, por ejemplo, cada una de las partículas es de diferente tipo. Pero esta función de partición en su forma ingenua cuenta de más el número de estados del sistema cuando tratamos con partículas indistinguibles.

Es simple escribir la función de partición para N partículas indistinguibles. Debemos únicamente dividir el número de maneras de permutar las partículas. En otras palabras, para el gas ideal, la función de partición es

$$Z_{\text{ideal}}(N, V, T) = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \quad (2.12)$$

El factor extra de $N!$ no cambia los cálculos para presión o energía dado que, para ambas se debe diferenciar el $\log Z$ y cualquier factor adicional desaparece. Sin embargo, sí cambia la entropía, ya que esta se da por

$$S = \frac{\partial}{\partial T} (k_B T \log Z_{\text{ideal}})$$

lo que incluye el factor $\log Z$ pero sin ninguna derivada. Claro que, si la entropía cuenta el número de microestados, esperaríamos que esta sepa si las partículas son distinguibles o indistinguibles. Haciendo uso de la función de partición correcta (2.12) y la fórmula de Stirling, la entropía de un gas ideal resulta ser

$$S = Nk_B \left[\log \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (2.13)$$

A esta se le conoce como la ecuación de *Sackur-Tetrode*. Note que encima de que la entropía sea sensible a la indistinguibilidad de las partículas, también es dependiente de λ . Sin embargo, la entropía no es medible clásicamente. Solo podemos calcular diferencias de entropía integrando la capacidad calorífica como en (1.10).

Desde antes de la invención de la mecánica cuántica, Gibbs se dio cuenta de los beneficios de agregar un factor extra $N!$. Él se concentraba en el cambio de entropía al mezclar dos gases. Suponga que tenemos dos gases distintos, digamos rojo y azul. Cada uno tiene el mismo número de partículas N y existe en un volumen V . Si los gases son del mismo tipo, el quitar la barrera que los separa no debería cambiar el estado macroscópico del gas, entonces, ¿por qué debería incrementar la entropía? A esto se le refiere como la *paradoja de Gibbs*. El incluir el factor $N!$ en la función de partición asegura que la entropía no incremente cuando mezclemos átomos idénticos⁵.

2.2.4 El Gas Ideal en la Colectividad Macrocanónica

Es de ayuda examinar brevemente el gas ideal en el colectivo macrocanónico. Recordemos que en esta colectividad, el gas tiene la libertad de intercambiar tanto energía

⁵Tómelo como advertencia: una inspección más detallada de la paradoja de Gibbs revela que, en el mundo clásico, realmente no hay necesidad de agregar el $N!$. Una comprensible discusión de estos temas se encuentra en el artículo de E.T. Jaynes titulado “*La Paradoja de Gibbs*” el cual se puede descargar desde [la página del curso](#).

como partículas con el reservorio de afuera. Debemos pensar sobre este sistema como un volumen dentro de un gas mucho más grande. Si no hay barreras que definan este volumen, entonces las partículas, y con ellas, la energía, es libre de entrar y salir del contorno. Podemos preguntarnos cuántas partículas estarán dentro del volumen y cuántas fluctuaciones en el número de partículas se darán en promedio. Más importante aún es el hecho de que podemos empezar a adquirir intuición para esta extraña cantidad que llamamos el potencial químico μ .

La función de partición macrocanónica (1.39) para el gas ideal es

$$\mathcal{Z}_{\text{ideal}}(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_{\text{ideal}}(N, V, T) = \exp\left(\frac{e^{\beta\mu} V}{\lambda^3}\right)$$

Desde esto es posible determinar el número promedio de partículas

$$N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \mathcal{Z} = \frac{e^{\beta\mu} V}{\lambda^3}$$

El cual, reescrito, nos da

$$\mu = k_B T \log\left(\frac{\lambda^3 N}{V}\right) \quad (2.14)$$

Si $\lambda^3 < V/N$ entonces el potencial químico es negativo. Recordemos que λ es aproximadamente la longitud de onda de De Broglie promedio para cada partícula, mientras que V/N es el volumen promedio que ocupa cada partícula. Siempre que la longitud de onda de De Broglie de las partículas es de escala comparable a la separación entre las partículas, los efectos cuánticos se vuelven relevantes. En otras palabras, para poder confiar en nuestra formulación clásica del gas ideal, debemos tener la restricción $\lambda^3 \ll V/N$, y por lo tanto, $\mu < 0$.

A primera vista, el hecho de que el potencial μ sea negativo parece extraño. Al introducir μ en la Sección 1.4.1, recomendamos pensarlo como el costo energético de añadir una partícula extra al sistema. Parecería razonable pensar que esa energía deba ser positiva. Para ver por qué este no es el caso, deberíamos analizar a más detalle la definición. De la variación de energía (1.38), tenemos que

$$\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S, V}$$

Por lo que el potencial químico debe considerarse como el costo energético de agregar una partícula extra *a entropía y volumen fijos*. Pero añadir una partícula creará más

posibilidades de distribuir la energía y por lo tanto incrementaría la entropía. Si insistimos en mantener la entropía fija, entonces requerimos que se reduzca la energía cada que agreguemos una partícula extra. Es por esto que tenemos $\mu < 0$ para un gas ideal clásico.

Existen situaciones donde $\mu > 0$. Esto puede ocurrir si tenemos una interacción repulsiva lo suficientemente fuerte entre las partículas tal que el costo energético de agregar una extra sea muy grande. También puede suceder que $\mu > 0$ para sistemas de fermiones a temperaturas bajas, como veremos en la Sección 3.6.

Podemos también calcular las fluctuaciones en el número de partículas,

$$\Delta N^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \log \mathcal{Z}_{\text{ideal}} = N$$

Como fue mencionado en la Sección 1.4.1, las fluctuaciones relativas $\Delta N / \langle N \rangle = 1/\sqrt{N}$ se vuelven infinitesimalmente pequeñas en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$.

Finalmente, es sencillo obtener la ecuación de estado en la colectividad macrocanónica ya que (1.45) y (1.48) nos dicen que

$$pV = k_B T \log \mathcal{Z} = k_B T \frac{e^{\beta \mu V}}{\lambda^3} = k_B T N \quad (2.15)$$

lo cual nos regresa la ley del gas ideal.

2.3 Distribución de Maxwell

Nuestra discusión anterior se centra en comprender las propiedades macroscópicas del gas como presión o capacidad calorífica. Sin embargo, podemos también hacer uso de los métodos de la mecánica estadística para tener una mejor visión de las propiedades macroscópicas del gas. Como para otras situaciones, la información está escondida en la función de partición. Veamos la forma de la función de partición para una partícula (2.4) antes de resolver integrales. De cualquier manera, haremos la integral espacial trivial $\int d^3q = V$, mientras que para la integral de momento, cambiaremos primero las variables de momento a velocidad; $\vec{p} = m\vec{v}$. La función de partición para una partícula es entonces

$$Z_1 = \frac{m^3 V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3v e^{-\beta m \vec{v}^2 / 2} = \frac{4\pi m^3 V}{(2\pi\hbar)^3} \int dv v^2 e^{-\beta m v^2 / 2}$$

Podemos comparar esto con la definición original de la función de partición: la suma de la probabilidad de cada estado sobre todos los estados. Aquí, la función de partición

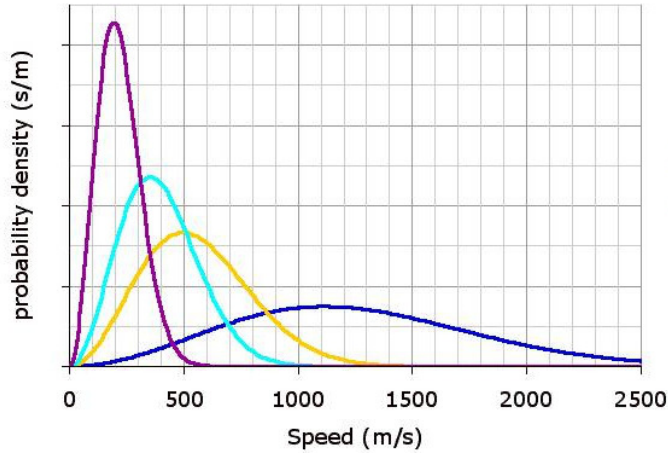


Figura 10: Distribución de Maxwell para los gases nobles: *He*, *Ne*, *Ar* and *Xe*.

también se escribe como una suma, ahora sobre velocidades. Entonces, el integrando debe interpretarse como la distribución de probabilidad de las velocidades. La probabilidad de que un átomo tenga una velocidad entre v y $v + dv$ es

$$f(v)dv = \mathcal{N}v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv \quad (2.16)$$

donde el factor de normalización \mathcal{N} puede obtenerse restringiendo que las probabilidades sumen uno, $\int_0^\infty f(v) dv = 1$, lo que resulta en

$$\mathcal{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2}$$

Esta es la *distribución de Maxwell*, a veces llamada la distribución de Maxwell-Boltzmann. En la Figura 10 se muestra esta distribución para múltiples gases con masas distintas pero a la misma temperatura, desde el Xenón (morado) que es pesado y lento, hasta el Helio (azul) que es ligero y rápido. Podemos utilizar esta distribución para determinar algunas propiedades en promedios de las velocidades de los átomos en un gas. Por ejemplo, la velocidad al cuadrado promedio es

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty dv v^2 f(v) = \frac{3k_B T}{m}$$

Esto concuerda con la equipartición de la energía: la energía cinética promedio de un gas es $E = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T$.

El Argumento de Maxwell

El procedimiento anterior revela la distribución de las velocidades de las partículas en un gas sin interacciones. Sorprendentemente, la distribución de Maxwell también aplica en la presencia de interacciones. De hecho, la formulación original de la distribución realizada por Maxwell no hace referencia a ninguna propiedad del gas.

Pensemos primero sobre la distribución de velocidades en la dirección x ; a esta le llamaremos $\phi(v_x)$. Que haya simetría rotacional implica que debemos tener la misma distribución de velocidades en las direcciones y y z . Sin embargo, la invarianza rotacional también requiere que la distribución total sea independiente de la dirección de la velocidad; solo puede depender de $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$. Esto significa que debemos encontrar las funciones $F(v)$ y $\phi(v_x)$ tal que

$$F(v) dv_x dv_y dv_z = \phi(v_x)\phi(v_y)\phi(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

No parecemos tener suficiente información para resolver esta ecuación para F y ϕ . Pero sorprendentemente, resulta haber solamente una solución. La única función que satisface esta ecuación es

$$\phi(v_x) = Ae^{-Bv_x^2}$$

para constantes cualesquiera A y B . Por lo tanto, la distribución sobre las velocidades debe ser

$$F(v) dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 F(v) dv = 4\pi A^3 v^2 e^{-Bv^2} dv$$

Notemos que la forma de la función surge simplemente de la invarianza rotacional. Para determinar el coeficiente $B = m/2k_B T$, requerimos aquellas técnicas más elaboradas de la mecánica estadística que vimos anteriormente (de hecho, se puede derivar solamente desde la equipartición de la energía).

2.3.1 La Historia de la Teoría Cinética

El nombre *teoría cinética* se refiere a la comprensión de las propiedades de los gases desde sus constituyentes atómicos. Nuestra discusión anterior apenas toca la superficie de este tema tan importante.

El origen de la teoría cinética se encuentra en el trabajo de Daniel Bernoulli en 1738. Él fue el primero en manifestar que el fenómeno al que llamamos presión se debe al bombardeo constante de átomos diminutos. Su cálculo es simple. Considere una caja cúbica de lados con longitud L . Suponga que un átomo que viaja con momento v_x en

la dirección x rebota elásticamente con una pared tal que regresa con velocidad $-v_x$. La partícula sufre un cambio de momento $\Delta p_x = 2mv_x$. Dado que la partícula está atrapada en la caja, chocará con la pared opuesta después de un tiempo $\Delta t = 2L/v_x$. Esto significa que la fuerza en la pared debido a este átomo es

$$F = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{mv_x^2}{L}$$

Sumando para todos los átomos que chocan con la pared, la fuerza es

$$F = \frac{Nm\langle v_x^2 \rangle}{L}$$

donde $\langle v_x^2 \rangle$ es la velocidad promedio en la dirección x . Usando el mismo argumento que ofrecimos en la derivación de Maxwell anteriormente, debemos tener $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$. Entonces, $F = Nm\langle v \rangle^2 / 3L$ y la presión, siendo fuerza por área, es dada por

$$p = \frac{Nm\langle v^2 \rangle}{3L^3} = \frac{Nm\langle v^2 \rangle}{3V}$$

Si comparamos esta ecuación con la de gas ideal (que, en la época, solo tenía fundamentos experimentales), podemos concluir que el fenómeno de temperatura surge de la energía cinética del gas. De manera más precisa, reencontramos el resultado de la equipartición derivado anteriormente: $\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T$.

Después del trabajo de Bernoulli, se perdió el interés en la teoría cinética. Nadie sabía qué hacer con su hipótesis ni cómo comprobarla. A lo largo del siguiente siglo, el resultado de Bernoulli fue redescubierto de manera independiente por muchas personas que fueron ignoradas por la comunidad científica. Uno de los casos más interesantes fue el de John Waterson, un ingeniero Escocés e instructor naval que trabajó para la La Compañía Británica de las Indias Orientales en Bombay. Waterson era considerado un poco torpe. Su publicación del 1843 fue rechazada por La Real Sociedad de Londres, considerada “nada más que tonterías”. Después de esto, él escribió sus resultados en su libro auto-publicado titulado “Pensamientos sobre las Funciones Mentales”.

Los resultados de Bernoulli y Waterson finalmente fueron aceptados luego de ser redescubiertos por científicos más prestigiosos, como, entre los más notables, Rudolph Clausius, quien en 1857 extendió estas ideas a moléculas con rotación y vibración. Poco después, en 1859, Maxwell ofreció la formulación para la distribución de velocidades que vimos anteriormente. Esto se reconoce comúnmente como la primera ley de la mecánica estadística. Sin embargo, Maxwell fue capaz de llevar las cosas un paso más adelante. Utilizó la teoría cinética para derivar la primera predicción legítimamente nueva sobre la hipótesis atómica: la idea de que la viscosidad de un gas es independiente de su densidad. Maxwell escribió,

”Semejante consecuencia de la teoría matemática es sorprendente y el único experimento sobre eso del que sé no parece confirmarla.”

Maxwell decidió corregirse. Con la ayuda de su esposa, pasó años construyendo en su ático un aparato experimental que sería capaz de brindar la primera medición precisa de la viscosidad de los gases⁶. Su sorprendente predicción teórica fue comprobada por su propio experimento.

Han surgido muchos otros desarrollos en la teoría cinética que no tocaremos en este curso. El más importante es probablemente la ecuación de Boltzmann. Esta describe la evolución de la distribución de probabilidad de posición y momento de una partícula al chocar con otras partículas. Soluciones estacionarias y constantes devuelven la distribución de Maxwell-Boltzmann, pero la ecuación también brinda un modelo que va más allá de la descripción de equilibrio de un gas. Puede leer sobre esto en las notas sobre Teoría Cinética.

2.4 Gas Diatómico

“Debo decir algo sobre este movimiento interno, ya que la más grande dificultad con la que la teoría cinética de los gases se enfrentará, le pertenece a esta parte de la disciplina”.

James Clerk Maxwell, 1875

Considere una molécula consistente de dos átomos en el estado ligado. A continuación construiremos un modelo físico muy simple de la molécula: dos masas unidos por un resorte. En cuanto a los grados de libertad, hay dos maneras adicionales de las cuales la molécula se puede mover:

- Rotación: la molécula puede rotar rígidamente con un momento de inercia I con respecto a dos ejes de simetría perpendiculares. Por el momento, ignoraremos la rotación sobre el eje de simetría, ya que tiene tan poca inercia que no resulta ser importante.
- Vibración: la molécula puede oscilar sobre el eje de simetría

Trabajaremos bajo la suposición de que los modos de rotación y vibración son independientes. En este caso, la función de partición para una sola molécula se expresa como

⁶Se puede observar el aparato original desde el pasillo del Laboratorio Cavendish. Si la caminata no es de su interés, puede simplemente hacer click aquí:
<http://www-outreach.phy.cam.ac.uk/camphy/museum/area1/exhibit1.htm>

el producto de la función de partición traslacional Z_{trans} ya calculada anteriormente (2.5), junto con la contribución rotacional y la vibracional.

$$Z_1 = Z_{\text{trans}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}}$$

Ahora nos concentraremos en Z_{rot} y Z_{vib} .

Rotación

El lagrangiano para los grados de libertad rotacionales es⁷

$$L_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) \quad (2.17)$$

Sus momentos conjugados entonces son

$$p_{\theta} = \frac{\partial L_{\text{rot}}}{\partial \dot{\theta}} = I \dot{\theta} \quad , \quad p_{\phi} = \frac{\partial L_{\text{rot}}}{\partial \dot{\phi}} = I \sin^2 \theta \dot{\phi}$$

de los cuales obtenemos el hamiltoniano para la molécula diatómica rotacional,

$$H_{\text{rot}} = \dot{\theta} p_{\theta} + \dot{\phi} p_{\phi} - L = \frac{p_{\theta}^2}{2I} + \frac{p_{\phi}^2}{2I \sin^2 \theta} \quad (2.18)$$

La contribución de la rotación para la función de partición es entonces

$$\begin{aligned} Z_{\text{rot}} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int d\theta d\phi dp_{\theta} dp_{\phi} e^{-\beta H_{\text{rot}}} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}} \int_0^{\pi} d\theta \sqrt{\frac{2\pi I \sin^2 \theta}{\beta}} \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Desde esto podemos calcular la energía rotacional promedio de cada molécula,

$$E_{\text{rot}} = k_B T$$

Si decidimos incluir la contribución traslacional (2.5), la función de partición para la molécula diatómica que puede girar y moverse, pero no vibrar, es dada por $Z_1 = Z_{\text{trans}} Z_{\text{rot}} \sim (k_B T)^{5/2}$, y la función de partición para un gas conformado por estos objetos es $Z = Z_1^N / N!$, desde donde calculamos la energía $E = \frac{5}{2} N k_B T$ y la capacidad calorífica

$$C_V = \frac{5}{2} k_B N$$

De hecho, podemos obtener este resultado simplemente desde la equipartición de la energía: hay tres modos traslacionales y dos modos rotacionales, resultando en una contribución energética de $5N \times \frac{1}{2} k_B T$.

⁷Consulte, por ejemplo, la Sección 3.6 de las Notas de Mecánica Clásica.

Vibraciones

El hamiltoniano del modo vibracional es simplemente un oscilador armónico. Expresaremos el desplazamiento desde la posición de equilibrio como ζ . La molécula vibra con una frecuencia ω que se da dependiendo de la fuerza del compuesto atómico. El hamiltoniano es entonces

$$H_{\text{vib}} = \frac{p_{\zeta}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\zeta^2$$

que podemos utilizar para calcular la función de partición

$$Z_{\text{vib}} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int d\zeta dp_{\zeta} e^{-\beta H_{\text{vib}}} = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (2.20)$$

La energía vibracional promedio de cada molécula ahora es

$$E_{\text{vib}} = k_B T$$

Es razonable anticipar un $\frac{1}{2}k_B T$ ya que el oscilador armónico solo tiene un grado de libertad, pero la equipartición funciona de una manera un poco distinta cuando se trata de energía potencial (Encontrará en la hoja de problemas un ejemplo similar desde el cual es fácil deducir la forma general).

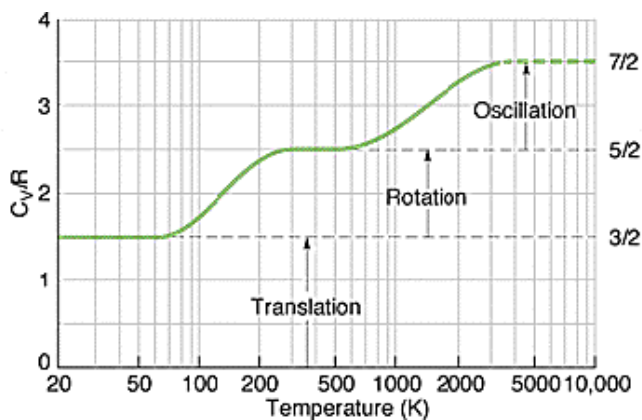


Figura 11: La capacidad calorífica para el gas de Hidrógeno H_2 . La gráfica fue creada por P. Eyland.

Combinando todos los ingredientes, las contribuciones de los movimientos traslacionales, rotacionales y vibracionales devuelven la capacidad calorífica

$$C_V = \frac{7}{2} N k_B$$

Este resultado no depende ni del momento de inercia I , ni de la rigidez ω del compuesto molecular. Una molécula con un momento I muy grande simplemente giraría más lento tal que la energía cinética rotacional sea $k_B T$; una molécula unida adherida a un resorte rígido con muy grande ω vibrará con menor amplitud tal que la energía vibracional promedio sea $k_B T$. Esto asegura que la capacidad calorífica sea constante.

Entonces la capacidad calorífica de un gas diatómico es $\frac{7}{2} N k_B$, ¿cierto? ¡No! En la Figura 11 se muestra una gráfica de la capacidad calorífica ideal del gas diatómico más simple, H_2 . A temperaturas suficientemente altas (alrededor de $5000 K$), observamos la capacidad calorífica que esperábamos. A temperaturas bajas, la capacidad calorífica es la de un gas monoatómico. En el rango medio, la molécula parece rotar, no vibrar. ¿Cuál es la explicación? Con el avance hacia el final siglo XIX, los científicos se sorprendían cada vez más por este comportamiento.

En la situación descrita faltó considerar algo *muy* importante: \hbar . La variación sucesiva entre los modos vibracionales y rotacionales con la disminución de la temperatura es un efecto cuántico. En realidad, este comportamiento de las capacidades caloríficas de los gases constituyó la primera ocasión en la que se reveló la mecánica cuántica en experimentos. Acostumbramos normalmente a pensar sobre la mecánica cuántica como relevante en escalas pequeñas, pero en este caso vemos que afecta la física de los gases a temperaturas de $2000 K$. Nuevamente, este es el tema del curso: como lo microscópico determina lo macroscópico. Volveremos al gas diatómico en la Sección 3.4 y comprenderemos su capacidad calorífica incluyendo efectos cuánticos.

2.5 Gas con Interacciones

Hasta ahora, nos hemos concentrado solamente en sistemas libres: partículas que se mueven de manera independiente. Ahora que consideraremos interacciones, las cosas se pondrán mucho más interesantes, y complicadas. Muchos de los problemas físicos sin solución tienen que ver con las interacciones entre grandes números de partículas. Nosotros seremos más sutiles. Describiremos aproximaciones simples que nos permitirán comprender los efectos de estas interacciones.

Una vez más, centraremos nuestra atención en el gas monoatómico. La ley de gas ideal es exacta en el límite sin interacciones entre átomos. Esta es una buena aproximación para cuando la densidad de los átomos N/V es pequeña. Seguido expresamos correcciones a la ley de gas ideal en términos de una expansión de la densidad, conocida como *expansión virial*. La ecuación de estado más general es

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{N}{V} + B_2(T) \frac{N^2}{V^2} + B_3(T) \frac{N^3}{V^3} + \dots \quad (2.21)$$

donde a las funciones $B_j(T)$ se les conoce como coeficientes del virial.

Nuestro objetivo es calcular estos coeficientes desde primeros principios, comenzando con lo que sabemos de la energía potencial $U(r)$ presente entre dos átomos neutros separados por una distancia r . Este potencial tiene dos características importantes:

- Tiene una fuerza $1/r^6$ atractiva. Esta surge de las fluctuaciones entre los dipolos de los átomos neutros. Recordemos que dos momentos dipolares permanentes p_1 y p_2 , tienen una energía potencial que incrementa a razón de $p_1 p_2 / r^3$. Los átomos neutros no tienen dipolos permanentes pero pueden tener dipolos temporales debido a fluctuaciones cuánticas. Suponga que el primer átomo tiene un dipolo instantáneo p_1 . Este inducirá un campo eléctrico proporcional a $E \sim p_1 / r^3$, que, a su vez, inducirá un dipolo $p_2 \sim E \sim p_1 / r^3$ en el segundo átomo. La energía potencial resultante entre los átomos cumple $p_1 p_2 / r^3 \sim 1 / r^6$. A esta usualmente se le conoce como la interacción de *van der Waals*.
- Una interacción repulsiva que incrementa rápidamente a escalas pequeñas. Esta se origina del principio de exclusión de Pauli que previene que dos átomos ocupen el mismo espacio. Para nuestra discusión, la forma exacta de esta repulsión no es muy relevante siempre y cuando sea significativa. Si nos preocupa la naturaleza exacta del potencial, tendremos que lidiar con la mecánica cuántica ya que el principio de exclusión es un efecto cuántico. Haremos esto en la siguiente sección.

Un potencial que es usado muy comúnmente para modelar la fuerza entre átomos es el *potencial de Lennard-Jones*,

$$U(r) \sim \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \quad (2.22)$$

El exponente 12 se elige por pura conveniencia: Esto simplifica ciertos cálculos ya que $12 = 2 \times 6$.

Una forma del potencial aún más simple incorpora una *repulsión de núcleo duro (hard-core)*, en donde las partículas tienen prohibido estar más cerca que una distancia fija impuesta por un potencial infinito,

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ -U_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & r \geq r_0 \end{cases} \quad (2.23)$$

Este potencial, junto con la atracción de van der Waals, se muestran en la Figura de la derecha. Pronto veremos que los coeficientes del virial se determinan por integrales cada vez más complicadas que involucran el potencial $U(r)$. Es por esto que es mejor utilizar el potencial más simple posible. Cuando hagamos estos cálculos, utilizaremos la forma de (2.23).

2.5.1 La función f de Mayer y el Segundo Coeficiente Virial

Cambiaremos de notación y nos referiremos a las posiciones de las partículas como \vec{r} en vez de \vec{q} (la notación anterior fue útil para enfatizar la conexión a la mecánica cuántica en esta Sección pero eso quedó atrás). El hamiltoniano del gas es

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i>j} U(r_{ij})$$

donde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ es la separación entre las partículas. La restricción $i > j$ en la suma final asegura que se sume sobre cada par de partículas solo una vez. La función de partición es entonces

$$\begin{aligned} Z(N, V, T) &= \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3 p_i d^3 r_i e^{-\beta H} \\ &= \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left[\int \prod_i d^3 p_i e^{-\beta \sum_j p_j^2/2m} \right] \times \left[\int \prod_i d^3 r_i e^{-\beta \sum_{j<k} U(r_{jk})} \right] \\ &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int \prod_i d^3 r_i e^{-\beta \sum_{j<k} U(r_{jk})} \end{aligned}$$

donde λ es la longitud de onda térmica que conocimos en (2.6). Todavía se requiere hacer la integral sobre posiciones, ¡y eso se ve difícil! Las interacciones implican que las integrales no se factorizan de manera trivial. Podemos intentar expandir en polinomios de Taylor (lo que en este contexto está muy relacionado con la llamada *expansión en cumulantes*)

$$e^{-\beta \sum_{j<k} U(r_{jk})} = 1 - \beta \sum_{j<k} U(r_{jk}) + \frac{\beta^2}{2} \sum_{j<k, l<m} U(r_{jk}) U(r_{lm}) + \dots$$

Desafortunadamente, esto no es de mucha ayuda. Buscamos que cada término sea menor que el anterior, pero a como $r_{ij} \rightarrow 0$, el potencial $U(r_{ij}) \rightarrow \infty$. Esto no se ve muy prometedor para un parámetro de expansión.

En lugar de proceder de manera ingenua con la expansión de Taylor, trabajaremos con la siguiente cantidad, usualmente llamada la *función f de Mayer*,

$$f(r) = e^{-\beta U(r)} - 1 \tag{2.24}$$

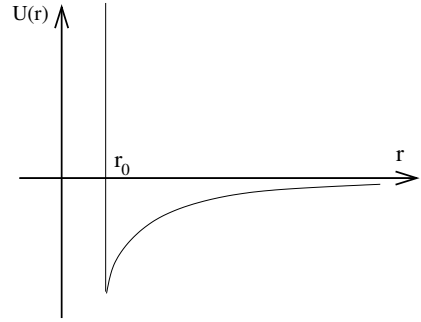


Figura 12:

Este es un mejor parámetro de expansión. Cuando las partículas se separen mucho como $r \rightarrow \infty$, $f(r) \rightarrow 0$. Sin embargo, a como se acercan las partículas y $r \rightarrow 0$, la función de Mayer cumple $f(r) \rightarrow -1$. Procederemos tratando de construir una expansión razonable en términos de f . Definimos entonces

$$f_{ij} = f(r_{ij})$$

Y podemos ahora expresar la función de partición como

$$\begin{aligned} Z(N, V, T) &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int \prod_i d^3 r_i \prod_{j>k} (1 + f_{jk}) \\ &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int \prod_i d^3 r_i \left(1 + \sum_{j>k} f_{jk} + \sum_{j>k, l>m} f_{jk} f_{lm} + \dots \right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

El primer término da simplemente un factor de volumen V para cada integral que resulta en V^N . El segundo término es una suma de elementos iguales, cada uno es de la forma

$$\int \prod_{i=1}^N d^3 r_i f_{12} = V^{N-2} \int d^3 r_1 d^3 r_2 f(r_{12}) = V^{N-1} \int d^3 r f(r)$$

donde, en la última igualdad, cambiamos las variables de integración de \vec{r}_1 y \vec{r}_2 al centro de masa $\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$ y la separación $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ (en cuanto a la posible preocupación de que los límites de integración cambien en la integral con respecto a \vec{r} , la integral sobre $f(r)$ considera únicamente contribuciones en escalas atómicas y esto solo es un problema cerca de las fronteras del sistema, donde es despreciable). Existe uno de estos términos por cada par de partículas – o sea $\frac{1}{2}N(N-1)$ términos en total. Para $N \sim 10^{23}$, podemos decir que son aproximadamente $\frac{1}{2}N^2$. Ignorando entonces términos cuadráticos y de mayor orden en f , tenemos una función de partición que es aproximadamente

$$\begin{aligned} Z(N, V, T) &= \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int d^3 r f(r) + \dots \right) \\ &= Z_{\text{ideal}} \left(1 + \frac{N}{2V} \int d^3 r f(r) + \dots \right)^N \end{aligned}$$

donde hicimos uso de nuestro resultado anterior $Z_{\text{ideal}} = V^N / N! \lambda^{3N}$. También hicimos un poco de manipulación en la última línea, extendiendo la N desde en frente a la integral hasta una potencia de toda la expresión. Modificar la expresión de esta manera nos asegura que la energía libre sea proporcional al número de partículas, como

esperábamos que fuera el caso:

$$F = -k_B T \log Z = F_{\text{ideal}} - N k_B T \log \left(1 + \frac{N}{2V} \int d^3r f(r) \right) \quad (2.26)$$

Si no le convence este pequeño truco, no será difícil convencerse de que el resultado (2.27) para la ecuación de estado no dependerá de esto. En la siguiente sección veremos la expansión a más detalle, incluyendo los términos de mayor orden.

Es claro al ver la expresión (2.26) de la energía libre que es una expansión en la densidad del gas ya que el término de corrección es proporcional a N/V . Esta forma de la energía libre nos dará el segundo coeficiente $B_2(T)$ del virial.

Podemos tener más precisión al hablar de las densidades bajas. La forma exacta de la integral $\int d^3r f(r)$ depende del potencial, pero tanto para el potencial de Lennard-Jones (2.22) como para la repulsión de núcleo duro (2.23), la integral es aproximadamente $\int d^3r f(r) \sim r_0^3$, donde r_0 es el mínimo del potencial (calcularemos la integral exacta para el potencial de la repulsión de núcleo duro). Para que la expansión sea válida, busquemos que cada término con una potencia extra de f sea menor que el anterior (esto es una aproximación pero seremos más precisos cuando desarrollemos la expansión del clúster). Esto significa que el segundo término en el argumento del logaritmo debe ser menor que 1. En otras palabras,

$$\frac{N}{V} \ll \frac{1}{r_0^3}$$

La parte de la izquierda es la densidad del gas. La de la derecha es la densidad atómica, o de manera equivalente, la densidad de una sustancia en la que los átomos están juntos de manera muy compacta. Tenemos un nombre para estas sustancias – ¡les llamamos líquidos! Nuestra expresión es válida para densidades del gas mucho menores a las de un estado líquido.

2.5.2 Ecuación de Estado de van der Waals

Podemos hacer uso de la energía libre (2.26) para calcular la presión del gas. Expandiendo el logaritmo de la forma $\log(1+x) \approx x$, obtenemos

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V} \left(1 - \frac{N}{2V} \int d^3r f(r) + \dots \right)$$

Como esperamos, la presión se desvía de la del gas ideal. Podemos caracterizar esto escribiendo

$$\frac{pV}{N k_B T} = 1 - \frac{N}{2V} \int d^3r f(r) \quad (2.27)$$

Para comprender lo que esto significa, primero debemos calcular $\int d^3r f(r)$. Veamos primero dos ejemplos triviales:

Repulsión: Suponga que $U(r) > 0$ para toda separación r con $U(r = \infty) = 0$. Entonces $f = e^{-\beta U} - 1 < 0$ y la presión incrementa, como esperaríamos de una interacción repulsiva.

Atracción: Si $U(r) < 0$, tenemos que $f > 0$ y la presión disminuye, como esperaríamos de una interacción atractiva.

Ahora veamos una interacción más realista que sea atractiva largas distancias y repulsiva en pequeñas escalas. Calcularemos la ecuación de estado del gas utilizando el potencial de núcleo duro junto con el potencial de la atracción de van der Waals (2.23). La integral de la función f de Mayer es

$$\int d^3r f(r) = \int_0^{r_0} d^3r (-1) + \int_{r_0}^{\infty} d^3r (e^{+\beta U_0(r_0/r)^6} - 1) \quad (2.28)$$

Aproximando la segunda integral en el límite de temperatura alta $\beta U_0 \ll 1$, donde $e^{+\beta U_0(r_0/r)^6} \approx 1 + \beta U_0(r_0/r)^6$, tenemos

$$\begin{aligned} \int d^3r f(r) &= -4\pi \int_0^{r_0} dr r^2 + \frac{4\pi U_0}{k_B T} \int_{r_0}^{\infty} dr \frac{r_0^6}{r^4} \\ &= \frac{4\pi r_0^3}{3} \left(\frac{U_0}{k_B T} - 1 \right) \end{aligned} \quad (2.29)$$

Metiendo esto en la ecuación (2.27) conseguimos una expresión para la ecuación de estado,

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 - \frac{N}{V} \left(\frac{a}{k_B T} - b \right)$$

En esta expresión encontramos el segundo coeficiente del virial de (2.21) como pretendíamos. Las constantes a y b se definen como

$$a = \frac{2\pi r_0^3 U_0}{3} \quad , \quad b = \frac{2\pi r_0^3}{3}$$

De hecho, es más conveniente escribir esto en la forma $k_B T = \dots$. Multiplicando por $k_B T$ y acomodando obtenemos entonces

$$k_B T = \frac{V}{N} \left(p + \frac{N^2}{V^2} a \right) \left(1 + \frac{N}{V} b \right)^{-1}$$

Ahora, debido a que estamos trabajando con una expansión de la densidad N/V , tenemos la libertad de usar una expansión de Taylor en el último paréntesis. Conservando los primeros dos términos, obtendríamos

$$k_B T = \left(p + \frac{N^2}{V^2} a \right) \left(\frac{V}{N} - b \right) \quad (2.30)$$

Esta es la famosa *ecuación de estado de van der Waals* para un gas. Sin embargo, hay que recordar las limitaciones de nuestro análisis: es válido solamente en densidades bajas (debido a nuestra aproximación al resolver la integral (2.28)) y en temperaturas altas.

Regresaremos a la ecuación de van der Waals en la Sección 5, donde exploraremos muchas de sus propiedades. Por el momento, podemos desarrollar un poco de intuición sobre esta ecuación de estado reescribiéndola de otra manera,

$$p = \frac{N k_B T}{V - bN} - a \frac{N^2}{V^2} \quad (2.31)$$

La constante a contiene el factor de U_0 , por lo que es responsable de la interacción atractiva a grandes distancias. Su rol es reducir la presión del gas, esta reducción es proporcional a la densidad al cuadrado ya que esto es, a su vez, proporcional al número de *pares* de partículas que sienten la fuerza atractiva. Por otra parte, b contiene solamente a r_0 y surge de la repulsión de núcleo duro del potencial. Su efecto es reducir el volumen del gas debido al espacio que ocupan las partículas.

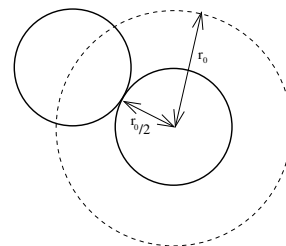


Figura 13:

Vale la pena aclarar el origen de algunos factores de dos en $b = 2\pi r_0^3/3$. Recordemos que r_0 es la distancia mínima de separación a la que dos átomos pueden llegar. Si pensamos en cada átomo como una esfera sólida, tendrían un radio $r_0/2$ y volumen $4\pi(r_0/2)^3/3$, el cuál no es igual a b . Sin embargo, como muestra la figura, el volumen excluido alrededor de cada átomo es $\Omega = 4\pi r_0^3/3 = 2b$. ¿Por qué no tenemos entonces a Ω en lugar de $b = \Omega/2$ en el denominador de la ecuación de van der Waals? Si pensamos en añadir los átomos uno por uno, el primero puede mover un volumen V , el segundo un volumen $V - \Omega$, el tercero $V - 2\Omega$, etc. Para $\Omega \ll V$, la configuración total del espacio permitido para el átomo es

$$\frac{1}{N!} \prod_{m=1}^N (V - m\Omega) \approx \frac{V^N}{N!} \left(1 - \frac{N^2 \Omega}{2V} + \dots \right) \approx \frac{1}{N!} \left(V - \frac{N\Omega}{2} \right)^N$$

Y de esta manera surge el misterioso factor de $1/2$.

Anteriormente calculamos la ecuación de estado para la interacción de van der Waals en un dipolo con potencial de núcleo duro. A pesar de esto, resulta que nuestra expresión (2.27) puede ser utilizada para formular la ecuación de estado para cualquier potencial entre átomos. Sin embargo, hay limitaciones. Si recordamos la integral (2.29), podemos ver que una fuerza de largo alcance de la forma $1/r^n$ dará resultado a una integral convergente para $n \geq 4$. Esto significa que las técnicas descritas anteriormente no funcionan para potenciales a largo alcance que decaigan a $1/r^3$ o más lento. Esto incluye el caso importante de las interacciones de Coulomb con decaimiento $1/r$.

2.5.3 La Expansión del Clúster

En la sección anterior calculamos la corrección de primer orden para la ley del gas ideal. En términos de la expansión virial (2.21), esto corresponde al segundo coeficiente B_2 . A continuación, desarrollaremos la expansión completa y averiguaremos cómo calcular los coeficientes de mayor orden.

Reconsideremos la ecuación (2.25), donde expresamos por primera vez la función de partición en términos de f ,

$$\begin{aligned} Z(N, V, T) &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int \prod_i d^3 r_i \prod_{j>k} (1 + f_{jk}) \\ &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int \prod_i d^3 r_i \left(1 + \sum_{j>k} f_{jk} + \sum_{j>k, l>m} f_{jk} f_{lm} + \dots \right) \end{aligned} \quad (2.32)$$

Antes relacionamos de manera efectiva el segundo coeficiente virial con el término lineal en f : esta es la esencia de la ecuación de estado (2.27). Uno podría pensar que los términos cuadráticos en f dan lugar al tercer coeficiente virial y así sucesivamente. Pero, como estamos por ver, la expansión es un poco más sutil que eso.

La expansión en (2.32) incluye términos de la forma $f_{ij} f_{kl} f_{mn} \dots$ donde los índices denotan pares de átomos, (i, j) y (k, l) y así sucesivamente. Esto pares pueden tener átomos en común o puede que sean todos diferentes. Sin embargo, el mismo par nunca aparece dos veces en algún término dado como se puede verificar al referirse de vuelta a la primera línea en (2.32). Introduciremos un método con diagramas para hacer un seguimiento de todos los términos de la suma. A cada término de la forma $f_{ij} f_{kl} f_{mn} \dots$ se le asocia una imagen usando las siguientes reglas

- Dibuja N átomos. (Esto se vuelve tedioso para $N \sim 10^{23}$ pero, como veremos pronto, en realidad solo necesitamos imágenes con un subconjunto pequeño de átomos).

- Dibuja una línea entre cada par de átomos que aparecen como índices. Así, para $f_{ij}f_{kl}f_{mn}\dots$, dibujamos una línea entre el átomo i y el átomo j ; una línea entre el átomo k y el átomo l ; y así sucesivamente.

Por ejemplo, si tenemos solamente $N = 4$, tenemos las siguientes imágenes para los diferentes términos en la expansión,

$$f_{12} = \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ 3 \quad 4 \\ \hline \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \end{array} \quad f_{12}f_{34} = \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ 3 \quad 4 \\ \hline \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \end{array} \quad f_{12}f_{23} = \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ 3 \quad 4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \end{array} \quad f_{21}f_{23}f_{31} = \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ 3 \quad 4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \end{array}$$

Llamaremos a estos diagramas *gráficas*. Cada gráfica posible aparece exactamente una vez en la función de partición (2.32). En otras palabras, la función de partición es una suma sobre todas las gráficas. Todavía tenemos que hacer las integrales sobre todas las posiciones \vec{r}_i . Denotaremos la integral sobre la gráfica G como $W[G]$. Entonces la función de partición es

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \sum_G W[G]$$

Casi todas las gráficas que podemos dibujar tienen componentes desconectados. Por ejemplo, aquellas gráficas que corresponden a un único f_{ij} tendrán dos átomos conectados y el resto $N - 2$ de ellos estarán solos. Aquellas gráficas que corresponden a $f_{ij}f_{kl}$ podrán caer en dos categorías: o consisten en dos pares de átomos (como el segundo ejemplo anteriormente) o, si (i, j) comparte un átomo con (k, l) , habrá tres átomos conectados (como el tercer ejemplo de antes). Importante destacar que la integral sobre las posiciones \vec{r}_i se factoriza en un producto de integrales sobre las posiciones de los átomos en componentes desconectados. Esto se ilustra por un ejemplo con $N = 5$ átomos,

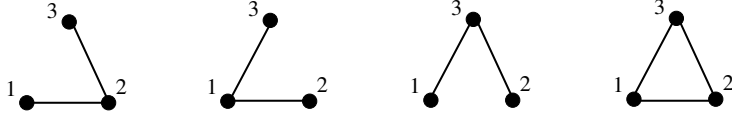
$$W \left[\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ 3 \quad 4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \\ \bullet \\ 5 \end{array} \right] = \left(\int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 f_{12} f_{23} f_{31} \right) \left(\int d^3r_4 d^3r_5 f_{45} \right)$$

A los componentes desconectados de la gráfica los llamamos *clústers*. Si un clúster tiene l átomos, lo llamaremos un l -clúster. El ejemplo con $N = 5$ dado antes tiene un único 3-clúster y un único 2-clúster. En general, una gráfica G se dividirá en m_l l -clústers. Claramente, debemos tener

$$\sum_{l=1}^N m_l l = N \quad (2.33)$$

Por supuesto, para una gráfica con solo unas líneas y muchos átomos, casi todos los átomos estarán solitarios en 1-clústers.

Ahora podemos cumplir la promesa hecha antes de que no tendremos que dibujar todos los $N \sim 10^{23}$ átomos. La idea central es que podemos concentrarnos en clústers de l -átomos. Organizaremos la expansión de tal forma que los $(l + 1)$ -clústers sean menos importantes que los l -clústers. Para ver como funciona esto, concentrémonos por ahora en 3-clústers. Hay cuatro formas diferentes en las que podemos tener un 3-clúster,



Cada uno de estos 3-clústers aparecerán en una gráfica con cualquier otra combinación de clústers de los $N - 3$ átomos restantes. Pero dado que los clústers se factorizan en la función de partición, sabemos que Z debe incluir un factor

$$U_3 \equiv \int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 \left(\begin{array}{c} 3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ 1 \text{---} 2 \end{array} + \begin{array}{c} 3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ 1 \text{---} 2 \end{array} + \begin{array}{c} 3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ 1 \text{---} 2 \end{array} + \begin{array}{c} 3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ 1 \text{---} 2 \end{array} \right)$$

U_3 contiene términos de orden f^2 y f^3 . Resulta que esta es la forma correcta de ordenar la expansión: no en términos del número de líneas en el diagrama, que es igual a la potencia de f , sino en términos del número de átomos que éstas conectan. De manera similar, la función de partición contendrá factores asociados al resto de l -clústers. Definimos las integrales correspondientes como

$$U_l \equiv \int \prod_{i=1}^l d^3r_i \sum_{G \in \{l\text{-cluster}\}} G \quad (2.34)$$

Notemos que U_1 es simplemente la integral sobre el espacio, a saber, $U_1 = V$. La función de partición completa debe de ser un producto de los U_l . La parte complicada es obtener todos los factores combinatorios correctos para asegurarnos que contemos cada gráfica un vez solamente. La suma sobre todas las gráficas G que aparece en la función de partición resulta ser

$$\sum_G W[G] = N! \sum_{\{m_l\}} \prod_l \frac{U_l^{m_l}}{(l!)^{m_l} m_l!} \quad (2.35)$$

El producto $N! / \prod_l m_l! (l!)^{m_l}$ cuenta el número de maneras de dividir las partículas en un número m_l de l -clústers, pero ignora las diferentes formas de conectar cada clúster. Esto es correcto ya que las conexiones internas diferentes se toman en cuenta en la integral U_l .

Los argumentos de combinatoria no son siempre transparentes. Verifiquemos un par de veces para asegurarnos que esta es, en efecto, la respuesta correcta. Primero, consideremos $N = 4$ átomos divididos en dos 2-clústers (i.e $m_2 = 2$). Tendremos tres tales diagramas, $f_{12}f_{34} = \text{---}\overset{\curvearrowright}{\text{---}}\text{---}$, $f_{13}f_{24} = \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array}$, y $f_{14}f_{23} = \begin{array}{c} \bullet & \bullet \\ \diagdown & / \\ & \bullet \\ / & \diagdown \\ \bullet & \bullet \end{array}$. Cada uno de éstos da la misma respuesta bajo integración, que es U_2^2 así que el resultado final debería ser $3U_2^2$. Podemos verificar esto con los términos relevantes en (2.35), que son $4!U_2^2/2!2! = 3U_2^2$, como se esperaba.

Otra verificación: consideremos $N = 5$ átomos con $m_2 = m_3 = 1$. Todos los diagramas vienen en las combinaciones

$$U_3U_2 = \int \prod_{i=1}^5 d^3r_i \left(\begin{array}{c} \bullet \\ \diagdown \\ \bullet \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ \diagdown \\ \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet & \bullet \\ \diagdown & / \\ & \bullet \\ / & \diagdown \\ \bullet & \bullet \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet & \bullet \\ / & \diagdown \\ & \bullet \\ \diagdown & / \\ \bullet & \bullet \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \right)$$

junto con las gráficas que se relacionan por medio de permutaciones. Las permutaciones se determinan en su totalidad por la elección de los dos átomos emparejados: hay 10 posibles elecciones. La respuesta debería ser entonces $10U_3U_2$. Comparando con (2.35), tenemos $5!U_3U_2/3!2! = 10U_3U_2$, como se requería.

Esperemos que ahora uno esté convencido de que (2.35) cuenta las gráficas de manera correcta. El resultado final para la función de partición es entonces

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{\lambda^{3N}} \sum_{\{m_l\}} \prod_l \frac{U_l^{m_l}}{(l!)^{m_l} m_l!}$$

El problema con calcular esta suma es que aún tenemos que encontrar las formas diferentes en que podemos dividir los N átomos en diferentes clústers. En otras palabras, aún tenemos que obedecer la restricción (2.33). La vida sería más sencilla si no tuviéramos que preocuparnos sobre esto. Entonces podríamos simplemente sumar sobre cualquier m_l . Afortunadamente, esto es exactamente lo que podemos hacer si trabajamos en la gran colectividad canónica, ¡donde N no es fija! La gran colectividad canónica es

$$\mathcal{Z}(\mu, V, T) = \sum_N e^{\beta\mu N} Z(N, V, T)$$

Definimos la *fugacidad* como $z = e^{\beta\mu}$. Entonces podemos escribir

$$\mathcal{Z}(\mu, V, T) = \sum_N z^N Z(N, V, T) = \sum_{m_l=0}^{\infty} \prod_{l=1}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda^3}\right)^{m_l l} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{U_l}{l!}\right)^{m_l} = \prod_{l=1}^{\infty} \exp\left(\frac{U_l z^l}{\lambda^{3l} l!}\right)$$

Usualmente, uno define

$$b_l = \frac{\lambda^3}{V} \frac{U_l}{l! \lambda^{3l}} \quad (2.36)$$

En particular, notemos que $U_1 = V$ por lo que esta definición nos da $b_1 = 1$. De este modo podemos escribir la función de partición macrocanónica como

$$\mathcal{Z}(\mu, V, T) = \prod_{l=1}^{\infty} \exp\left(\frac{V}{\lambda^3} b_l z^l\right) = \exp\left(\frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l\right) \quad (2.37)$$

Algo curioso ha sucedido aquí. La suma sobre todos los diagramas se ha reescrito como la exponencial sobre la suma de todos los diagramas *conectados*, lo que también significa la suma de todos los clústers. Esto es una lección general que también se puede transportar a la teoría cuántica de campos, donde los diagramas en cuestión son diagramas de Feynman.

Regresando a la historia principal, ahora podemos calcular la presión

$$\frac{pV}{k_B T} = \log \mathcal{Z} = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l$$

y el número de partículas

$$\frac{N}{V} = \frac{z}{V} \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l \quad (2.38)$$

Dividiendo ambas nos da la ecuación de estado,

$$\frac{pV}{Nk_B T} = \frac{\sum_l b_l z^l}{\sum_l l b_l z^l} \quad (2.39)$$

El único problema es que la ecuación de estado está expresada en términos de z . Para moldearla a la forma de la expansión virial (2.21), necesitamos invertir (2.38) para obtener z en términos de la densidad de partículas N/V . Igualando (2.39) con (2.21) (y definiendo $B_1 = 1$), se tiene

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l &= \sum_{l=1}^{\infty} B_l \left(\frac{N}{V}\right)^{l-1} \sum_{m=1}^{\infty} m b_m z^m \\ &= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{B_l}{\lambda^{3(l-1)}} \left(\sum_{n=1}^{\infty} n b_n z^n\right)^{l-1} \sum_{m=1}^{\infty} m b_m z^m \\ &= \left[1 + \frac{B_2}{\lambda^3} (z + 2b_2 z^2 + 3b_3 z^3 + \dots) + \frac{B_3}{\lambda^6} (z + 2b_2 z^2 + 3b_3 z^3 + \dots)^2 + \dots \right] \\ &\quad \times [z + 2b_2 z^2 + 3b_3 z^3 + \dots] \end{aligned}$$

donde hemos usado, ambos, $B_1 = 1$ y $b_1 = 1$. Expandiendo el lado izquierdo y derecho hasta orden z^3 resulta en

$$z + b_2 z^2 + b_3 z^3 + \dots = z + \left(\frac{B_2}{\lambda^3} + 2b_2 \right) z^2 + \left(3b_3 + \frac{4b_2 B_2}{\lambda^3} + \frac{B_3}{\lambda^3} \right) z^3 + \dots$$

Comparando términos, y recolectando las definiciones de b_l , (2.36) en términos de U_l , (2.34) en términos de gráficas, encontramos que el segundo coeficiente virial se da por

$$B_2 = -\lambda^3 b_2 = -\frac{U_2}{2V} = -\frac{1}{2V} \int d^3 r_1 d^3 r_2 f(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = -\frac{1}{2} \int d^3 r f(r)$$

lo cual reproduce el resultado (2.27) que encontramos antes usando métodos ligeramente más simples. Ahora también podemos tener una expresión para el tercer coeficiente,

$$B_3 = \lambda^6 (4b_2^2 - 2b_3)$$

aunque, francamente, aún tenemos una integral desagradable por resolver antes de llegar a un resultado concreto. Más importante aún, la expansión del clúster nos da la tecnología para realizar sistemáticamente expansiones de perturbación a cualquier orden que deseemos.

2.6 Apantallamiento y el Modelo de Plasma de Debye-Hückel

Hay muchas otras aplicaciones a los métodos de estadística clásica que vimos en este capítulo. Aquí los usaremos para derivar el importante fenómeno de *apantallamiento*. El problema que consideramos, que en ocasiones recibe el nombre de “plasma de un componente”, es el siguiente: un gas de electrones, cada uno con carga $-q$, se mueve en un fondo fijo y uniforme con densidad de carga positiva $+q\rho$. La densidad de carga es tal que el sistema completo es neutral, lo que significa que ρ es también el promedio de la densidad de carga de los electrones. Este es el modelo de Debye-Hückel.

En ausencia del fondo de densidad de carga, la interacción entre los electrones se da por el potencial de Coulomb

$$U(r) = \frac{q^2}{r}$$

donde hemos usado unidades en las que $4\pi\epsilon_0 = 1$. ¿Cómo afecta el fondo de carga fijo al potencial entre los electrones? El ingenioso truco del modelo de Debye-Hückel es usar los métodos estadísticos para responder esta pregunta. Consideremos que se coloca un electrón en el origen. Intentemos obtener el potencial electrostático $\phi(\vec{r})$ debido a este

electrón. Hacer esto no es trivial debido a que ϕ también depende de las posiciones del resto de electrones. En general podemos escribir,

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -4\pi (-q\delta(\vec{r}) + q\rho - q\rho g(\vec{r})) \quad (2.40)$$

donde el primer término del lado derecho es debido al electrón en el origen; el segundo término es debido al fondo de densidad de carga positiva; y el tercero es debido a los demás electrones, cuya densidad de carga promedio en la cercanía del primer electrón es $\rho g(\vec{r})$. El problema es que no conocemos las funciones g . Si nos encontráramos en temperatura cero, los electrones intentarían separarse entre sí tanto como fuera posible. Pero a temperaturas distintas de cero, su energía térmica les permitirá aproximarse los unos a los otros. Esta es la pista que necesitamos. El costo energético para que un electrón se aproxime al origen es, por supuesto, $E(\vec{r}) = -q\phi(\vec{r})$. Por lo tanto asumiremos que la densidad de carga cerca del origen se da por el factor de Boltzmann,

$$g(\vec{r}) \approx e^{\beta q\phi(\vec{r})}$$

Para altas temperaturas, $\beta q\phi \ll 1$, podemos escribir $e^{\beta q\phi} \approx 1 + \beta q\phi$ y la ecuación de Poisson (2.40) se vuelve

$$\left(\nabla^2 + \frac{1}{\lambda_D^2} \right) \phi(\vec{r}) = 4\pi q\delta(\vec{r})$$

donde $\lambda_D^2 = 1/4\pi\beta\rho q^2$. Esta ecuación tiene como solución,

$$\phi(\vec{r}) = -\frac{qe^{-r/\lambda_D}}{r} \quad (2.41)$$

lo cual inmediatamente se traduce en una energía potencial efectiva entre los electrones,

$$U_{\text{eff}}(r) = \frac{q^2 e^{-r/\lambda_D}}{r}$$

Ahora vemos que el efecto del plasma es introducir un factor exponencial en el numerador, causando que el potencial sufra un rápido decaimiento en distancias $r > \lambda_D$. Este efecto se llama *apantallamiento* y λ_D se conoce como la *longitud de apantallamiento de Debye*. La derivación de (2.41) es auto-consistente si tenemos un gran número de electrones dentro de una distancia λ_D hasta el origen de modo que podemos hablar tranquilamente de la densidad de carga promedio. Esto significa que necesitamos $\rho\lambda_D^3 \gg 1$.

3. Gases Cuánticos

En esta sección discutiremos situaciones en las que los efectos cuánticos son importantes. Restringiremos nuestra atención a gases — es decir, un montón de partículas moviéndose y apenas interactuando — pero una de las primeras cosas que veremos es qué tan versátil puede ser la idea de un gas en el mundo cuántico. La usaremos para entender no solamente los gases tradicionales que conocimos en la sección anterior, sino también a la luz e, irónicamente, ciertas propiedades de los sólidos. En la última parte de esta sección, veremos lo que le sucede a los gases a bajas temperaturas donde su comportamiento se rige por la estadística cuántica.

3.1 Densidad de Estados

Comenzamos introduciendo el importante concepto de la densidad de estados. Para ilustrar esto, regresamos nuevamente al gas ideal atrapado en una caja con lados de longitud L y volumen $V = L^3$. Visto desde la mecánica cuántica, cada partícula se describe por una función de onda. Impondremos condiciones a la frontera periódicas en esta función de onda (a pesar de que la física que discutiremos no es sensible ante la elección de condiciones a la frontera). Si no hay interacción entre partículas, los eigenestados de energía son simplemente ondas planas,

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$$

Las condiciones a la frontera requieren que el vector de onda $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3)$ esté cuantizado como

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{L} \quad \text{para } n_i \in \mathbf{Z}$$

y la energía de la partícula es

$$E_{\vec{n}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

con $k = |\vec{k}|$. La función de partición cuántica (1.21) de la partícula se da por la suma sobre todos los eigenestados de energía,

$$Z_1 = \sum_{\vec{n}} e^{-\beta E_{\vec{n}}}$$

La pregunta es: ¿cómo hacemos esta suma? La manera más sencilla es aproximarla por medio de una integral. Recordemos de la sección anterior que la longitud de onda

termal de la partícula se define como

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$$

Los exponentes que aparecen en la suma son todos de la forma $\sim \lambda^2 n^2 / L^2$, salvo algunos factores constantes. Para cualquier caja de tamaño macroscópico, $\lambda \ll L$ (¡un serio eufemismo! De hecho, $\lambda \lll L$) lo cual asegura que hay varios estados con $E_{\vec{n}} \leq k_B T$, donde todos contribuyen a la suma (habrá una excepción de esto a muy bajas temperaturas, lo cual será el enfoque de la Sección 3.5.3). Por lo tanto, perdemos muy poco al aproximar la suma por una integral. Podemos escribir esto como

$$\sum_{\vec{n}} \approx \int d^3 n = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk k^2$$

donde, en la última igualdad, hemos integrado sobre las direcciones angulares para obtener 4π , el área de una 2-esfera, dejando una integración sobre la magnitud $k = |\vec{k}|$ y el factor Jacobiano k^2 . Para futuras aplicaciones, cambiar las variables de integración en este punto probará ser más útil. En su lugar, trabajamos con la energía,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad dE = \frac{\hbar^2 k}{m} dk$$

Ahora podemos escribir la integral como

$$\frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int dk k^2 = \frac{V}{2\pi^2} \int dE \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{m}{\hbar^2} \equiv \int dE g(E) \quad (3.1)$$

donde

$$g(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (3.2)$$

es la *densidad de estados*: $g(E)dE$ cuenta el número de estados con energía entre E y $E + dE$. Notemos que realmente no hemos resuelto la integral sobre E en (3.1); en cambio, esto se debe entender como una medida con la cual podemos integrar sobre cualquier función $f(E)$ de nuestra elección.

No hay nada particularmente cuántico sobre la densidad de estados. En efecto, en la derivación anterior hemos reemplazado la suma cuántica con una integral sobre los momentos que, de hecho, parece ser bastante clásica. Sin embargo, conforme encontremos más y más diferentes tipos de gases, veremos que la densidad de estados aparece en todos los cálculos y es una cantidad útil para tener a nuestra disposición.

3.1.1 Sistemas Relativistas

Partículas relativistas que se mueven en $d = 3 + 1$ dimensiones de espacio-tiempo tienen una energía cinética de

$$E = \sqrt{\hbar^2 k^2 c^2 + m^2 c^4} \quad (3.3)$$

Repitiendo los pasos anteriores, encontramos que la densidad de estados se da por

$$g(E) = \frac{VE}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \sqrt{E^2 - m^2 c^4} \quad (3.4)$$

En particular, para partículas que carecen de masa, la densidad de estados es

$$g(E) = \frac{VE^2}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \quad (3.5)$$

3.2 Fotones: Radiación de Cuerpo Negro

“Fue un acto de desesperación. Había batallado con la teoría del cuerpo negro durante seis años. Sabía que el problema era fundamental y conocía la respuesta. Tenía que encontrar una explicación teórica a toda costa, excepto por la inviolabilidad de las dos leyes de la termodinámica”

Max Planck

Ahora pasamos a nuestro primer gas realmente cuántico: la luz. Consideraremos un gas de fotones — el cuanto del campo electromagnético — y determinaremos varias de sus propiedades, incluyendo la distribución de longitudes. O, en otras palabras, su color.

Describiremos el color de la luz a una temperatura fija. Pero esto también aplica (con una pequeña excepción) al color de cualquier objeto a la misma temperatura. El argumento para esto es como sigue: considere un objeto sumergido en un gas de fotones. En equilibrio, el objeto se encuentra a la misma temperatura que los fotones, emitiendo tantos fotones como absorbe. Por lo tanto, el color del objeto imitará aquel de la luz que lo rodea.

Para un tema que trata totalmente sobre color, un gas de fotones usualmente recibe un nombre bastante aburrido — *radiación de cuerpo negro*. La razón de esto es que cualquier objeto real exhibirá líneas de emisión y absorción debido a su composición atómica particular (esta es la excepción mencionada antes). No nos interesan estos detalles; solo deseamos computar el espectro de los fotones que un cuerpo emite debido a que está caliente. Por esta razón, a veces se habla de un cuerpo ideal que absorbe fotones de cualquier longitud de onda y no refleja ninguno. A temperatura cero, tal objeto parecería negro: he ahí el nombre. Nos gustaría entender su color conforme aumentamos la temperatura.

Para comenzar, necesitamos ciertos datos sobre los fotones. La energía de un fotón se determina por su longitud de onda λ o, de manera equivalente, por su frecuencia $\omega = 2\pi c/\lambda$, y es

$$E = \hbar\omega$$

Este es un caso especial de la fórmula relativista de la energía (3.3) para partículas sin masa, $m = 0$. La frecuencia se relaciona con el vector de onda (con su magnitud) $\omega = kc$.

Los fotones tienen dos estados de polarización (uno para cada dimensión transversal a la dirección de propagación). Para tomar esto en cuenta, la densidad de estados (3.5) debería de multiplicarse por un factor de dos. El número de estados disponibles para un único fotón con energía entre E y $E + dE$ es por lo tanto,

$$g(E)dE = \frac{VE^2}{\pi^2\hbar^3c^3}dE$$

De forma equivalente, el número de estados disponibles para un único fotón con frecuencia entre ω y $\omega + d\omega$ es

$$g(E)dE = g(\omega)d\omega = \frac{V\omega^2}{\pi^2c^3}d\omega \quad (3.6)$$

donde nos hemos dado un pequeño gusto y hemos abusado un poco de la notación pues $g(\omega)$ no es la misma función que $g(E)$ y sin embargo está definida por la ecuación anterior. También vale la pena mencionar que hay un error muy común que uno puede cometer al hacer este tipo de manipulaciones con densidades de estado: uno debe recordar reescalar el intervalo dE a $d\omega$. Esto se logra simplemente escribiendo $g(E)dE = g(\omega)d\omega$ como lo hicimos antes. Si uno pasa esto por alto tendrá $g(\omega)$ mal por un factor de \hbar .

El último punto a considerar es importante, este dice que los fotones no se conservan. Si metemos seis átomos en una caja, estos seguirán ahí incluso si revisamos después de un mes. Esto no aplica para los fotones. No hay razón alguna por la cual las paredes de la caja no puedan absorber un fotón y luego emitir dos. El número de fotones en el mundo no es constante. Para probar esto, simplemente es necesario apagar la luz.

Debido a que el número de fotones no se conserva, no podemos definir un potencial químico para estas partículas. Incluso en la colectividad canónica debemos sumar estados con diferentes números de fotones dado que estos son “estados accesibles” (en ocasiones se dice que debemos operar en la colectividad macrocanónica considerando $\mu = 0$, que es lo mismo). Esto significa que debemos trabajar con estados para cualquier número N de fotones.

Comenzaremos con fotones con frecuencia definida ω . Un estado con N de estos fotones tiene energía $E = N\hbar\omega$. Sumando sobre N resulta en una función de partición para fotones con una frecuencia fija,

$$Z_\omega = 1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (3.7)$$

Ahora necesitamos sumar sobre todas las posibles frecuencias. Como hemos visto en

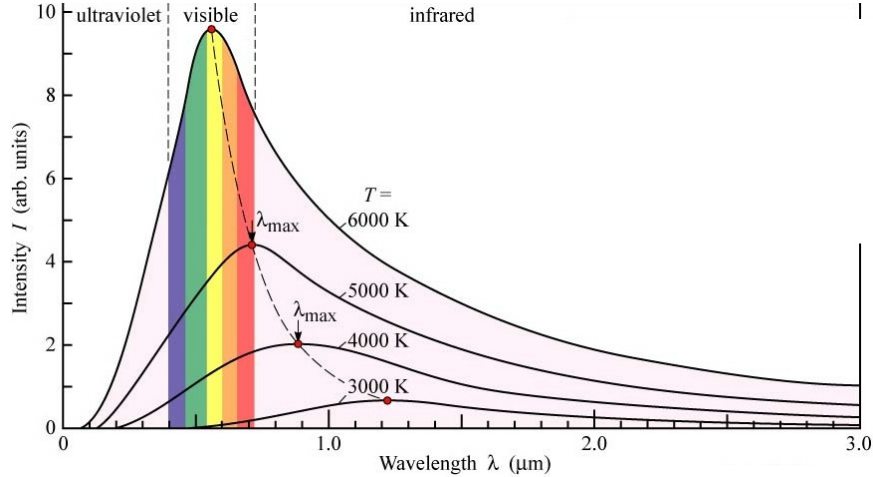


Figura 14: La función de distribución de Planck (Fuente: E. Schubert, *Light Emitting Diodes*).

múltiples ocasiones, las funciones de partición independientes se multiplican, lo que significa que los logaritmos se suman. Solamente requerimos saber cuántos estados de fotones existen con alguna frecuencia ω . Esto es lo que nos dice la densidad de estados (3.6). Tenemos

$$\log Z = \int_0^\infty d\omega g(\omega) \log Z_\omega = -\frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \log(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \quad (3.8)$$

3.2.1 Distribución de Planck

Desde la función de partición (3.8) podemos calcular todas las cantidades interesantes para un gas de luz. Por ejemplo, la densidad de energía almacenada en el gas de fotones es

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (3.9)$$

Sin embargo, antes de integrar sobre frecuencias, hay información importante almacenada en el integrando. Este nos dice que la cantidad de energía que cargan los fotones con frecuencias entre ω y $\omega + d\omega$ es

$$E(\omega)d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \quad (3.10)$$

Esta es la *distribución de Planck*. Se muestra arriba para múltiples temperaturas. Como se puede observar en la gráfica, para gases calientes el máximo de la distribución ocurre a una longitud de onda menor o, de manera equivalente, a una frecuencia mayor. Podemos determinar fácilmente este máximo encontrando la solución a $dE(\omega)/d\omega = 0$, que es

$$\omega_{\max} = \zeta \frac{k_B T}{\hbar}$$

donde $\zeta \approx 2.822$ es la solución de $3 - \zeta = 3e^{-\zeta}$. A esta ecuación de arriba usualmente se le llama *ley de desplazamiento de Wien*. En pocas palabras, nos dice el color de un objeto caliente.

Para calcular la energía total del gas de fotones, es necesario hacer la integración de (3.9). Para hacer énfasis en la dependencia de la energía con la temperatura, es conveniente usar $x = \beta\hbar\omega$ y así obtener

$$E = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

La integral $I = \int dx x^3/(e^x - 1)$ es complicada pero realizable. Resulta ser $I = \pi^4/15$. Demostraremos esto más adelante en el curso al considerar una clase más general de integrales (3.27) que pueden ser manipuladas a la forma de la suma (3.28). El resultado de esto es la expresión de la integral I en términos de la función Gamma y de la función zeta de Riemann: $I = \Gamma(4)\zeta(4) = \pi^4/15$. La densidad de energía $\mathcal{E} = E/V$ en un gas de fotones es proporcional a T^4 ,

$$\mathcal{E} = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4$$

Ley de Stefan-Boltzmann

La expresión anterior para la densidad de energía esta íntimamente relacionada con la *ley de Stefan-Boltzmann* que describe la energía emitida por un objeto a temperatura T . El flujo de energía está definido como la tasa de transferencia de energía por unidad de área de la superficie. Se da por

$$\text{Flujo de Energía} = \frac{\mathcal{E}c}{4} \equiv \sigma T^4 \quad (3.11)$$

donde

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5.67 \times 10^{-8} \text{ Js}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

es la constante de Stefan.

El factor de la velocidad de la luz en la ecuación de en medio en (3.11) aparece debido a que el flujo es la *tasa* de transferencia de energía. El factor de 1/4 está ahí porque no estamos considerando el flujo emitido por una fuente puntual, sino de un objeto cuyo tamaño es mayor al de la longitud de onda de los fotones individuales. Esto quiere decir que los fotones se emiten solamente en una dirección: lejos del objeto, no hacia él. Además, solo nos interesa la velocidad perpendicular al objeto, que es ($c \cos \theta$) donde θ es el ángulo generado por el fotón con la normal. Esto significa que, en lugar de llenar una esfera de área 4π que rodea al objeto, el flujo de fotones desde cualquier punto de la superficie del objeto se da por

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta (c \cos \theta) = \frac{c}{4}$$

Presión de Radiación y Otras Cuestiones

Todas las demás cantidades de interés pueden ser calculadas con la energía libre,

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \log Z \\ &= \frac{V k_B T}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \log (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \end{aligned}$$

Podemos deshacernos del logaritmo por medio de integración por partes para obtener,

$$\begin{aligned} F &= -\frac{V \hbar}{3\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3 e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \\ &= -\frac{V \hbar}{3\pi^2 c^3} \frac{1}{\beta^4 \hbar^4} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \\ &= -\frac{V \pi^2}{45 \hbar^3 c^3} (k_B T)^4 \end{aligned}$$

Desde esta expresión podemos calcular la presión debido a la radiación electromagnética,

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{E}{3V} = \frac{4\sigma}{3c} T^4$$

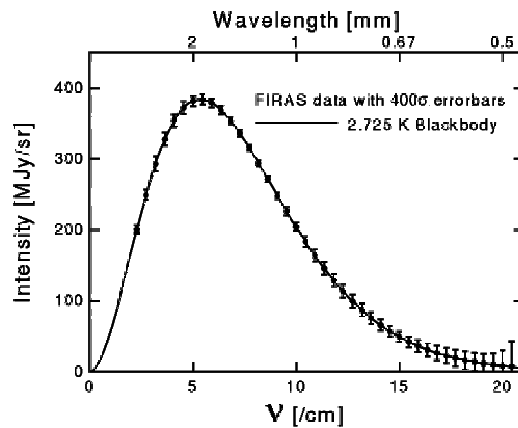
Esta es la ecuación de estado para un gas de fotones. La ecuación de en medio nos dice que la presión de fotones es un tercio de la densidad de energía — un hecho que será importante en el [curso de Cosmología](#).

También podemos calcular la entropía S y la capacidad calorífica C_V . Ambas se expresan de manera conveniente en términos de la constante de Stefan, la cual esconde todos los factores molestos,

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = \frac{16V\sigma}{3c} T^3 \quad , \quad C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{16V\sigma}{c} T^3$$

3.2.2 Radiación del Fondo Cósmico de Microondas

El fondo cósmico de microondas, o CMB por sus siglas en inglés, es el resplandor restante del Big Bang, una luz uniforme que permea el universo. La intensidad de esta luz fue medida con alta precisión por el instrumento FIRAS (Espectrofotómetro Absoluto del Infrarrojo Lejano) en el satélite COBE a comienzos de 1990. El resultado se muestra abajo, junto con la curva teórica para el espectro de un cuerpo negro a $T = 2.725$ K. Podría parecer que las barras de error son muy grandes, pero esto solo se debe a que han sido multiplicadas por un factor de 400. Si las barras de error se hubieran mostrado del tamaño correcto ni siquiera serían visibles.



Este resultado es totalmente asombroso. La luz ha estado viajando por 13.7 mil millones de años, casi desde el comienzo del tiempo mismo. Y aún así, podemos entenderla con una precisión ridícula con un cálculo simple. Si no estás asombrado por esta gráfica, entonces no tienes alma. Puedes aprender más sobre esto en mis notas sobre [cosmología](#).

3.2.3 El Nacimiento de la Mecánica Cuántica

El punto de partida conceptual en la derivación de la fórmula de Planck (3.10) es que la luz de frecuencia ω viene en paquetes de energía $E = \hbar\omega$. Históricamente, esta fue la primera vez que surgió la idea de la cuantificación en la física teórica.

Veamos que sucedería en un mundo clásico donde la luz de frecuencia ω pueda tener una intensidad arbitrariamente baja y, correspondientemente, una energía arbitrariamente baja. Esto es precisamente lo que sucede en el régimen $h\omega \ll k_B T$ de la distribución de Planck, donde la energía mínima $\hbar\omega$ está totalmente opacada por la temperatura. Entonces podemos aproximar

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \approx \frac{1}{\beta\hbar\omega}$$

y la fórmula de la distribución de Planck (3.10) se reduce a

$$E(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 k_B T$$

Notemos que todo rastro de la constante cuántica \hbar se ha desvanecido. Esta es la *ley de Rayleigh-Jeans* para la distribución de la radiación clásica. Tiene un serio problema si tratamos de extrapolarla a altas frecuencias dado que la energía total, $E = \int_0^\infty E(\omega) d\omega$, diverge. A esto se le apodó la catástrofe ultravioleta. En contraste, en la fórmula de Planck (3.10) hay una anulación exponencial en altas frecuencias. Esto emerge debido a que cuando $\hbar\omega \gg k_B T$, la temperatura no es lo suficientemente alta para crear si quiera un fotón. Al imponer una energía mínima en estos modos con alta frecuencia, la mecánica cuántica los fija en su lugar.

3.2.4 Max Planck (1858-1947)

“Una nueva verdad científica no triunfa convenciendo a sus oponentes y haciéndoles ver la luz, sino porque sus oponentes finalmente mueren”

Max Planck

Planck estudió en Munich y, después de un breve periodo en Kiel, se mudó y tomó una plaza de cátedra en Berlín (la misma posición para la que Boltzmann nunca se apareció).

Durante gran parte de su carrera inicial, Planck estaba rotundamente en contra de la idea de los átomos. Desde su punto de vista las leyes de la termodinámica era inviolables. No pudo aceptar que se fundamentaba en probabilidad. En 1882, escribió que “la teoría atómica, a pesar de su gran éxito, finalmente tendrá que ser abandonada”.

Veinte años después, Planck había cambiado de parecer. En 1900, aplicó los métodos estadísticos de Boltzmann a los fotones para llegar al resultado que derivamos arriba, proporcionando las primeras pistas de la mecánica cuántica. Sin embargo, el elemento

clave de la derivación — que la luz viene en cuantos — no fue enfatizado por Planck. Después, cuando la teoría cuántica fue desarrollada, Planck se negó una vez más a aceptar la idea de que la probabilidad subyace a la física. Esta vez no cambió de parecer.

3.3 Fonones

Es difícil imaginar sustancias muy diferentes de un gas y de un sólido. Es por lo tanto sorprendente que podamos utilizar nuestro estudio de gases para entender con precisión ciertas propiedades de los sólidos. Consideremos un cristal de átomos de algún tipo, como se muestra en la figura. Los átomos individuales están fijos en su posición: ciertamente no actúan como un gas. Pero las vibraciones de los átomos — en otras palabras, ondas sonoras — pueden tratarse usando el mismo formalismo que introducimos para fotones.

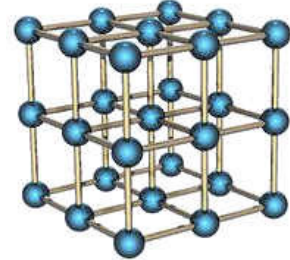


Figura 15:

3.3.1 El Modelo de Debye

La mecánica cuántica transforma a las ondas electromagnéticas en paquetes discretos de energía llamados fotones. De la misma forma, las ondas sonoras en los sólidos también vienen en paquetes discretos. Se conocen como *fonones*. Tomaremos nuevamente que la energía de un fonón es de la forma

$$E = \hbar\omega = \hbar kc_s \quad (3.12)$$

donde c_s es ahora la velocidad del sonido en lugar de la velocidad de la luz.

La densidad de estados para los fonones es la misma que la de los fotones (3.6) con dos excepciones: debemos reemplazar la velocidad de la luz c con la velocidad del sonido c_s ; y los fonones tienen tres estados de polarización en lugar de dos. Hay dos polarizaciones transversales (como en un fotón) pero también hay un modo longitudinal. La densidad de estados es por lo tanto

$$g(\omega)d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 d\omega$$

Hay una diferencia importante adicional entre fonones y fotones. Mientras que las ondas luminosas pueden tener frecuencias arbitrariamente altas, las ondas sonoras no. Esto se debe a que ondas de alta frecuencia tienen longitudes de onda pequeñas, $\lambda = 2\pi c_s/\omega$. Pero en el planteamiento del problema hay una longitud de onda mínima impuesta por el espacio entre los átomos. No es posible que una onda sonora se propague a través de un sólido con una longitud de onda más pequeña que el espacio atómico porque en medio de los átomos no hay nada para agitar.

Denotaremos la frecuencia máxima permitida para los fonones como ω_D . La longitud de onda mínima, λ_D , debería ser del orden del espaciado de la red atómica, que es $(V/N)^{1/3}$, por lo que esperamos que $\omega_D \sim (N/V)^{1/3}c_s$. Pero ¿cómo podemos calcular este coeficiente? Debido a Debye hay un argumento bastante ingenioso para determinar ω_D (tan ingenioso que logró que su letra inicial esté en la frecuencia y su nombre en el nombre de la sección). Comenzamos por contar el número de estados de fonones únicos,

$$\int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) = \frac{V\omega_D^3}{2\pi^2c_s^3}$$

La parte ingeniosa del argumento es identificar esto con el número de grados de libertad en el sólido. Esto no es inmediatamente obvio. El número de grados de libertad en una red de N átomos es $3N$ pues cada átomo puede moverse en tres direcciones. Pero el número de estados de fonones únicos es contar las vibraciones colectivas de todos los átomos juntos. ¿Por qué deberían de ser iguales?

Para ver realmente lo que está sucediendo, uno debería calcular los eigenestados de energía de la red correctamente y simplemente contar el número de modos de fonones únicos con vectores de onda dentro de primera zona de Brillouin (puedes aprender todo sobre las zonas de Brillouin en las notas de clase del curso de [Aplicaciones de la Mecánica Cuántica](#)). Pero para tener la intuición correcta, uno puede pensar de la siguiente manera: en general, el sólido tendrá muchos fonones dentro de él y cada uno de estos fonones puede estar en cualquiera de los estados únicos de fonones que contamos antes. Supongamos que hay tres fonones asentados en el mismo estado. Decimos que este estado está ocupado tres veces. En este lenguaje, cada uno de los estados anteriores puede ser ocupado un número arbitrario de veces, restringido únicamente por la energía disponible. Si uno quiere describir el estado total del sistema, necesita ver cuántos fonones hay en el primer estado, y cuántos hay en el segundo, y así sucesivamente. El número de estados de un fonón está entonces jugando el papel de los grados de libertad: es el número de cosas que puedes excitar.

El resultado neto de este argumento es igualar

$$3N = \frac{V\omega_D^3}{2\pi^2c_s^3} \Rightarrow \omega_D = \left(\frac{6\pi^2N}{V}\right)^{1/3} c_s$$

Vemos que ω_D se relaciona con el espaciado atómico $(V/N)^{1/3}$, como habíamos anticipado, pero ahora tenemos también el coeficiente. Sin embargo, en cierto sentido, el argumento de Debye es un “análisis de la respuesta”. Se construyó para asegurarse que tengamos el comportamiento correcto de la temperatura, como veremos abajo.

Para la frecuencia máxima ω_D podemos construir una escala de energía asociada, $\hbar\omega_D$, y una escala de temperatura,

$$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$

Esto se conoce como la temperatura de Debye. Provee una forma de caracterizar a todos los sólidos: es la temperatura a la cual el fonón de máxima energía se excita. La temperatura T_D puede ser desde 100 K para materiales muy suaves como el plomo, hasta 2000 K para materiales más duros como el diamante. La mayoría de los materiales tienen temperaturas de Debye al rededor de la temperatura ambiente ($\pm 100K$ o así).

Capacidad Calorífica de los Sólidos

Lo único que falta es juntar las piezas. Como los fotones, el número de fonones no se conserva. La función de partición para fonones con una frecuencia fija, ω , es la misma que para fotones (3.7),

$$Z_\omega = 1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

Sumando sobre todas las frecuencias, la función de partición total es entonces

$$\log Z_{\text{phonon}} = \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) \log Z_\omega$$

donde la función de partición Z_ω para un solo fonón de frecuencia ω es la misma que aquella de un fotón (3.7). La energía total en las ondas sonoras es por lo tanto

$$E = \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\hbar\omega g(\omega)}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Nuevamente consideramos $x = \beta\hbar\omega$ como la variable de integración para que el límite superior de la integral se convierta en $x_D = T_D/T$. Tenemos entonces

$$E = \frac{3V}{2\pi^2 (\hbar c_s)^3} (k_B T)^4 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1}$$

La integral es una función de T_D/T . No tiene expresión analítica. Sin embargo, podemos explorar ambos extremos. Primero, para $T \ll T_D$, podemos reemplazar el límite superior de la integral por infinito. Así recuperamos la misma integral para fotones, $I = \int_0^\infty dx x^3/(e^x - 1) = \pi^4/15$. En este caso de baja temperatura, la capacidad calorífica es proporcional a T^3 ,

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{2\pi^2 V k_B^4}{5\hbar^3 c_s^3} T^3 \quad (T \ll T_D) \quad (3.13)$$

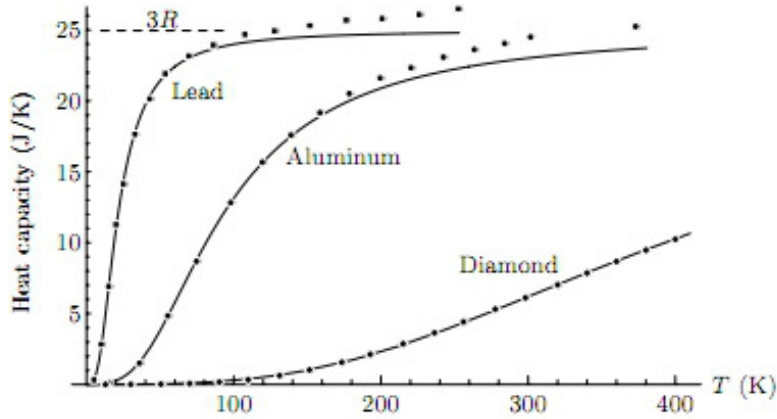


Figura 16: Datos experimentales para las capacidades caloríficas. La línea sólida es la predicción de Debye. (Fuente: D. Schroeder *An Introduction to Thermal Physics*)

Esta es comúnmente expresada en términos de la temperatura de Debye T_D ,

$$C_V = Nk_B \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad (3.14)$$

Por otra parte, a temperaturas $T \gg T_D$ solamente integramos sobre valores pequeños de x , lo que nos permite reformular el integrando con una expansión de Taylor,

$$\int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^{T_D/T} dx (x^2 + \dots) = \frac{1}{3} \left(\frac{T_D}{T} \right)^3 + \dots$$

Esto nos asegura que la energía crece linealmente junto con T y la capacidad calorífica tiende a un valor constante

$$C_V = \frac{Vk_B^4 T_D^3}{2\pi^2 \hbar^3 c_s^3} = 3Nk_B \quad (T \gg T_D) \quad (3.15)$$

Este comportamiento a altas temperaturas ha sido conocido experimentalmente desde el siglo XIX. Se le llama la *ley de Dulong-Petit*. El argumento de Debye para el valor de ω_D fue construido básicamente para reproducir el coeficiente $3N$ en la fórmula anterior. Esto se conocía tanto experimentalmente como de un modelo anterior de Einstein sobre vibraciones de un sólido (el lector habrá conocido el modelo de Einstein en la primera lista de problemas). Históricamente, el verdadero éxito del modelo de Debye fue la predicción correcta del comportamiento de la forma T^3 de C_V a bajas temperaturas.

En la mayoría de los materiales la capacidad calorífica es dominada por la contribución de los fonones. (En los metales hay una contribución adicional debida a la

conducción de los electrones que calcularemos en la Sección 3.6). La capacidad calorífica de tres materiales se muestra en la Figura 16, junto con las predicciones del modelo de Debye. Como se puede ver, ¡Funciona bastante bien! La desviación del valor teórico en altas temperaturas se debe a las diferencias entre C_V y C_p , la capacidad calorífica a presión constante.

¿Qué tiene de malo el modelo de Debye?

Como hemos visto, el modelo de Debye es notablemente preciso al capturar las capacidades caloríficas de los sólidos. Sin embargo, es solo una caricatura de la física real. El problema más evidente es nuestro punto de partida (3.12). La relación $E = \hbar\omega$ entre la energía y la frecuencia está bien; el error es la relación entre la frecuencia ω y el vector de onda (o momento) k , de la forma $\omega = kc_s$. Ecuaciones de este tipo, que relacionan la energía y el momento, se conocen como *relaciones de dispersión*. Resulta que la relación de dispersión para los fonones es un poco más complicada.

No es difícil calcular la relación de dispersión para los fonones. (De hecho, este cálculo se hace en el curso de [Aplicaciones de la Mecánica Cuántica](#)). Por simplicidad, trabajaremos una red periódica unidimensional de N átomos, como se muestra en la figura. La posición de equilibrio para cada átomo es $x_l = la$ e imponemos condiciones a la frontera periódicas al requerir que $x_{N+1} \equiv x_1$. Sea u_l la desviación del punto de equilibrio, $u_l = x_l - la$. Si aproximamos los enlaces que unen los átomos como osciladores armónicos, el hamiltoniano que gobierna las vibraciones es

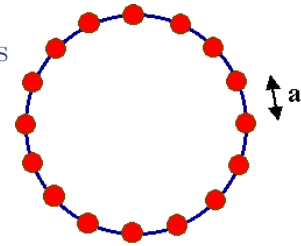


Figura 17:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i \dot{u}_i^2 + \frac{\alpha}{2} \sum_i (u_i - u_{i+1})^2$$

donde α es un parámetro que gobierna la fuerza de los enlaces entre los átomos. La ecuación de movimiento es

$$\ddot{u}_i = \frac{\alpha}{m} (2u_i - u_{i+1} - u_{i-1})$$

Esto se resuelve fácilmente por medio de la transformada discreta de Fourier. Hacemos el ansatz

$$u_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \tilde{u}_k e^{i(kla - \omega_k t)}$$

Insertando esto en la ecuación de movimiento obtenemos la relación de dispersión

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

Para obtener la función de partición de manera correcta en este modelo, tendríamos que revisar la densidad de estados utilizando la nueva relación de dispersión $E(k) = \hbar\omega_k$. Las integrales resultantes son complicadas. Sin embargo, a bajas temperaturas solo los modos de frecuencia más pequeños están excitados y, para ka pequeño, la función seno es aproximadamente lineal. Esto significa que regresamos a la relación de dispersión que utilizamos en el modelo de Debye, $\omega = kc_s$, con la velocidad del sonido dada por $c_s = a\sqrt{\alpha/m}$. Además, a temperaturas muy altas es sencillo verificar que este modelo da la ley de Dulong-Petit como se esperaba. Se desvía del modelo de Debye solo a temperaturas intermedias e, incluso aquí, esta desviación es despreciable.

3.4 El Gas Diatómico Revisado

Con un poco de experiencia cuántica bajo la manga, podemos ver nuevamente el gas diatómico que discutimos en la Sección 2.4. Recordemos que la predicción clásica para la capacidad calorífica — $C_V = \frac{7}{2}Nk_B$ — concuerda con los experimentos solamente en altas temperaturas. En su lugar, los datos sugieren que conforme la temperatura disminuye, los modos vibracionales y los modos rotacionales se congelan. Pero este es exactamente el tipo de comportamiento que esperaríamos para un sistema cuántico donde hay una energía mínima necesaria para excitar cada grado de libertad. En efecto, este “congelamiento” de los modos nos salvó de la catástrofe ultravioleta en el caso de la radiación de cuerpo negro y dio lugar a una capacidad calorífica reducida a temperaturas bajas para los fonones.

Comencemos con los modos rotacionales, descritos por el hamiltoniano (2.18). Tratando esto como un hamiltoniano cuántico, tiene niveles de energía

$$E = \frac{\hbar^2}{2I}j(j+1) \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

La degeneración de cada nivel es $2j + 1$. Entonces la función de partición rotacional para una sola molécula es

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)e^{-\beta\hbar^2j(j+1)/2I}$$

Cuando $T \gg \hbar^2/2Ik_B$, podemos aproximar la suma por medio de la integral para obtener

$$Z_{\text{rot}} \approx \int_0^{\infty} dx (2x+1)e^{-\beta\hbar^2x(x+1)/2I} = \frac{2I}{\beta\hbar^2}$$

lo cual concuerda con nuestro resultado de la función de partición clásica (2.19).

Por otra parte, para $T \ll \hbar^2/2Ik_B$ todos los estados excepto el de $j = 0$ se desacoplan y tenemos simplemente $Z_{\text{rot}} \approx 1$. A estas temperaturas, los modos rotacionales están congelados a temperaturas accesibles en experimentos, así que solo los modos traslacionales contribuyen a la capacidad calorífica.

Este análisis también explica porque no hay una contribución rotacional a la capacidad calorífica de un gas monoatómico. Uno podría intentar argumentar esto al decir que los átomos son partículas puntuales, por lo que no pueden rotar. Pero esto simplemente no es verdad. El argumento correcto es que el momento de inercia I de un átomo es muy pequeño y los modos rotacionales están congelados. Argumentos similares aplican a la rotación al rededor del eje de simetría de moléculas diatómicas.

Los modos vibracionales se describen por el oscilador armónico. Ya se ha calculado esta función de partición en la primera hoja de ejemplos (y, de hecho, también de manera implícita en los cálculos de fotones y fonones anteriores). Las energías son

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

y la función de partición es

$$Z_{\text{vib}} = \sum_n e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_n e^{-\beta\hbar\omega n} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2 \sinh(\beta\hbar\omega/2)}$$

En altas temperaturas tal que $\beta\hbar\omega \ll 1$, podemos aproximar la función de partición como $Z_{\text{vib}} \approx 1/\beta\hbar\omega$, lo cual, nuevamente, concuerda con el resultado clásico (2.20). A bajas temperaturas ($\beta\hbar\omega \gg 1$) la función de partición se vuelve $Z_{\text{vib}} \approx e^{-\beta\hbar\omega/2}$. Esta es una contribución de la energía en el punto-cero del oscilador armónico. Simplemente da la constante aditiva esperada a la energía por partícula,

$$E_{\text{vib}} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z_{\text{vib}} \approx \frac{\hbar\omega}{2}$$

y no contribuye a la capacidad calorífica. Una vez más, vemos como los efectos cuánticos explican el comportamiento observado de la capacidad calorífica del gas diatómico. El resultado final es una gráfica que se ve como aquella mostrada en la Figura 11.

3.5 Bosones

Para los dos últimos temas de esta sección, regresaremos nuevamente al gas ideal monoatómico simple. El tratamiento clásico que describimos en la Sección 2.2 tiene

limitaciones. Conforme la temperatura disminuye, la longitud de onda de De Broglie termal,

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$$

se hace más grande. Eventualmente se vuelve comparable con la separación entre las partículas, $(V/N)^{1/3}$. En este punto, los efectos cuánticos se vuelven importantes. Si las partículas no interactúan, realmente solo hay un efecto importante que debemos considerar: la estadística cuántica.

Recordemos que en mecánica cuántica las partículas son de dos clases: bosones y fermiones. La categoría en la que cae cada partícula se determina por su espín, cortesía del teorema de estadística de espín. Partículas con espín entero son bosones. Esto significa que cualquier función de onda debe de ser simétrica bajo el intercambio de dos partículas,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

Partículas con espín $\frac{1}{2}$ -entero son fermiones. Tienen una función de onda antisimétrica,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

A bajas temperaturas, el comportamiento de los bosones y los fermiones es muy diferente. Todas las partículas familiares fundamentales tales como el electrón, el protón y el neutrón son fermiones. Pero un átomo que contiene un número par de fermiones actúa como un bosón siempre y cuando no alcance energías lo suficientemente grandes para disociar las partículas constituyentes de su estado ligado. De manera similar, un átomo constituido por un número impar de electrones, protones y neutrones será un fermión. (De hecho, el protón y el neutrón en sí no son fundamentales: son fermiones porque tienen tres quarks constituyentes, cada uno de los cuales es un fermión. Si las leyes de la física fueran diferentes de modo que cuatro quarks formaran un estado ligado en lugar de tres, entonces ambos el protón y el neutrón serían bosones y, como veremos en las siguientes dos secciones, ¡los núcleos no existirían!).

Comenzaremos describiendo las propiedades de los bosones y luego pasaremos a una discusión sobre fermiones en la Sección 3.6.

3.5.1 Distribución de Bose-Einstein

Haremos un ligero cambio de notación a las secciones anteriores y llamaremos $|r\rangle$ a los estados cuánticos de una sola partícula del sistema. (Hemos utilizado $|r\rangle$ anteriormente,

pero n será ocupado por la mayoría de esta sección). Las energías para una partícula son E_r y asumiremos partículas que no interactúan. En ese caso, uno pensaría que para expresar el estado del sistema completo, se debe especificar el estado de la partícula 1, de la partícula 2, etc. Sin embargo, esto es demasiado información, ya que las partículas 1 y 2 son indistinguibles. Para especificar el estado del sistema completo, no es necesario ponerle nombre a cada partícula. En lugar de esto, será suficiente decir cuántas partículas están en el estado 1, cuántas en el estado 2, etc.

Expresaremos el número de partículas en el estado $|r\rangle$ como n_r . Si decidimos trabajar en el colectivo canónico, debemos calcular la función de partición,

$$Z = \sum_{\{n_r\}} e^{-\beta n_r E_r}$$

donde la suma es sobre todas las posibles maneras de dividir N partículas en estados $\{n_r\}$ cumpliendo con la restricción $\sum_r n_r = N$. Desafortunadamente, la necesidad de imponer esta restricción hace la suma más complicada. Esto significa que la colectividad canónica es un poco incómoda para trabajar con partículas indistinguibles. Resulta ser *mucho* más fácil operar en el colectivo macrocanónico, donde introducimos un potencial químico μ y permitimos fluctuaciones en el número total de partículas N .

La vida es más simple si pensamos en cada estado $|r\rangle$ individualmente. En la colectividad macrocanónica, algún estado puede tener un número arbitrario de partículas. La función de partición macrocanónica del estado es

$$\mathcal{Z}_r = \sum_{n_r} e^{-\beta n_r (E_r - \mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_r - \mu)}}$$

Nótese que hemos supuesto implícitamente que la suma anterior converge, lo cual es cierto solo si $(E_r - \mu) > 0$. Pero esto debe ser cierto para todos los estados E_r . Escogeremos nuestro estado base con energía $E_0 = 0$, tal que la función de partición macrocanónica para un gas de Bose tenga sentido solo si

$$\mu < 0 \tag{3.16}$$

Ahora usaremos el hecho de que la ocupación de un estado es independiente de otros estados. La función de partición macrocanónica completa es entonces

$$\mathcal{Z} = \prod_r \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_r - \mu)}}$$

Desde esto podemos calcular el número promedio de partículas

$$N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \mathcal{Z} = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(E_r - \mu)} - 1} \equiv \sum_r \langle n_r \rangle$$

donde $\langle n_r \rangle$ indica el número promedio de partículas en el estado $|r\rangle$,

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_r - \mu)} - 1} \quad (3.17)$$

Esta es la *distribución de Bose-Einstein*. En lo restante, nos interesaremos en el límite termodinámico donde las fluctuaciones al rededor del promedio son despreciables. Por esta razón, nos permitiremos ser un poco flojos con la notación y escribiremos el número promedio de partículas en $|r\rangle$ como n_r en vez de $\langle n_r \rangle$.

Recordemos las veces que hemos visto expresiones de la forma (3.17) en cálculos de fotones y fonones — revise, por ejemplo, la ecuación (3.7). Esto no es una coincidencia: ambos fotones y fonones son bosones, y el origen de este término en ambos cálculos es el mismo: surge al sumar sobre el número de partículas en un mismo estado en lugar de sumar sobre los estados para una misma partícula. Como mencionamos en la sección sobre radiación de cuerpo negro, no es totalmente correcto pensar sobre los fotones o fonones en el colectivo macrocanónico ya que sus números de partículas no se conservan. No obstante, las ecuaciones son formalmente equivalentes si fijamos $\mu = 0$.

En lo que sigue, nos ahorraremos un poco de tinta introduciendo la *fugacidad*

$$z = e^{\beta\mu} \quad (3.18)$$

Debido a que $\mu < 0$, tenemos $0 < z < 1$.

Gas de Bose Ideal

Analicemos nuevamente un gas de partículas no relativistas, ahora desde la perspectiva de la mecánica cuántica. La energía es

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Como explicamos en la Sección 3.1, podemos reemplazar la suma discreta sobre momento por una integral con respecto a las energías siempre y cuando tomemos en cuenta la densidad de estados. Esto fue calculado en (3.2), lo que reproduce el resultado:

$$g(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (3.19)$$

Desde esto, junto con la distribución de Bose-Einstein, podemos fácilmente calcular el número total de partículas en el gas,

$$N = \int dE \frac{g(E)}{z^{-1}e^{\beta E} - 1} , \quad (3.20)$$

Hay un punto evidente, pero importante, que debemos entender sobre esta ecuación. Si resolvemos la integral (y lo haremos próximamente) tendremos una expresión para el número de partículas en términos del potencial químico y la temperatura: $N = N(\mu, T)$. Eso significa que si mantenemos el potencial químico fijo y variamos la temperatura, entonces N va a cambiar. Sin embargo, en la mayoría de las situaciones experimentales, N es fijo y trabajamos en el colectivo macrocanónico porque es matemáticamente más sencillo. Pero nada es gratis. El precio a pagar es que tenemos que invertir la ecuación (3.20) para expresarla de la forma $\mu = \mu(N, T)$. Después, al cambiar T , manteniendo N fijo, μ va a cambiar también. Anteriormente hemos visto un ejemplo de esto en el gas ideal cuando el potencial químico se da por (2.14).

La energía promedio del gas de Bose es

$$E = \int dE \frac{Eg(E)}{z^{-1}e^{\beta E} - 1} , \quad (3.21)$$

Finalmente, podemos calcular la presión. En la colectividad macrocanónica esto es

$$pV = \frac{1}{\beta} \log \mathcal{Z} = -\frac{1}{\beta} \int dE g(E) \log (1 - ze^{-\beta E})$$

Podemos manipular esta última expresión haciendo integración por partes. Debido a que $g(E) \sim E^{1/2}$, esto resulta

$$pV = \frac{2}{3} \int dE \frac{Eg(E)}{z^{-1}e^{\beta E} - 1} = \frac{2}{3} E \quad (3.22)$$

Esta es implícitamente la ecuación de estado. Sin embargo, todavía tenemos un poco de trabajo que hacer. La ecuación (3.21) nos da la energía como función de μ y T . Para cuando reescribamos (3.20), nos dará μ como función de N y T . Substituir ambas en (3.22) nos dará la ecuación de estado. Simplemente tenemos que resolver las integrales...

3.5.2 Un Gas Cuántico a Altas Temperaturas es (casi) Clásico

Desafortunadamente, las integrales (3.20) y (3.21) se ven bastante feroces. En breve, comenzaremos a entender algunas de sus propiedades, pero primero veamos un límite particularmente simple. Expandiremos las integrales (3.20), (3.21) y (3.22) en el límite

$z = e^{\beta\mu} \ll 1$. Pronto encontraremos el significado de esta expansión (aunque hay una pista en el título de esta sección). Veamos a la densidad de partículas (3.20),

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \frac{E^{1/2}}{z^{-1}e^{\beta E} - 1} \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \frac{ze^{-\beta E} E^{1/2}}{1 - ze^{-\beta E}} \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{z}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty dx \sqrt{x} e^{-x} (1 + ze^{-x} + \dots) \end{aligned}$$

donde hemos hecho la simple sustitución $x = \beta E$. Las integrales son todas de tipo Gaussianas y pueden ser evaluadas fácilmente al hacer otra sustitución de la forma $x = u^2$. La respuesta final se puede expresar convenientemente en términos de la longitud de onda termal λ ,

$$\frac{N}{V} = \frac{z}{\lambda^3} \left(1 + \frac{z}{2\sqrt{2}} + \dots \right) \quad (3.23)$$

Ahora que tenemos las respuesta, podemos preguntarnos qué hemos hecho realmente. ¿Qué clase de expansión es $z \ll 1$? De la expresión de arriba, vemos que la expansión es consistente únicamente si $\lambda^3 N/V \ll 1$, lo que quiere decir que la longitud de onda termal es mucho menor que el espacio entre las partículas. Pero esto es verdad a altas temperaturas, donde la expansión es $z \ll 1$.

A primera vista, es sorprendente que $z = e^{\beta\mu} \ll 1$ corresponda a altas temperaturas. Cuando $T \rightarrow \infty$, $\beta \rightarrow 0$ de manera que parece que $z \rightarrow 1$. Pero esto es demasiado ingenuo. Si mantenemos el número de partículas N fijo en (3.20) entonces μ debe variar conforme cambiamos la temperatura, y resulta que $\mu \rightarrow -\infty$ más rápido de lo que $\beta \rightarrow 0$. Para ver esto, notemos que necesitamos que z/λ^3 sea constante, de modo que $z \sim T^{-3/2}$.

Ecuación de Estado de un Gase de Bose a Altas Temperaturas

Ahora queremos calcular la ecuación de estado. Sabemos de (3.22) que $pV = \frac{2}{3}E$. Así que necesitamos calcular E usando la misma expansión $z \ll 1$ como antes. De (3.21),

la densidad de energía es

$$\begin{aligned}
\frac{E}{V} &= \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \frac{E^{3/2}}{z^{-1}e^{\beta E} - 1} \\
&= \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{z}{\beta^{5/2}} \int_0^\infty dx x^{3/2} e^{-x} (1 + ze^{-x} + \dots) \\
&= \frac{3z}{2\lambda^3\beta} \left(1 + \frac{z}{4\sqrt{2}} + \dots \right)
\end{aligned} \tag{3.24}$$

La siguiente parte es un poco complicada. Queremos eliminar z de la expresión anterior a favor de N/V . Para hacer esto invertimos (3.23), recordando que estamos trabajando en el límite $z \ll 1$ y $\lambda^3 N/V \ll 1$. Esto da

$$z = \frac{\lambda^3 N}{V} \left(1 - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\lambda^3 N}{V} + \dots \right)$$

lo cual sustituimos en (3.24) para obtener

$$E = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} \left(1 - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\lambda^3 N}{V} + \dots \right) \left(1 + \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{\lambda^3 N}{V} + \dots \right)$$

y finalmente sustituimos esto en $pV = \frac{2}{3}E$ para obtener la ecuación de estado de un gas de Bose ideal a altas temperaturas,

$$pV = Nk_B T \left(1 - \frac{\lambda^3 N}{4\sqrt{2}V} + \dots \right) \tag{3.25}$$

lo cual reproduce el gas ideal clásico, junto con un término que podemos identificar como el segundo coeficiente virial en la expansión (2.21). Sin embargo, esta corrección a la presión no ha surgido de ninguna interacción entre los átomos: es únicamente debido a la estadística cuántica. Nótese que el efecto de la estadística bosónica en el gas a altas temperatura es reducir la presión.

3.5.3 Condensado de Bose-Einstein

Ahora veremos la pregunta más interesante: ¿Qué le sucede a un gas de Bose a bajas temperaturas? Recordemos que para que la función de partición macrocanónica converja necesitamos $\mu < 0$ de modo que $z = e^{\beta\mu} \in (0, 1)$. Debido a que el límite a altas temperaturas es $z \rightarrow 0$, anticipamos que los efectos cuánticos a bajas temperaturas se producen a como $z \rightarrow 1$.

Recordemos que el número de densidad es dado por (3.20), por lo que lo escribimos como

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{z^{-1}e^x - 1} \equiv \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \quad (3.26)$$

donde la función $g_{3/2}(z)$ es una clase de funciones que aparecen en la historia de los gases de Bose,

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x - 1} \quad (3.27)$$

Estas funciones también se conocen como polilogaritmos y en ocasiones se denotan como $Li_n(z) = g_n(z)$. La función $g_{3/2}$ es relevante para el número de partículas y la función $g_{5/2}$ aparece en el cálculo de la energía en (3.21). Para futuras referencias, la función gamma tiene un valor $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$. (No se debe confundir estas funciones $g_n(z)$ con la densidad de estados $g(E)$. No están relacionadas; simplemente tienen un nombre similar).

En la Sección 3.5.2 estudiamos (3.26) en el límite $T \rightarrow \infty$. Vimos que $\lambda \rightarrow 0$ pero la función $g_{3/2}(z) \rightarrow 0$ de la manera justa para compensar y mantener N/V fijo, lo que ahora pasa en el otro límite, $T \rightarrow 0$ y $\lambda \rightarrow \infty$. Uno podría albergar la esperanza de que $g_{3/2}(z) \rightarrow \infty$ y nuevamente todo encuentre buen balance con N/V permaneciendo constante. Mostraremos ahora que esto no puede pasar.

Un par de manipulaciones revela que la integral (3.27) se puede expresar en términos de una suma,

$$\begin{aligned} g_n(z) &= \frac{1}{\Gamma(n)} \int dx \frac{zx^{n-1}e^{-x}}{1 - ze^{-x}} \\ &= \frac{1}{\Gamma(n)} z \int dx x^{n-1}e^{-x} \sum_{m=0}^{\infty} z^m e^{-mx} \\ &= \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{m=1}^{\infty} z^m \int dx x^{n-1}e^{-mx} \\ &= \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{z^m}{m^n} \int du u^{n-1}e^{-u} \end{aligned}$$

Pero la integral que aparece en la última línea anterior no es más que la definición de la función $\Gamma(n)$. Esto quiere decir que podemos escribir

$$g_n(z) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{z^m}{m^n} \quad (3.28)$$

Vemos ahora que $g_n(z)$ es una función de z monotónicamente creciente. Además, en $z = 1$, es igual a la función zeta de Riemann,

$$g_n(1) = \zeta(n)$$

Para nuestro problema particular será útil saber que $\zeta(3/2) \approx 2.612$.

Volvamos ahora a nuestra historia. Conforme disminuye T en (3.26), manteniendo N/V constante, z y por lo tanto $g_{3/2}(z)$ deben ambos incrementar. Pero z no puede tomar valores más altos que 1. Cuando alcanzamos $z = 1$, denotemos la temperatura como $T = T_c$. Podemos determinar T_c al hacer $z = 1$ en la ecuación (3.26),

$$T_c = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{k_B m} \right) \left(\frac{1}{\zeta(3/2)} \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (3.29)$$

¿Qué sucede si intentamos disminuir la temperatura por debajo de T_c ? Tomada al pie de la letra, la ecuación (3.26) nos dice que el número de partículas debería disminuir. ¡Pero esta es una conclusión tonta! Nos dice que podemos desaparecer partículas al enfriarlas. ¿A dónde fueron? Puede que estemos trabajando en la colectividad macrocanónica, pero en el límite termodinámico esperaríamos que $\Delta N \sim 1/\sqrt{N}$, lo cual es demasiado pequeño para explicar nuestras partículas faltantes. ¿Dónde las hemos puesto equivocadamente? Parece que hemos cometido un error en el cálculo.

De hecho, sí cometimos un error en el cálculo. Sucedió justo al comienzo. Recordemos que antes en la Sección 3.1 reemplazamos la suma sobre los estados con una integral sobre las energías,

$$\sum_{\vec{k}} \approx \frac{V(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} \int dE E^{1/2}$$

Debido al peso \sqrt{E} en el integrando, el estado base con $E = 0$ no contribuye a la integral. Podemos usar la distribución de Bose-Einstein (3.17) para calcular el número de estados que esperaríamos estén perdidos porque se encuentran en este estado base con $E = 0$.

$$n_0 = \frac{1}{z^{-1} - 1} \quad (3.30)$$

Para la mayoría de los valores de $z \in (0, 1)$, hay solo un puñado de partículas que se encuentran en este estado más bajo y no importa si los perdemos. Pero conforme z se acerca *mucho* a 1 (queriendo decir que $z \approx 1 - 1/N$) tenemos entonces un número macroscópico de partículas ocupando el estado base.

Es una simple cuestión de rehacer nuestro cálculo tomando en cuenta las partículas en el estado base. La ecuación (3.26) se reemplaza por

$$N = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{z}{1-z}$$

Ahora no hay problema al mantener N fijo conforme tomamos z cercano a 1 porque el término adicional diverge. Esto significa que si tenemos un número finito N , entonces conforme disminuimos T , nunca podríamos llegar a $z = 1$. En su lugar, z debe asentarse al rededor de $z \approx 1 - 1/N$ conforme $T \rightarrow 0$.

Para $T < T_c$, el número de partículas asentadas en el estado base es $\mathcal{O}(N)$. Un poco de álgebra básica nos permite determinar que la fracción de partículas en el estado base es

$$\frac{n_0}{N} = 1 - \frac{V}{N\lambda^3} \zeta(3/2) = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad (3.31)$$

A temperaturas $T < T_c$, un número macroscópico de átomos descartan sus identidades individuales y se mezclan en un colectivo, un solo estado cuántico tan grande que se puede ver a simple vista. Esto se conoce como el *condensado de Bose-Einstein*. Proporciona un campo de juego exquisitamente preciso en donde se pueden probar muchos fenómenos cuánticos.

Condensados de Bose-Einstein en el Laboratorio

En 1995, se crearon en el laboratorio condensados de Bose-Einstein (BEC, por sus siglas en inglés) de átomos con interacciones débiles, unos 70 años después de sus predicciones. Estos primeros BECs fueron formados de Rubidio, Sodio o Litio, y se conformaban por entre $N \sim 10^4$ y 10^7 átomos. Las temperaturas de transición

necesarias para crear estos condensados son extraordinariamente pequeñas, alrededor de $T_c \sim 10^{-7}K$. La Figura 19 muestra las gráficas icónicas que revelaron la existencia del condensado. Para crear estas gráficas, los átomos son almacenados en una trampa magnética que después se apaga, y una fotografía se toma de la nube de átomos después de un corto tiempo t cuando los átomos viajaron una distancia $\hbar kt/m$. Las manchas grises que parecen OVNI's son las fotografías originales. La distribución de momento de la nube se infiere desde la dispersión de los átomos y es esto lo que se muestra en la Figura 19. El máximo que parece en las últimas dos gráficas revela que una cantidad substancial de átomos se encontraba efectivamente en el estado base de momento.

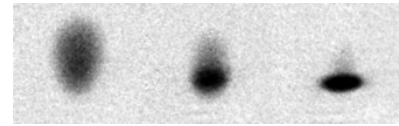


Figura 18: OVNI = BEC

(Este no es un estado tal que $k = 0$ debido a la trampa magnética finita y la relación de incertidumbre de Heisenberg). Los científicos que descubrieron los BECs, Eric Cornell y Carl Wieman de Boulder y Wolfgang Ketterle de MIT, recibieron el premio Nobel de la física en 2001.

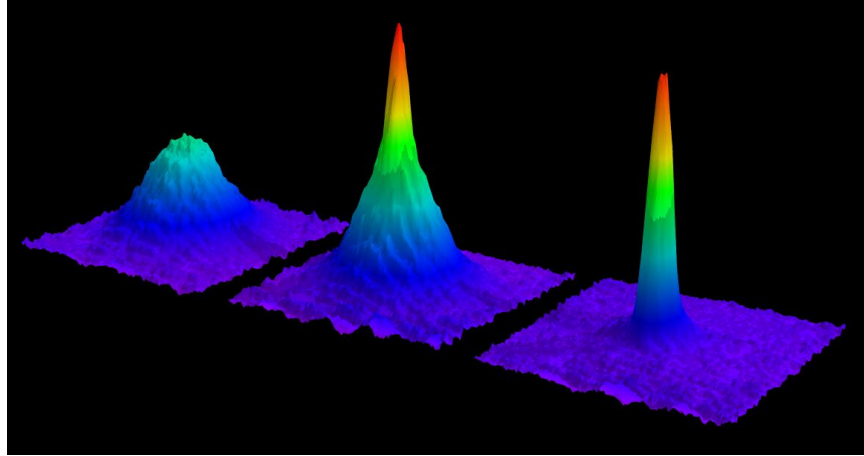


Figura 19: La distribución de velocidades de átomos de Rubidio, tomada por el Laboratorio Ketterle en MIT. La figura en la izquierda muestra $T > T_c$, justo antes de que se formara el condensado. Las figuras del medio y de la derecha ambas revelan la existencia del condensado.

Ecuación de Estado para un Gas de Bose a Bajas Temperaturas

La presión de un gas ideal de Bose fue calculada en (3.22). Podemos expresar esto en términos de nuestras nuevas funciones favoritas (3.27) como

$$p = \frac{2E}{3V} = \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \quad (3.32)$$

Técnicamente también hay una contribución del estado base, pero esta es $\log(1-z)/V$, que es un factor de N menor que el término de arriba y por lo tanto puede ignorarse. A bajas temperaturas, $T < T_c$, tenemos que $z \approx 1$ y

$$p = \frac{k_B T}{\lambda^3} \zeta(5/2)$$

Entonces, a bajas temperaturas, la ecuación de estado para un gas ideal de Bose es muy diferente del comportamiento clásico del gas a altas temperaturas. La presión crece como $p \sim T^{5/2}$ (recordemos que hay un factor de $T^{3/2}$ escondido en λ). Lo que es aún más sorprendente es que la presión es independiente de la densidad de partículas N/V .

3.5.4 Capacidad Calorífica: Un Primer Vistazo a las Transiciones de Fase

Intentemos comprender a detalle lo que sucede cuando sobrepasamos la temperatura crítica T_c . Nos concentraremos en el comportamiento de la capacidad calorífica en cada lado de la temperatura crítica.

Hemos visto en (3.32) que podemos expresar la energía en términos de la función $g_{5/2}(z)$,

$$\frac{E}{V} = \frac{3 k_B T}{2 \lambda^3} g_{5/2}(z)$$

de modo que la capacidad calorífica es

$$\frac{C_V}{V} = \frac{1}{V} \frac{dE}{dT} = \frac{15 k_B}{4 \lambda^3} g_{5/2}(z) + \frac{3 k_B T}{2 \lambda^3} \frac{dg_{5/2}}{dz} \frac{dz}{dT} \quad (3.33)$$

El primer término da una contribución para ambos casos, $T < T_c$ y $T > T_c$. Sin embargo, el segundo término incluye un factor de dz/dT y z es una función de la temperatura muy peculiar: para $T > T_c$, es considerablemente suave, decayendo en $T = T_c$. Sin embargo, conforme $T \rightarrow T_c$, la fugacidad se nivela acercándose rápidamente al valor $z \approx 1 - 1/N$. El resultado neto de esto es que el segundo término solo contribuye cuando $T > T_c$. Nuestra meta aquí es entender como esta contribución se comporta conforme nos acercamos a la temperatura crítica.

Comencemos con la parte sencilla. Por debajo de la temperatura crítica, $T < T_c$, solo el primer término en (3.33) contribuye y podemos poner $z = 1$. Esto da la capacidad calorífica,

$$C_V = \frac{15 V k_B}{4 \lambda^3} \zeta(5/2) \sim T^{3/2} \quad (3.34)$$

Ahora vemos el caso $T > T_c$. Aquí tenemos $z < 1$, así que $g_{5/2}(z) < g_{5/2}(1)$. También tenemos que $dz/dT < 0$. Esto quiere decir que la capacidad calorífica disminuye para $T > T_c$. Pero sabemos que para $T < T_c$, $C_V \sim T^{3/2}$, así que la capacidad calorífica debe de tener un máximo en $T = T_c$. Nuestra meta en esta sección es entender un poco mejor cómo se ve la función C_V en esta región.

Para calcular el segundo término en (3.33) necesitamos entender ambos $g'_{5/2}$ y como z cambia con T conforme nos acercamos a T_c desde arriba. El primer cálculo es fácil si usamos nuestra expresión (3.28),

$$g_n(z) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{z^m}{m^n} \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dz} g_n(z) = \frac{1}{z} g_{n-1}(z) \quad (3.35)$$

Conforme $T \rightarrow T_c$ desde arriba, $dg_{3/2}/dT \rightarrow \zeta(3/2)$, una constante. Todas las sutilezas yacen en el término restante, dz/dT . Después de todo, esta es la cantidad que efectivamente se desvanece para $T < T_c$. ¿Qué hace en $T > T_c$? Para entender esto es un poco más complicado. Comenzamos con nuestra expresión (3.26),

$$g_{3/2}(z) = \frac{N\lambda^3}{V} \quad T > T_c \quad (3.36)$$

y preguntaremos lo que le sucede a la función $g_{3/2}(z)$ conforme $z \rightarrow 1$, manteniendo N constante. Sabemos que exactamente en $z = 1$, $g_{3/2}(1) = \zeta(3/2)$. Pero, ¿cómo se aproxima a este valor? Para responder esto, es de hecho más sencillo analizar la derivada $dg_{3/2}/dz = g_{1/2}/z$, donde

$$g_{1/2}(z) = \frac{1}{\Gamma(1/2)} \int_0^\infty dx \frac{x^{-1/2}}{z^{-1}e^x - 1}$$

La razón para hacer esto es que $g_{1/2}$ diverge conforme $z \rightarrow 1$ y es generalmente más fácil aislar las partes divergentes de una función que un fragmento finito. En efecto, podemos hacer esto de manera directa para $g_{1/2}$ al observar la integral cercana a $x = 0$, podemos escribir

$$\begin{aligned} g_{1/2}(z) &= \frac{1}{\Gamma(1/2)} \int_0^\epsilon dx \frac{x^{-1/2}}{z^{-1}(1+x) - 1} + \text{finito} \\ &= \frac{z}{\Gamma(1/2)} \int_0^\epsilon dx \frac{x^{-1/2}}{(1-z) + x} + \dots \\ &= \frac{2z}{\sqrt{1-z}} \frac{1}{\Gamma(1/2)} \int_0^\epsilon du \frac{1}{1+u^2} + \dots \end{aligned}$$

donde, en la última línea, hicimos una sustitución $u = \sqrt{x/(1-z)}$. Así aprendemos que conforme $z \rightarrow 1$, $g_{1/2}(z) \rightarrow z(1-z)^{-1/2}$. Pero esta es suficiente información para decirnos como $g_{3/2}$ se aproxima a su valor en $z = 1$: debe ser que

$$g_{3/2}(z) \approx \zeta(3/2) + A(1-z)^{1/2} + \dots$$

para alguna constante A . Insertando esto en nuestra ecuación (3.36) y reordenando, encontramos que conforme $T \rightarrow T_c$ desde arriba,

$$\begin{aligned} z &\approx 1 - \frac{1}{A^2} \left(\zeta(3/2) - \frac{N\lambda^3}{V} \right)^2 \\ &= 1 - \frac{\zeta(3/2)^2}{A^2} \left(\left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} - 1 \right)^2 \\ &\approx 1 - B \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^2 \end{aligned}$$

donde, en la segunda línea, hemos usado la expresión para la temperatura crítica (3.29). B es alguna constante que podríamos encontrar con un poco más de esfuerzo, pero no será importante para nuestra historia. De la expresión anterior, ahora podemos determinar dz/dT conforme $T \rightarrow T_c$. Vemos que se desvanece linealmente en $T = T_c$.

Poniendo todo esto junto, podemos determinar la expresión para la capacidad calorífica (3.33) cuando $T > T_c$. No estamos interesados en los coeficientes, así que empaquetaremos un montón de números de orden 1 en una constante b y el resultado final es

$$C_V = \frac{15Vk_B}{4\lambda^3} g_{5/2}(z) - b \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)$$

El primer término arriba pasa suavemente sobre la expresión (3.34) para C_V cuando $T < T_c$. Pero el segundo término solo está presente para $T > T_c$. Notemos que se va a cero conforme $T \rightarrow T_c$, lo cual nos garantiza que la capacidad calorífica es continua en este punto. Pero la derivada *no es* continua. Un esbozo de la capacidad calorífica se muestra en la figura.

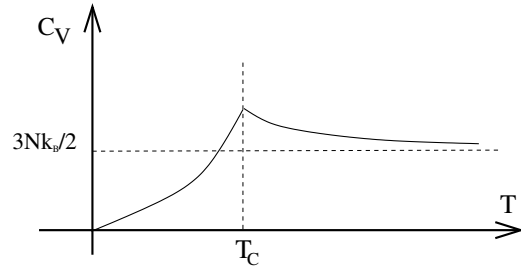


Figura 20: Capacidad calorífica de un BEC

En física las funciones son usualmente bonitas y suaves. ¿Cómo terminamos con una discontinuidad en la derivada? De hecho, si trabajamos con N finita, todo es estrictamente hablando, bonito y suave. Hay una contribución similar a dz/dT incluso en $T < T_c$. Podemos verlo simplemente observando nuevamente las expresiones (3.30) y (3.31), lo cual nos dice

$$z = \left(1 + \frac{1}{n_0} \right)^{-1} = \left(1 + \frac{1}{N} \frac{1}{1 - (T/T_c)^{3/2}} \right)^{-1} \quad (T < T_c)$$

La diferencia es que mientras dz/dT es de orden uno por arriba de T_c , resulta ser de orden $1/N$ por debajo de T_c . En el límite termodinámico, $N \rightarrow \infty$, esto resulta en la discontinuidad que vimos arriba. Esto es una lección general: las transiciones de fase con sus discontinuidades asociadas solo pueden surgir en sistemas estrictamente infinitos. No hay transiciones de fase en sistemas finitos.

Superfluido de Helio-4

Una discontinuidad similar pero mucho más pronunciada se ve en el Helio-4 cuando se vuelve un superfluido, una transición que ocurre en 2.17 K. El átomo contiene dos protones, dos neutrones y dos electrones y es por lo tanto un bosón. (En contraste, el Helio-3 contiene solo un neutrón y es un fermión). Los datos experimentales para la capacidad calorífica del Helio-4 se muestran a la derecha. Las gráficas sucesivas tienen un acercamiento en la escala en la transición de fase: las escales son (de izquierda a derecha) Kelvin, miliKelvin y microKelvin. La discontinuidad es a veces llamada la transición *lambda* debido a la forma de la gráfica.

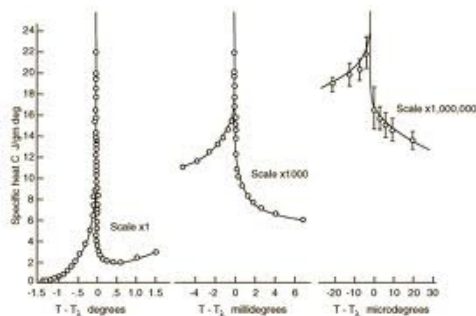


Figura 21: ${}^4\text{He}$.

Hay una conexión cercana entre el condensado de Bose-Einstein descrito anteriormente y los superfluidos: estrictamente hablando, un condensado de Bose-Einstein que no interactúa no es un superfluido, pero la superfluidez es una consecuencia de interacciones repulsivas arbitrariamente débiles entre los átomos. Sin embargo, en He-4, las interacciones entre los átomos son fuertes y el sistema no puede ser descrito utilizando las técnicas simples que se desarrollaron arriba.

Algo muy similar a la condensación de Bose también ocurre en la superconductividad y superfluidez del Helio-3. Ahora los personajes principales son los fermiones en lugar de los bosones (electrones en el caso de superconductividad). Como veremos en la siguiente sección, los fermiones no se pueden condensar. Pero pueden formar estados acotados debido a sus interacciones y estos, ahora bosones efectivos, pueden sufrir una condensación.

3.6 Fermiones

Para nuestro último tema, hablaremos sobre los gases de fermiones. Nuestro análisis se concentrará solamente en fermiones sin interacciones. Aún así este modelo proporciona una aproximación sorprendentemente buena para un amplio rango de sistemas, incluyendo electrones en metales a bajas temperaturas, Helio-3 líquido, enanas blancas y estrellas de neutrones.

Los fermiones son partículas con espín $\frac{1}{2}$ -entero. Por el teorema de la estadística del espín, se requiere que la función de onda del sistema adquiera un signo menos bajo el

intercambio de cualquier partícula,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

Como un corolario, la función de onda desaparece si se intenta colocar dos fermiones idénticos en el mismo lugar. Esta es una reflexión del *principio de exclusión de Pauli*, que mantiene que los fermiones no pueden existir en el mismo estado. Veremos que la física de un gas de fermiones a bajas energías es completamente dominada por el principio de exclusión.

Trabajaremos nuevamente en el colectivo macrocanónico. La función de partición macrocanónica para un estado $|r\rangle$ es muy sencilla: el estado puede estar o no estar ocupado. No hay ninguna otra opción.

$$\mathcal{Z}_r = \sum_{n=0,1} e^{-\beta n(E_r - \mu)} = 1 + e^{-\beta(E_r - \mu)}$$

Entonces, la función de partición macrocanónica para todos los estados es $\mathcal{Z} = \prod_r \mathcal{Z}_r$, de donde podemos calcular el número promedio de partículas en el sistema

$$N = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(E_r - \mu)} + 1} \equiv \sum_r n_r$$

donde el número promedio de partículas en el estado $|r\rangle$ es

$$n_r = \frac{1}{e^{\beta(E_r - \mu)} + 1} \quad (3.37)$$

Esta es la *distribución de Fermi-Dirac*. Difiere con la distribución de Bose-Einstein por un signo en el denominador. Sin embargo, nótese que no hay problemas de convergencia al definir la función de partición. Correspondientemente, el potencial químico μ para fermiones puede ser tanto positivo como negativo.

3.6.1 Gas de Fermi Ideal

Nos concentraremos de nuevo en partículas no relativistas, sin interacciones y con $E = \hbar^2 k^2 / 2m$. Dado que los fermiones necesariamente tienen espín $\frac{1}{2}$ -entero, s , siempre hay un factor de degeneración al contar los números de estados. Este se da por

$$g_s = 2s + 1$$

Por ejemplo, los electrones tienen espín $\frac{1}{2}$ y por lo tanto tienen una degeneración de $g_s = 2$, la cual precisamente corresponde a los estados de “espín arriba” y “espín abajo”.

Vimos factores de degeneración similares al calcular la densidad de estados para fotones (los cuales tienen dos polarizaciones) y fonones (los cuales tienen tres). Para fermiones no relativistas, la densidad de estados es

$$g(E) = \frac{g_s V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

Nuevamente usaremos la notación para fugacidad, $z = e^{\beta\mu}$. El número de partículas es

$$N = \int dE \frac{g(E)}{z^{-1}e^{\beta E} + 1} \quad (3.38)$$

La energía promedio es

$$E = \int dE \frac{Eg(E)}{z^{-1}e^{\beta E} + 1}$$

Y la presión es

$$pV = \frac{1}{\beta} \int dE g(E) \log(1 + ze^{-\beta E}) = \frac{2}{3} E \quad (3.39)$$

A altas temperaturas, es fácil repetir los pasos de la Sección 3.5.2. (Esta es una de las preguntas en la hoja de problemas). Solamente unos cuantos signos cambian en el procedimiento y se encuentra nuevamente que para $z \ll 1$, nuestra ecuación de estado se reduce a la de un gas clásico,

$$pV = Nk_B T \left(1 + \frac{\lambda^3 N}{4\sqrt{2}g_s V} + \dots \right) \quad (3.40)$$

Nótese que el signo negativo se filtra hasta la respuesta final: la primera corrección cuántica a un gas de Fermi le incrementa la presión.

3.6.2 Gas Degenerado de Fermi y la Superficie de Fermi

En el límite extremo $T \rightarrow 0$, la distribución de Fermi-Dirac se vuelve muy simple: un estado está o lleno o vacío,

$$\frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \longrightarrow \begin{cases} 1 & \text{para } E < \mu \\ 0 & \text{para } E > \mu \end{cases}$$

Es fácil saber lo que está sucediendo. Cada fermión que hemos agregado al sistema se acomoda en el estado de menor energía disponible. Estos se van llenando hasta que nos

quedamos sin partículas. La energía del último estado lleno se llama *energía de Fermi* y se denota como E_F . Matemáticamente, es el valor del potencial químico en $T = 0$,

$$\mu(T = 0) = E_F \quad (3.41)$$

El llenar los estados de energía con fermiones es como aventar bolas a una caja, con una excepción: los estados energéticos de las partículas libres no se localizan en el espacio de posiciones; se localizan en el espacio de momentos. Esto significa que los fermiones sucesivos se van acomodando en estados con cada vez más momento. De esta manera, los fermiones llenan una bola en el espacio de momentos. Al momento del último fermión se le llama *momento de Fermi* y se relaciona con la energía de Fermi en la forma usual: $\hbar k_F = (2mE_F)^{1/2}$. Todo estado con vector de onda $|\vec{k}| \leq k_F$ están llenos y se dice que forman el *mar de Fermi* o *esfera de Fermi*. Aquellos estados con $|\vec{k}| = k_F$ existen en el borde del mar de Fermi, se dice que forman la *superficie de Fermi*. El concepto de una superficie de Fermi es muy importante en aplicaciones para la física de la materia condensada.

Podemos llegar a una expresión para la energía de Fermi en términos del número de partículas N en un sistema. Para esto, debemos admitir que hemos abusado ligeramente de la notación al escribir (3.41). En la colectividad macrocanónica, T y μ son variables independientes: ¡no son funciones una de la otra! Lo que esa ecuación realmente significa es que si queremos mantener fijo el número promedio de partículas N en el sistema (lo cual efectivamente queremos), entonces a como variemos T , debemos variar μ para compensar. Debido a esto, una manera un poco más clara para definir la energía de Fermi es escribiéndola directamente en términos del número de partículas

$$N = \int_0^{E_F} dE g(E) = \frac{g_s V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2} \quad (3.42)$$

O, invirtiendo términos,

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 N}{g_s V} \right)^{2/3} \quad (3.43)$$

La energía de Fermi define la escala energética para el sistema. Hay una escala de temperatura equivalente, $T_F = E_F/k_B$. La expansión en altas temperaturas que resultó en la ecuación de estado (3.40) es válida a temperaturas $T > T_F$. Por otra parte, a las temperaturas $T < T_F$ se les considera “bajas” temperaturas para sistemas de fermiones. Normalmente, estas bajas temperaturas no tienen por qué ser tan bajas: para electrones en un metal, $T_F \sim 10^4 K$; para electrones en una enana blanca, $T_F > 10^7 K$.

Mientras que E_F es la energía ocupada por el último estado, la energía promedio del sistema puede ser calculada fácilmente. Es

$$E = \int_0^{E_F} dE E g(E) = \frac{3}{5} N E_F \quad (3.44)$$

De manera similar, la presión del gas degenerado de Fermi puede calcularse utilizando (3.39),

$$pV = \frac{2}{5} N E_F \quad (3.45)$$

Incluso a temperatura cero, el gas tiene presión distinta de cero, a la que se le conoce

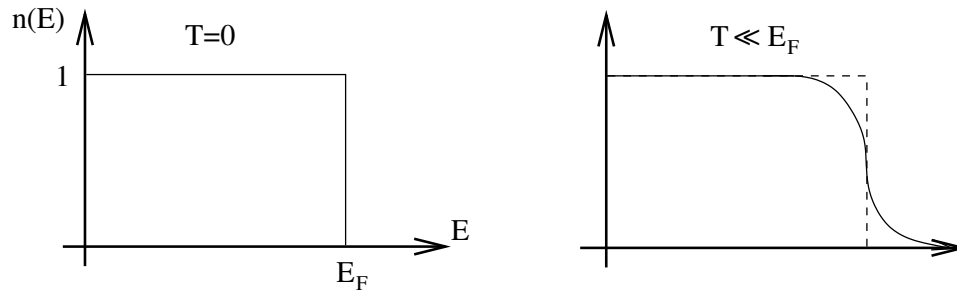


Figura 22: La función de la distribución de Fermi-Dirac a $T = 0$ y a una T muy pequeña. La distribución difiere del estado base en $T = 0$ solamente para cierto rango de energías $k_B T$ alrededor de E_F .

como *presión de degeneración*. Es una consecuencia del principio de exclusión de Pauli y es importante en la astrofísica de enanas blancas y estrellas de neutrones. (Describiremos esta aplicación en la Sección 3.6.5). La existencia de esta presión residual cuando $T = 0$ va en gran contraste con ambos el gas ideal clásico (para el cual esto no es válido a temperatura cero) y el gas bosónico cuántico.

3.6.3 El Gas de Fermi a Bajas Temperaturas

A continuación nos concentraremos en el comportamiento del gas de Fermi a bajas temperaturas. Como fue mencionado anteriormente, “bajo” significa $T \ll T_F$, que no se requiere que sea bajo en términos de nuestra vida diaria. El número de partículas N y la energía promedio E se dan por

$$N = \int_0^{\infty} dE \frac{g(E)}{z^{-1} e^{\beta E} + 1} \quad (3.46)$$

y

$$E = \int_0^\infty dE \frac{Eg(E)}{z^{-1}e^{\beta E} + 1} \quad (3.47)$$

donde, para fermiones no relativistas, la densidad de estados es

$$g(E) = \frac{g_s V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

Nuestra meta es primero entender como el potencial químico μ , o de manera equivalente, la fugacidad $z = e^{\beta\mu}$, cambia con la temperatura cuando N se mantiene fijo. Desde esto podemos determinar como E cambia con la temperatura al mantener N fijo.

Hay dos maneras de hacer eso. La primera es directamente hacer una expansión de Taylor para expresar (3.46) y (3.47) con un pequeño T . Sin embargo, esto resulta ser un poco delicado dado que el lugar de donde empezamos, en $T = 0$, involucra la distribución que se muestra en la parte izquierda de la Figura 22 y es fácil que los físicos se pierdan entre tantas integrales. Es por esto que comenzaremos desarrollando una comprensión heurística de cómo las integrales (3.46) y (3.47) se comportan a bajas temperaturas, lo cual será suficiente para derivar los resultados deseados. Después haremos la expansión más rigurosa – a veces llamada la *expansión de Sommerfeld* – y confirmaremos que nuestra derivación más simple es correcta.

La distribución de Fermi-Dirac (3.37) a bajas temperaturas se muestra en un bosquejo a la derecha de la Figura 22. El punto es que solo estados con energías a diferencias menores que $k_B T$ desde la superficie de Fermi son afectados por la temperatura. Insistiremos que a como variemos la temperatura, el número de partículas se queda fijo, lo que implicaría que $dN/dT = 0$. Yo mantengo que si esto se da, hasta cierto grado, el potencial químico es independiente de la temperatura, entonces

$$\left. \frac{d\mu}{dT} \right|_{T=0} = 0 \quad (3.48)$$

Veamos por qué este es el caso. El cambio en el número de partículas puede expresarse como

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dT} &= \frac{d}{dT} \int_0^\infty dE \frac{g(E)}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \\ &= \int_0^\infty dE g(E) \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \right) \\ &\approx g(E_F) \int_0^\infty dE \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{e^{\beta(E-E_F)} + 1} \right) \end{aligned}$$

Hay dos cosas que sucedieron en el paso de la segunda línea a la tercera. Primero, estamos utilizando el hecho de que, para $k_B T \ll E_F$, la distribución de Fermi-Dirac solamente cambia significativamente en la vecindad de E_F como muestra el lado derecho de la Figura 22. Esto significa que la integral de en medio de la ecuación de arriba solamente recibe contribuciones en la vecindad de E_F y hemos usado esto para aproximar la densidad de estados $g(E_F)$. Segundo, utilizamos nuestro resultado (3.48) para reemplazar la derivada total d/dT (que actúa sobre el potencial químico) con la derivada parcial $\partial/\partial T$ (que no toca a μ) y el potencial es entonces reemplazado con su valor a temperatura cero E_F .

Derivando explícitamente la distribución de Fermi-Dirac en la última línea, tenemos

$$\frac{dN}{dT} \approx g(E_F) \int_0^\infty dE \left(\frac{E - E_F}{k_B T^2} \right) \frac{1}{4 \cosh^2(\beta(E - E_F)/2)} \approx 0$$

Esta integral desaparece ya que $(E - E_F)$ es impar alrededor de E_F mientras que la función \cosh es par. (Como se mencionó anteriormente, la integral solo recibe contribuciones en la vecindad de E_F).

A continuación calcularemos el cambio en la energía con temperatura. Esto, claramente, es la capacidad calorífica. Aplicando las mismas aproximaciones de arriba, podemos escribir

$$\begin{aligned} C_V &= \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N,V} = \int_0^\infty dE E g(E) \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \right) \\ &\approx \int_0^\infty dE \left[E_F g(E_F) + \frac{3}{2} g(E_F) (E - E_F) \right] \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{e^{\beta(E-E_F)} + 1} \right) \end{aligned}$$

Pero esta vez no reemplazamos simplemente $Eg(E)$ por $E_F g(E_F)$, sino que hicimos una expansión de Taylor para incluir un término lineal en $(E - E_F)$. (El factor de $3/2$ surge ya que $Eg(E) \sim E^{3/2}$). El primer término $E_F g(E_F)$ en corchetes desaparece por el mismo argumento sobre términos pares e impares que hicimos anteriormente, pero el término $(E - E_F)$ sobrevive

Escribiendo $x = \beta(E - E_F)$, la integral se convierte en

$$C_V \approx \frac{3}{2} g(E_F) T \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2}{4 \cosh^2(x/2)}$$

en la que hemos extendido el rango de la integral de $-\infty$ a $+\infty$ con seguridad dado nuestro conocimiento de que solamente la región cercana a E_F (o $x = 0$) contribuye.

Más importante es el hecho de que esta integral solo devuelve un coeficiente en el cual no nos estaremos concentrando. El resultado final para la capacidad calorífica es

$$C_V \sim T g(E_F)$$

Hay una forma simple de entender intuitivamente este comportamiento lineal. A temperaturas bajas, solo los fermiones con energía cercana a E_F por $k_B T$, son los que participan en la física. El número de estas partículas es $\sim g(E_F)k_B T$. Si cada una tiene una energía $\sim k_B T$, entonces la energía total del sistema crece como $E \sim g(E_F)(k_B T)^2$, lo que resulta en la capacidad calorífica lineal que encontramos arriba.

Finalmente, la capacidad calorífica es comúnmente expresada de manera distinta. Utilizando (3.42), sabremos que $N \sim E_F^{3/2}$, lo que nos permite escribir

$$C_V \sim N k_B \left(\frac{T}{T_F} \right) \quad (3.49)$$

Capacidad Calorífica de los Metales

Una aplicación muy importante de la teoría anterior es en los metales. Podemos intentar ver a los electrones de conducción — aquellos que son libres de moverse a través de la red de enrejado — como un gas ideal. A primera vista, esto suena que es poco probable que funcione. Esto es porque estamos ignorando la interacción de Coulomb entre los electrones. Sin embargo, la aproximación del gas ideal para electrones resulta funcionar bastante bien.

De lo que hemos aprendido en esta sección, esperaríamos tener dos contribuciones de la capacidad calorífica de un metal. Las vibraciones de la red dan una contribución de fonones que va como T^3 (véase la ecuación (3.13)). Si los electrones de conducción actúan como un gas ideal, deberían de tener un término lineal. La capacidad calorífica a bajas temperaturas puede ser escrita entonces,

$$C_V = \gamma T + \alpha T^3$$

Usualmente se grafican datos experimentales como C_V/T contra T^2 ya que esto resulta en una línea recta satisfactoria. La intersección con el eje C_V nos dice la contribución electrónica. La capacidad calorífica para el cobre se muestra en la figura.

Podemos hacernos una idea de cuando la contribución de fonones y electrones a la capacidad calorífica son comparables. Igualando (3.14) y (3.56), y escribiendo $24\pi^2/5 \approx 50$, tenemos que las dos contribuciones son iguales cuando $T^2 \sim T_D^3/50T_F$. Las cifras aproximadas suelen ser $T_D \sim 10^2 K$ y $T_F \sim 10^4 K$, lo cual nos dice que tenemos que bajar a temperaturas al rededor de $1K$ para ver la contribución electrónica.

Para muchos metales, el coeficiente γ de la capacidad calorífica lineal es lo suficientemente cercano al valor del gas ideal (dentro de, digamos, 20% o así). Aún así los electrones en un metal están muy lejos de ser libres: la energía de Coulomb de sus interacciones es al menos tan importante como la energía cinética. Así que ¿por qué la aproximación del gas ideal funciona tan bien? Esto fue explicado en los 1950s por Landau y la teoría resultante — usualmente llamada teoría de líquidos de Fermi de Landau — es la base de nuestra comprensión actual de los sistemas de electrones.

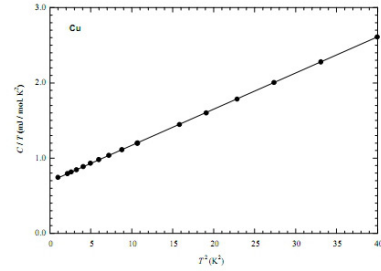


Figura 23: La capacidad calorífica del cobre (tomado de A. Tari “*The Specific Heat of Matter at Low Temperatures*”)

3.6.4 Un Tratamiento Más Riguroso: La Expansión de Sommerfeld

A pesar de que la discusión de la Sección 3.6.3 usa algunas aproximaciones, enfatiza la física del gas de Fermi a bajas temperaturas. Por completitud, aquí presentamos una derivación más rigurosa de la expansión a bajas temperaturas.

Para comenzar, introducimos una nueva notación para el número de partículas y las integrales de energía, (3.46) y (3.47). Escribimos,

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{g_s}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \frac{E^{1/2}}{z^{-1}e^{\beta E} + 1} \\ &= \frac{g_s}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \end{aligned} \quad (3.50)$$

y

$$\begin{aligned} \frac{E}{V} &= \frac{g_s}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \frac{E^{3/2}}{z^{-1}e^{\beta E} + 1} \\ &= \frac{3}{2} \frac{g_s}{\lambda^3} k_B T f_{5/2}(z) \end{aligned} \quad (3.51)$$

donde $\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/mk_B T}$ es la longitud de onda termal familiar y las funciones $f_n(z)$ son los análogos fermiónicos de g_n definidos en (3.27),

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x + 1} \quad (3.52)$$

donde es útil recordar $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ y $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$ (lo cual sigue, por supuesto, de la propiedad $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$). Esta función es un ejemplo de un polilogaritmo y en ocasiones se escribe como $Li_n(-z) = -f_n(z)$.

Expendiendo $f_n(z)$

Ahora derivaremos la expansión z larga de $f_n(z)$, en ocasiones llamada la *expansión de Sommerfeld*. La derivación es un poco larga. Comenzamos por dividir la integral dx en dos partes,

$$\begin{aligned}\Gamma(n)f_n(z) &= \int_0^{\beta\mu} dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x + 1} + \int_{\beta\mu}^{\infty} dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x + 1} \\ &= \int_0^{\beta\mu} dx x^{n-1} \left(1 - \frac{1}{1 + ze^{-x}}\right) + \int_{\beta\mu}^{\infty} dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x + 1} \\ &= \frac{(\log z)^n}{n} - \int_0^{\beta\mu} dx \frac{x^{n-1}}{1 + ze^{-x}} + \int_{\beta\mu}^{\infty} dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x + 1}\end{aligned}$$

Ahora hacemos el simple cambio de variable $\eta_1 = \beta\mu - x$ para la primera integral y $\eta_2 = x - \beta\mu$ para la segunda,

$$\Gamma(n)f_n(z) = \frac{(\log z)^n}{n} - \int_0^{\beta\mu} d\eta_1 \frac{(\beta\mu - \eta_1)^{n-1}}{1 + e^{\eta_1}} + \int_0^{\infty} d\eta_2 \frac{(\beta\mu + \eta_2)^{n-1}}{1 + e^{\eta_2}}$$

Hasta ahora solo hemos moldeado la integral a una forma útil. Ahora hacemos uso de la aproximación $\beta\mu \gg 1$. Primeramente, notamos que la primera integral tiene una supresión e^{η_1} en el denominador. Si reemplazamos el límite superior de la integral por ∞ , la expresión cambia en un término de orden $e^{-\beta\mu} = z^{-1}$ que es un término que estamos dispuestos a ignorar. Con esta aproximación, podemos combinar las dos integrales en una,

$$\Gamma(n)f_n(z) = \frac{(\log z)^n}{n} + \int_0^{\infty} d\eta \frac{(\beta\mu + \eta)^{n-1} - (\beta\mu - \eta)^{n-1}}{1 + e^{\eta}}$$

Ahora hacemos una expansión de Taylor en el numerador

$$\begin{aligned}(\beta\mu + \eta)^{n-1} - (\beta\mu - \eta)^{n-1} &= (\beta\mu)^{n-1} \left[(1 + \eta/\beta\mu)^{n-1} - (1 - \eta/\beta\mu)^{n-1} \right] \\ &= (\beta\mu)^{n-1} \left[1 + (n-1)\frac{\eta}{\beta\mu} + \dots - 1 + (n-1)\frac{\eta}{\beta\mu} + \dots \right] \\ &= 2(n-1)(\beta\mu)^{n-2}\eta + \dots\end{aligned}$$

De lo cual obtenemos

$$\Gamma(n)f_n(z) = \frac{(\log z)^n}{n} + 2(n-1)(\log z)^{n-2} \int_0^{\infty} d\eta \frac{\eta}{e^{\eta} + 1}$$

Nos queda una integral un poco más simple,

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\eta \frac{\eta}{e^\eta + 1} &= \int_0^\infty d\eta \frac{\eta e^{-\eta}}{1 + e^{-\eta}} \\ &= \int_0^\infty d\eta \eta \sum_{m=1}^\infty e^{-m\eta} (-1)^{m+1} \\ &= \sum_{m=1}^\infty \frac{(-1)^{m+1}}{m^2} \int_0^\infty du u e^{-u} \end{aligned}$$

La integral en la última línea es muy simple: $\int_0^\infty du u e^{-u} = 1$. Solo tenemos que hacer la suma. Hay diferentes formas de manipular esto. Escogemos escribir,

$$\begin{aligned} 1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \dots &= \left(1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{4^2} + \dots\right) - 2 \left(\frac{1}{2^2} + \frac{1}{4^2} + \frac{1}{6^2} + \dots\right) \\ &= \left(1 - \frac{2}{2^2}\right) \cdot \left(1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \dots\right) \end{aligned} \quad (3.53)$$

Esta última suma es bastante conocida. Es $\sum 1/m^2 = \zeta(2) = \pi^2/6$. (La demostración original de esto, por Euler, procede de expandir en Taylor a $\sin x/x$, escribiendo la suma resultante como un producto de raíces para después igualar el término a x^2).

Después de todo este procedimiento, finalmente tenemos el resultado que queremos. La expansión de $f_n(z)$ a bajas temperaturas es una expansión en $1/\log z = 1/\beta\mu$,

$$f_n(z) = \frac{(\log z)^n}{\Gamma(n+1)} \left(1 + \frac{\pi^2 n(n-1)}{6 (\log z)^2} + \dots\right) \quad (3.54)$$

Volviendo a la Física: Capacidad Calorífica de un Gas de Fermi de Nuevo

La expansión (3.54) es todo lo que necesitamos para determinar los efectos principales de la temperatura en el gas de Fermi. El número de partículas (3.50) se puede expresar en términos del potencial químico como

$$\frac{N}{V} = \frac{g_s}{6\pi^2\hbar^3} (2m\mu)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 + \dots\right) \quad (3.55)$$

Pero el número de partículas N determina la energía de Fermi a través de (3.43). Por lo tanto, para un N fijo, podemos expresar el potencial químico a temperaturas finitas en términos de la energía de Fermi. Después de un poco de álgebra, encontramos

$$\mu = E_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2 + \dots\right)$$

Vemos que el potencial químico es un máximo en $T = 0$ y disminuye a como crece T . Esto es lo que se esperaba: recordemos que para cuando lleguemos al gas clásico, el potencial químico debe de ser negativo. Además, notemos que la corrección de orden principal es cuadrática en temperatura en lugar de ser lineal, que concuerda con nuestra declaración anterior (3.48).

La densidad de energía se puede calcular desde (3.51) y (3.54). Es

$$\frac{E}{V} = \frac{g_s}{10\pi^2\hbar^3} (2m)^{3/2} \mu^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right)$$

Nuestro verdadero interés es en la capacidad calorífica. Sin embargo, con el número de partículas N fijo, el potencial químico también varía con la temperatura en el orden cuadrático. Podemos resolver este problema al dividir entre (3.55) para obtener

$$\frac{E}{N} = \frac{3E_F}{5} \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \dots \right)$$

Ahora lo único que depende de la temperatura en el lado derecho es T misma. De esto aprendemos que la capacidad calorífica de un gas de Fermi a bajas temperaturas es lineal en T ,

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N,V} = N k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} \quad (3.56)$$

Pero ahora tenemos el coeficiente correcto que completa nuestro resultado anterior (3.49).

3.6.5 Enanas Blancas y el Límite de Chandrasekhar

Cuando las estrellas agotas su combustible, sucede que $T \rightarrow 0$, y estas ahora dependen de la presión degenerativa (3.45) del principio de exclusión de Pauli para mantenerse a sí mismas estables. Tales estrellas soportadas por la presión degenerativa de electrones se llaman enanas blancas. Además de la energía cinética $E_{\text{cinética}}$ de los fermiones dados en (3.43) el sistema tiene energía gravitacional. Si encima de esto hacemos la suposición de que la densidad de una estrella de radio R es uniforme, entonces

$$E_{\text{grav}} = -\frac{3}{5} \frac{G_N M^2}{R}$$

donde G_N es la constante de Newton. En el problemario, se debe minimizar $E_{\text{grav}} + E_{\text{cinética}}$ para encontrar la relación entre el radio y la masa de la estrella,

$$R \sim M^{-1/3}$$

Esto es inusual. Normalmente si uno apila cosas, la pila se hace más grande. Esto no se da para estrellas mantenidas por presión degenerativa. La atracción gravitacional incrementada gana y causa que se encojan.

Conforme la estrella se encoje, la energía de Fermi (3.43) crece. Eventualmente se vuelve comparable con la masa del electrón m_e y nuestra aproximación no-relativista se rompe. Podemos rehacer nuestros cálculos usando la fórmula relativista para los estados de densidad (3.4) (que necesitan multiplicarse por un factor de 2 para explicar la degeneración del espín). En el régimen opuesto de electrones ultra-relativistas, donde $E \gg m_e$, podemos expandir la densidad de estados como

$$g(E) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \left(E^2 - \frac{m^2 c^4}{2} + \dots \right)$$

de donde podemos determinar la energía cinética debido a los fermiones, reemplazando el resultado no-relativista (3.44) por

$$E_{\text{cinética}} = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \left(\frac{1}{4} E_F^4 - \frac{m^2 c^4}{4} E_F^2 + \dots \right)$$

La energía de Fermi puede ser expresada en términos del número de partículas de la forma

$$N = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \left(\frac{1}{3} E_F^3 - \frac{m^2 c^4}{2} E_F + \dots \right)$$

La energía total del sistema se da por

$$E_{\text{grav}} + E_F = \left[\frac{3\hbar c}{4} \left(\frac{9\pi M^4}{4m_p^4} \right)^{1/3} - \frac{3}{5} G_N M^2 \right] \frac{1}{R} + \mathcal{O}(R)$$

donde m_p es la masa del protón (y estamos tomando $M = Nm_p$ como una buena aproximación a la masa completa de la estrella). Si el término anterior es positivo entonces la estrella se asienta nuevamente en un estado de mínima energía, donde el término $1/R$ balancea al término que crece linealmente con R . Pero si el término $1/R$ es negativo, tenemos un problema: la estrella es inestable ante el colapso gravitacional y se encogerá a valores más y más pequeños de R . Esto ocurre cuando la masa excede el *límite de Chandrasekhar*, $M > M_C$. Ignorando factores de 2 y de π , este límite es

$$M_C \sim \left(\frac{\hbar c}{G_N} \right)^{3/2} \frac{1}{m_p^2} \quad (3.57)$$

Esto es aproximadamente 1.5 veces la masa del Sol. Estrellas que exceden este límite no terminarán su vida como enanas blancas. Su colapso finalmente se detendrá por la presión degenerativa de los neutrones para formar una estrella de neutrones. O bien puede que no se detenga en lo absoluto y en dado caso se forma un agujero negro.

El término entre paréntesis en (3.57) es una mezcla interesante de constantes fundamentales asociadas con la teoría cuántica, relatividad y gravedad. En esta combinación, se define la escala de masa llamada la masa de Planck,

$$M_{pl}^2 = \frac{\hbar c}{G_N}$$

Cuando las densidades de energía alcanzan la escala de Planck, los efectos de gravedad cuántica son importantes, lo que significa que debemos pensar en la cuantización del espacio-tiempo mismo. No hemos alcanzado este límite en las enanas blancas. (Nos quedamos cortos por 25 órdenes de magnitud más o menos). Sin embargo, la presencia de la escala de Planck en el límite de Chandrasekhar nos dice que ambos los efectos cuánticos y gravitacionales se necesitan para entender las enanas blancas: la materia es cuántica; la gravedad es clásica.

3.6.6 Paramagnetismo de Pauli

“Con mucha pena he decidido que la estadística de Fermi-Dirac, y no la de Einstein, es la correcta, y he optado por escribir una pequeña nota sobre paramagnetismo”

Wolfgang Pauli admitiendo con reluctancia que los electrones son fermiones en una carta hacia Schrödinger.

Ahora describiremos un gas de electrones en campo magnético \vec{B} de fondo. En este caso hay dos efectos importantes: la fuerza de Lorentz $\vec{v} \times B$ en los electrones en movimiento, y el acoplamiento del espín del electrón con el campo magnético. Primero nos concentraremos en el acoplamiento del espín y pospondremos la fuerza de Lorentz para la siguiente sección.

Un electrón puede tener uno de dos estados de espín “arriba” o “abajo”. Denotaremos el estado de espín con una categorización discreta: $s = 1$ para espín arriba y $s = -1$ para espín abajo. Con un campo magnético \vec{B} de fondo, a la energía cinética se le agrega un término extra

$$E_{\text{espín}} = \mu_B B s \tag{3.58}$$

donde $\mu_B = |e|\hbar/2m$ es el magnetón de Bohr. (No tiene nada que ver con el potencial químico, ¡no hay que confundirlos!).

Ya que los electrones de espín arriba y abajo tienen diferentes energías, sus números de ocupación cambian. La ecuación (3.50) es reemplazada por

$$\frac{N_{\uparrow}}{V} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} dE \frac{E^{1/2}}{e^{\beta(E+\mu_B B-\mu)} + 1} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(ze^{-\beta\mu_B B})$$

$$\frac{N_{\downarrow}}{V} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} dE \frac{E^{1/2}}{e^{\beta(E-\mu_B B-\mu)} + 1} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(ze^{+\beta\mu_B B})$$

Lo que nos interesa es calcular la *magnetización*, la cual es una medición de cómo la energía del sistema corresponde a un campo magnético,

$$M = -\frac{\partial E}{\partial B} \quad (3.59)$$

Dado que cada espín tiene energía (3.58), la magnetización es simplemente la diferencia en el número de espines arriba y abajo,

$$M = -\mu_B(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) = -\frac{\mu_B V}{\lambda^3} [f_{3/2}(ze^{-\beta\mu_B B}) - f_{3/2}(ze^{+\beta\mu_B B})]$$

Para altas temperaturas y campos magnéticos suficientemente débiles, podemos aproximar $f_{3/2}(z) \approx z$ como $z \rightarrow 0$, tal que

$$M \approx \frac{2\mu_B V z}{\lambda^3} \sinh(\beta\mu_B B)$$

Podemos eliminar el factor de z a favor del número de partículas,

$$N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} \approx \frac{2Vz}{\lambda^3} \cosh(\beta\mu_B B)$$

Y de aquí podemos determinar la magnetización para altas temperaturas,

$$M \approx \mu_B N \tanh(\beta\mu_B B)$$

Este es el mismo resultado que se calcula en el primer problemario utilizando el modelo simple de dos estados. Vemos, de nuevo, que a altas temperaturas la estadística cuántica es irrelevante. La susceptibilidad magnética es una edición de qué tan fácil es magnetizar una sustancia. Se define como

$$\chi \equiv \frac{\partial M}{\partial B} \quad (3.60)$$

Evaluando χ en el límite de un campo magnético decreciente, encontramos que la magnetización es inversamente proporcional a la temperatura,

$$\chi(B=0) = \frac{N\mu_B^2}{k_B T}$$

A este comportamiento de $1/T$, se le conoce como la *ley de Curie*. (Por Pierre, no por Marie)

Los resultados anteriores se mantienen en el límite de alta temperatura. Por otra parte, a bajas temperaturas, los efectos de la superficie de Fermi se vuelven importantes. Necesitamos solamente mantener el término de mayor orden en (3.54) para encontrar

$$M \approx \frac{\mu_B V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} [(E_F + \mu_B B)^{3/2} - (E_F - \mu_B B)^{3/2}] \approx \frac{\mu_B^2 V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{1/2} B$$

donde hemos escrito el resultado final en el límite $\mu_B B \ll E_F$ y hemos expandido al orden lineal en B . Sin embargo, podemos enfatizar la física relevante un poco mejor si expresamos el resultado de arriba en términos de la densidad de estados (3.19). Incluyendo el factor de 2 para la degeneración del espín, tenemos

$$M \approx \mu_B^2 g(E_F) B \quad (3.61)$$

Vemos que en bajas temperaturas, la susceptibilidad magnética ya no obedece la ley de Curie, pero llega a una constante

$$\chi \equiv \frac{\partial M}{\partial B} = \mu_B^2 g(E_F)$$

Lo que sucede aquí es que la mayoría de los electrones se encuentran profundamente adentro de la superficie de Fermi y la exclusión de Pauli les prohíbe cambiar sus espines en respuesta al campo magnético. Solamente aquellos electrones que están en la misma superficie de Fermi — dados en cantidad de $g(E_F)$ — tienen el lujo de ahorrar energía alineando sus espines con el campo magnético.

Nótese que $\chi > 0$. A los materiales que cumplen esto se les dice paramagnéticos: en la presencia de un campo magnético, el magnetismo incrementa. Los materiales paramagnéticos son atraídos a campos magnéticos aplicados. A efecto descrito arriba se le conoce como *paramagnetismo de Pauli*.

3.6.7 Diamagnetismo de Landau

Para fermiones cargados como los electrones, hay una segunda consecuencia de colocarlos en un campo magnético: se mueven en círculos. El hamiltoniano que describe la partícula de carga $-e$ en un campo magnético $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$ es

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + e\vec{A}(\vec{r}) \right)^2$$

Esto tiene una consecuencia inmediata: ¡un campo magnético no puede afectar la física estadística de un gas clásico! Esto se sabe de sustituir simplemente el hamiltoniano anterior en la función de partición clásica (2.1). Un cambio simple en las variables

$\vec{p}' = \vec{p} + e\vec{A}$ muestra que la función de partición clásica no depende de \vec{B} . A este resultado (que también fue mencionado de una manera un poco distinta en el curso de [Dinámica Clásica](#)) se le conoce el teorema de Bohr-van Leeuwen: mantiene que no puede haber magnetismo clásico.

Veamos el cambio que los efectos cuánticos tienen en esta conclusión. Nuestro primer objetivo es entender los estados de una partícula para el electrón inmerso en un campo magnético constante de fondo. Este es un problema que también se presenta en el curso de [Aplicaciones de la Mecánica Cuántica](#). Es el problema de los niveles de Landau.

Los Niveles de Landau

Consideraremos un electrón moviéndose en un campo magnético constante que apunta en la dirección \hat{z} : $\vec{B} = (0, 0, B)$. Hay diferentes maneras de elegir \vec{A} tal que $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$ resulte en el campo magnético correcto. A estas se le conocen como *elecciones del gauge*. Cada una dará lugar a la misma física pero, comúnmente, ecuaciones muy distintas en los pasos intermedios. Aquí haremos la siguiente elección,

$$\vec{A} = (-By, 0, 0) \quad (3.62)$$

Colocaremos nuestra partícula en una caja cúbica de longitud L . Las soluciones a la ecuación de Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$ son simplemente ondas planas en las direcciones x y y ,

$$\psi(\vec{r}) = e^{i(k_x x + k_z z)} f(y)$$

Pero la función de onda $f(y)$ debe satisfacer

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2m} (\hbar k_x - eBy)^2 \right] f(y) = E' f(y) \quad (3.63)$$

Esta es una ecuación familiar. Si definimos la *frecuencia del ciclotrón* como

$$\omega_c = \frac{eB}{m}$$

Podemos escribir (3.63) como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2} m \omega_c^2 (y - y_0)^2 \right] f(y) = E' f(y)$$

donde $y_0 = \hbar k_x / eB$. Esta es simplemente la ecuación de Schrödinger para un oscilador armónico, vibrando con una frecuencia ω_c y situado en la posición y_0 .

Se vale preguntarse cómo es que apareció el oscilador armónico. La frecuencia del ciclotrón ω_c es la frecuencia a la cual los electrones dibujan órbitas clásicas de Larmor, por esa parte hace un poco de sentido. Pero, ¿por qué estos se convirtieron en osciladores armónicos en posiciones y_0 y que dependen de k_x ? La respuesta es que no hay ningún significado profundo. Simplemente es un artefacto de nuestra elección de gauge (3.62). De haber elegido un \vec{A} diferente que de lugar al mismo \vec{B} , nos encontraríamos tratando de responder una pregunta distinta. La lección aquí está en que al lidiar con potenciales de gauge, los pasos intermedios de un cálculo no siempre tienen significado físico. Solo el resultado final es importante. Veamos cuál es este en nuestro caso. La energía de la partícula es

$$E = E' + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$

donde E' es la energía del oscilador armónico,

$$E' = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c \quad n \in \mathbf{Z}$$

Estos niveles discretos son los que llamamos *niveles de Landau*, y son altamente degenerados. Para ver esto, nótese que k_x está cuantizado en unidades de $\Delta k_x = 2\pi/L$. Esto significa que podemos tener un oscilador armónico localizado cada $\Delta y_0 = 2\pi\hbar/eBL$. El número de estos osciladores que caben en una caja de longitud L es $L/\Delta y_0$. Esta es la degeneración de cada nivel,

$$\frac{eBL^2}{2\pi\hbar} \equiv \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

donde $\Phi = L^2B$ es el flujo total a través del sistema y $\Phi_0 = 2\pi\hbar/e$ es conocido como el *flujo cuántico magnético*. (Nótese que el resultado anterior no incluye un factor de 2 por el la degeneración del espín del electrón).

De Vuelta a la Narrativa Diamagnética

Ahora podemos calcular la función de partición macrocanónica para electrones sin interacciones en un campo magnético. Incluyendo el factor de 2 por el espín del electrón, tenemos

$$\log \mathcal{Z} = \frac{L}{2\pi} \int dk_z \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2L^2 B}{\Phi_0} \log \left[1 + z \exp \left(-\frac{\beta\hbar^2 k_z^2}{2m} - \beta\hbar\omega_c(n + 1/2) \right) \right]$$

Para resolver la suma, usamos la fórmula de sumatorios de Euler que dice que para cada función $h(x)$,

$$\sum_{n=0}^{\infty} h(n + 1/2) = \int_0^{\infty} h(x) dx + \frac{1}{24} h'(0) + \dots$$

Aplicaremos esta fórmula a la función,

$$h(x) = \int dk_z \log \left[1 + \exp \left(-\frac{\beta \hbar^2 k_z^2}{2m} + \beta x \right) \right]$$

Y así la función macrocanónica se convierte en

$$\begin{aligned} \log \mathcal{Z} &= \frac{VB}{\pi \Phi_0} \sum_{n=0}^{\infty} h(\mu - \hbar \omega_c (n + 1/2)) \\ &= \frac{VB}{\pi \Phi_0} \int_0^{\infty} h(\mu - \hbar \omega_c x) dx - \frac{VB}{\pi \Phi_0} \frac{\hbar \omega_c}{24} \frac{dh(\mu)}{d\mu} + \dots \\ &= \frac{Vm}{2\pi^2 \hbar^2} \left[\int_{-\infty}^{\mu} h(y) dy - \frac{(\hbar \omega_c)^2}{24} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{\beta}{e^{\beta(\hbar^2 k^2/2m - \mu)} + 1} \right] + \dots \quad (3.64) \end{aligned}$$

El primer término de arriba no depende de B . De hecho, es una manera perversa de escribir la función de partición para un gas de Fermi cuando $B = 0$. Sin embargo, nuestro interés aquí es la magnetización, que de nuevo se define como (3.59). En la colectividad macrocanónica, esto es simplemente

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial B}$$

El segundo término en (3.64) es proporcional a B^2 (que se esconde en el término ω_c^2). Términos de mayor orden en la fórmula de Euler llevarán potencias superiores de B y, para un pequeño B , la expresión de arriba será suficiente.

Para $T = 0$, el integrando es simplemente 1 para $|k| < k_F$ y cero en cualquier otro lugar. Para comparar con el paramagnetismo de Pauli, expresaremos el resultado final en términos del magnetón de Bohr $\mu_B = |e| \hbar / 2mc$. Vemos así que

$$M = -\frac{\mu_B^2}{3} g(E_F) B$$

Esto es comparable con la contribución de Pauli (3.61), pero tiene signo opuesto. A las sustancias con magnetización opuesta al campo magnético se les dice *diamagnéticas*: ven repulsión al aplicarles campos magnéticos. El efecto derivado arriba se conoce como *diamagnetismo de Landau*.

4. Termodinámica Clásica

“La termodinámica es una materia curiosa. La primera vez que la revisas, no la entiendes en lo absoluto. La segunda vez que la revisas, piensas que la entiendes, excepto por uno o dos puntos pequeños. La tercera vez que la revisas, sabes que no la entiendes, pero para entonces ya estas acostumbrado, así que ya no te molesta.”

Arnold Sommerfeld, poniendo excusas

Hasta el momento nos hemos enfocado en la mecánica estadística, que estudia los sistemas en términos de sus constituyentes microscópicos. En esta sección, daremos un paso hacia atrás y veremos la termodinámica clásica. Esta es una teoría a la que no le interesan los átomos y lo microscópico. En su lugar describe relaciones entre los fenómenos macroscópicos observables que vemos directamente.

De cierto modo, regresar a termodinámica es un paso retrógrado. Ciertamente no es tan fundamental como la descripción estadística. En efecto, las “leyes” de la termodinámica que describimos en este capítulo se pueden derivar de física estadística. Sin embargo, hay un número de razones para continuar con el desarrollo de la termodinámica clásica.

Primero, perseguir la termodinámica clásica nos dará un entendimiento más profundo de algunas ideas que emergieron brevemente en la Sección 1. En particular, nos enfocaremos en como la energía fluye debido a diferencias de temperatura. La energía que se transfiere de esta forma se conoce como *calor*. Por medio de una notable serie de argumentos que involucran al calor, uno puede deducir la existencia de una cantidad llamada entropía y sus implicaciones para la irreversibilidad del Universo. Esta definición de entropía es totalmente equivalente a la definición posterior de Boltzmann $S = k_B \log \Omega$, pero no hace referencia a los estados subyacentes.

Segundo, la debilidad de la termodinámica también es su fortaleza. Ya que la teoría ignora la naturaleza subyacente de la materia, se limita en lo que nos puede decir. Pero esto significa que los resultados que deducimos de la termodinámica no se restringen a ningún sistema en específico. Aplican de igual y buena manera a cualquier circunstancia, desde sistemas biológicos hasta la gravedad cuántica. ¡Y uno no puede decir eso de muchas teorías!

En la Sección 1, describimos brevemente la primera y la segunda ley de la termodinámica así como consecuencias de los principios subyacentes de la física estadística. A diferencia de las otras secciones, aquí nos pondremos en los zapatos de los científicos Victorianos con grandes barbas, sombreros tontos y una ignorancia total sobre los átomos. Presentaremos las cuatro leyes de la termodinámica como axiomas sobre los cuales la teoría reposa.

4.1 Temperatura y Ley Cero

Necesitamos comenzar con unas cuantas definiciones:

- Un sistema que está completamente aislado de todas las influencias externas se dice estar contenido en *paredes adiabáticas*. También nos referimos a estos sistemas como *aislados*.
- Las paredes que no son adiabáticas se dicen ser *diatérmicas* y dos sistemas separados por una pared diatérmica se dicen estar en *contacto térmico*. Una pared diatérmica sigue siendo una pared, lo que significa que no se puede mover ni permite la transferencia de partículas de un sistema a otro. Sin embargo, es lo único especial que tiene y es suficiente para que permita la transferencia de calor (que definiremos en breve) entre los sistemas. Ante la duda, piense en una hoja de metal delgada.
- Un sistema aislado, cuando se deja solo por un periodo de tiempo suficientemente largo, se relajará a un estado en el que ya no hay cambios apreciables. Este estado se conoce como *equilibrio*.

Ya que no nos importan los átomos y microestados, debemos utilizar variables macroscópicas para describir cualquier sistema. Para un gas, las únicas dos variables que necesitamos especificar son la presión p y el volumen V : si sabemos la presión y el volumen, entonces todas las demás cantidades — color, olor, viscosidad, conductividad térmica — están fijas. Para otros sistemas, puede que se necesiten más (o diferentes) variables para describir su macroestado. Ejemplos comunes son la tensión superficial y el área para una película delgada; el campo magnético y la magnetización de un imán; el campo eléctrico y la polarización de un dieléctrico. En lo que resta asumiremos que estamos tratando con un gas y usaremos p y V para especificar el estado. Todo lo que diremos se puede extender fácilmente a configuraciones más generales.

Hasta ahora, no tenemos una definición de temperatura. Esto se provee por la ley cero de la termodinámica, que establece que el equilibrio es una propiedad transitiva,

Ley Cero: Si dos sistemas, A y B , están en equilibrio con un tercer cuerpo C , entonces también están en equilibrio entre ellos.

Vemos si esto nos permite definir el concepto de temperatura. Supongamos que el sistema A está en el estado (p_1, V_1) y C está en el estado (p_3, V_3) . Para verificar si los dos sistemas están en equilibrio, solo necesitamos ponerlos en contacto térmico para ver si sus estados cambian. Para valores genéricos de la presión y el volumen, encontraremos que los sistemas no están en equilibrio. El equilibrio requiere algún tipo de relación entre (p_1, V_1) y (p_3, V_3) . Por ejemplo, supongamos que escogemos p_1, V_1 y p_3 , entonces habrá un valor especial de V_3 para el cual nada sucede cuando los dos sistemas se ponen en contacto.

Escribiremos la restricción que determine cuando A y C están en equilibrio como

$$F_{AC}(p_1, V_1; p_3, V_3) = 0$$

la cual se puede despejar para obtener

$$V_3 = f_{AC}(p_1, V_1; p_3)$$

Ya que los sistemas B y C también están en equilibrio, también tenemos una restricción,

$$F_{BC}(p_2, V_2; p_3, V_3) = 0 \quad \Rightarrow \quad V_3 = f_{BC}(p_2, V_2; p_3)$$

Estas dos condiciones de equilibrio nos dan diferentes expresiones para el volumen V_3 ,

$$f_{AC}(p_1, V_1; p_3) = f_{BC}(p_2, V_2; p_3) \quad (4.1)$$

En este punto invocamos la ley cero, que nos dice que los sistemas A y B también deben de estar en equilibrio, lo que significa que (4.1) debe de ser equivalente a la restricción

$$F_{AB}(p_1, V_1; p_2, V_2) = 0 \quad (4.2)$$

La ecuación (4.1) implica (4.2), pero esta última no depende de p_3 . Lo que quiere decir que p_3 debe de aparecer en (4.1) de tal manera que se pueda cancelar en ambos lados. Cuando se hace tal cancelación, (4.1) nos dice que hay una relación entre los estados del sistema A y el sistema B .

$$\theta_A(p_1, V_1) = \theta_B(p_2, V_2)$$

El valor $\theta(p, V)$ se conoce como *temperatura* del sistema. La función $T = \theta(p, V)$ se conoce como *ecuación de estado*.

El argumento anterior realmente solo nos dice que existe alguna propiedad llamada temperatura. Todavía no hay nada que nos diga el porqué de escoger $\theta(p, V)$ como temperatura y no, digamos $\sqrt{\theta(p, V)}$. En breve veremos que hay, de hecho, una elección canónica para la temperatura que se define en términos de la segunda ley de la termodinámica y una construcción llamada el ciclo de Carnot. Sin embargo, por el momento será suficiente elegir un sistema de referencia para definir la temperatura. La elección estándar es la ecuación de estado del gas ideal (que, como hemos visto, es una buena aproximación a los gases reales con bajas densidades),

$$T = \frac{pV}{Nk_B}$$

4.2 La Primera Ley

La primera ley es simplemente la aserción de la conservación de la energía, junto con el conocimiento de que hay más de una manera de cambiar la energía del sistema. Usualmente se expresa de la siguiente manera

Primera Ley: La cantidad de trabajo que se requiere para cambiar un sistema *aislado* de un estado 1 a un estado 2 es independiente de cómo se implemente el trabajo.

Lo que esta confusa oración nos dice es simplemente que hay otra función de estado de sistema, $E(P, V)$. Esta es la energía. Podemos realizar una cantidad de trabajo W en el sistema aislado de manera tan creativa como queramos: aplastarlo, revolverlo, ponerle adentro un cable y un resistor con una corriente pasando. El método que escojamos no importa: en todo caso, el cambio de energía es $\Delta E = W$.

Sin embargo, para sistemas no aislados, el cambio de energía *no* es equivalente a la cantidad de trabajo realizado. Por ejemplo, podemos tomar dos sistemas a temperaturas distintas y ponerlos en contacto termal. No necesitamos realizar nada de trabajo, pero la energía de cada sistema va a cambiar. Esto nos obliga a aceptar que hay maneras de cambiar la energía del sistema aparte de realizando trabajo. Entonces expresamos

$$\Delta E = Q + W \tag{4.3}$$

donde Q es la cantidad de energía que se transfiere al sistema aparte del trabajo realizado. Esta transferencia de energía surge por diferencias de temperatura. Se le llama *calor*.

El calor *no* es un tipo de energía. Es un proceso — una manera de transferir energía. En ningún sentido podemos dividir la energía $E(p, V)$ del sistema en calor y trabajo: no podemos escribir “ $E = Q + W$ ” porque ni Q ni W son funciones de estado.

Proceso Cuasiestático

En la discusión anterior, la transferencia de energía puede ser tan violenta como uno desee. No hay necesidad de que el sistema se encuentre en equilibrio mientras la energía está siendo añadida: la primera ley tal como se expresó en (4.3) se refiere únicamente a la energía al principio y al final.

De ahora en adelante, seremos más gentiles. Añadiremos o quitaremos energía al sistema muy lentamente, de modo que en cada etapa del proceso el sistema se encuentre efectivamente en equilibrio y pueda ser descrito con variables termodinámicas p y V . Tal proceso se conoce como *cuasiestático*.

Para procesos cuasiestáticos, es útil escribir (4.3) en forma infinitesimal. Desafortunadamente esto lleva a un pequeño dolo de cabeza con la notación. El problema es que queremos mantener la distinción entre $E(p, V)$, que es una función de estado, y Q y W , que no lo son. Esto quiere decir que un cambio infinitesimal en la energía es una derivada total,

$$dE = \frac{\partial E}{\partial p} dp + \frac{\partial E}{\partial V} dV$$

Mientras que una cantidad infinitesimal de trabajo o calor no tiene tal interpretación: es meramente algo pequeño. Para enfatizar esto, es común inventar una nueva notación⁸. Una cantidad pequeña de calor se escribe δQ y una cantidad pequeña de trabajo se escribe δW . La primera ley de la termodinámica en su forma infinitesimal es entonces

$$dE = \delta Q + \delta W \tag{4.4}$$

A pesar de que hemos introducido la primera ley de la termodinámica como si aplicara a todos los tipos de trabajo, de ahora en adelante, es más sencillo si restringimos la discusión a un solo método de aplicarle trabajo a un sistema: apretándolo. Hemos visto en la Sección 1 que el trabajo infinitesimal realizado sobre un sistema es

$$\delta W = -pdV$$

que es lo mismo que “fuerza \times distancia”. Notemos la convención de signo. Cuando $\delta W > 0$, estamos realizando trabajo en el sistema al comprimirlo de modo que $dV < 0$. Sin embargo, cuando el sistema se expande, $dV > 0$ de modo que $\delta W < 0$ y el sistema está realizando trabajo.

⁸En un lenguaje más sofisticado, dE , δW y δQ son uno-formas en el espacio de estados del sistema. El diferencial dE es exacto; δW y δQ no lo son.

Expresando el trabajo como $\bar{d}W = -pdV$ también nos permite subrayar el significado del nuevo símbolo \bar{d} . No hay función $W(p, V)$ que tenga “ $dW = -pdV$ ”. (Por ejemplo, uno podría intentar $W = pV$ pero eso resulta en $dW = -pdV - Vdp$ que no es lo que queremos). La notación $\bar{d}W$ está ahí para recordarnos que el trabajo no es un diferencial exacto.

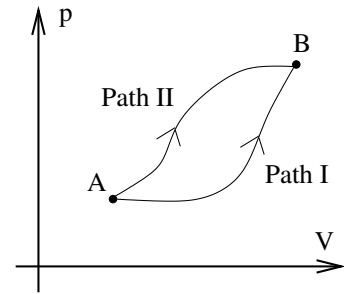


Figura 24:

Supongamos ahora que variamos el estado de un sistema a través de dos caminos de procesos cuasiestáticos diferentes como se muestra en la figura. El cambio en la energía es independiente del camino tomado: es $\int dE = E(p_2, V_2) - E(p_1, V_1)$. En contraste, el trabajo realizado $\int \bar{d}W = -\int pdV$ depende del camino tomado. Esta simple observación probará ser importante para nuestra siguiente discusión.

4.3 La Segunda Ley

“Algunas ocasiones he sido provocado al punto de preguntar a mi compañía cuántos pueden describir la Segunda Ley de la Termodinámica, la ley de la entropía. La respuesta fue fría y negativa. Sin embargo, estaba preguntando el equivalente científico a: ‘¿Has leído alguna obra de Shakespeare?’ ”

C.P.Snow (1959)

No hay duda que C.P. Snow tenía en mente la aserción de que la entropía incrementa. Sin embargo, esta es una consecuencia de la segunda ley, no el mismo axioma. Realmente, todavía ni siquiera tenemos una definición termodinámica de entropía.

La esencia de la segunda ley es que hay una dirección preferida del tiempo. Hay muchos procesos macroscópicos en la naturaleza que no pueden ser invertidos. Las cosas se quiebran. Las líneas de la cara se vuelven más profundas. Las palabras una vez dichas no pueden ser borradas. La segunda ley resume todas las observaciones de ese tipo en una sola aserción sobre el movimiento del calor.

Procesos Reversibles

Antes de expresar la segunda ley, será útil concentrarnos en procesos que pueden suceder sin problemas en ambas direcciones del tiempo. Estos son una clase especial de procesos cuasiestáticos que pueden ser invertidos en el tiempo. Se les llama *procesos reversibles*.

Un proceso reversible debe estar en equilibrio en cada punto del recorrido. Esta es la condición cuasiestática. Pero ahora tenemos la restricción extra de que no haya fricción involucrada.

Para procesos reversibles, podemos tomar un camino redondo – de ida y de vuelta – como se muestra en la derecha. Empezando en el estado (p_1, V_1) , tomamos un camino por abajo a (p_2, V_2) y luego un camino por arriba de vuelta a (p_1, V_1) . La energía es constante debido a que $\oint dE = 0$, pero el trabajo total no es cero: $\oint pdV \neq 0$. Por la primera ley de la termodinámica (4.4), el trabajo realizado por el sistema durante el ciclo debe ser igual al calor $\oint \vec{d}Q = \oint pdV$ que el sistema absorbe. Si pasamos una vez por este ciclo, el sistema realiza trabajo y absorbe calor de sus alrededores; el pasar por el ciclo en la dirección opuesta implicaría trabajo realizado sobre el sistema, que ahora emitiría energía como calor.

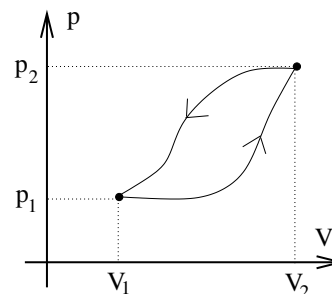


Figura 25:

So de nuestro interés los procesos que se mueven en un ciclo de esta manera, regresando a su punto de partida. Hechos de la manera correcta, convierten calor en trabajo, y eso es muy útil. Podemos pensar en el trabajo como un pistón que se puede usar para mantener andando a un tren de vapor. O un playstation. O un Gran Colisionador de Hadrones.

Declaración de la Segunda Ley

La segunda ley se expresa usualmente de alguna de dos maneras. La primera nos dice cuando la energía puede ser aprovechada. La segunda hace énfasis en la observación de que hay una flecha del tiempo en el mundo macroscópico: el calor fluye de lo caliente a lo frío. Normalmente se expresan como

Segunda Ley à la Kelvin: No es posible ningún proceso que únicamente extraiga calor de un reservorio caliente y lo convierta completamente en trabajo.

Segunda Ley à la Clausius: No es posible ningún proceso que únicamente transfiera calor de un cuerpo frío a uno caliente.

Vale la pena elaborar sobre estas expresiones. Primero, todos tenemos objetos en nuestras cocinas que transfieren calor de un ambiente frío a uno caliente: este es el propósito de un refrigerador. El calor se extrae del interior del refrigerador cuando está frío y se deposita fuera cuando está caliente. ¿Por qué no viola esto la declaración de Clausius? La razón cae en las palabras "únicamente". El refrigerador tiene el

efecto adicional de crear electricidad. En lenguaje termodinámico, el refrigerador opera porque le estamos dando "trabajo". Para entender el significado de la aserción hecha por Clausius, pensemos mejor en poner un objeto caliente en contacto con uno frío. La energía fluye de caliente a frío; nunca en la dirección opuesta.

Las descripciones de Kelvin y Clausius son equivalentes. Suponga, por ejemplo, que construimos una máquina que viola la descripción de Kelvin al extraer calor de un reservorio caliente y convertirlo completamente en trabajo. Podemos usar ese trabajo para hacer andar un refrigerador que pueda extraer calor de una fuente fría y lo deposite en una caliente. La combinación de estas dos máquinas violaría la descripción de Clausius. No es difícil construir un argumento similar para mostrar que "no Clausius" \Rightarrow "no Kelvin".

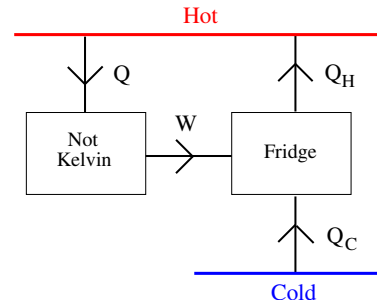


Figura 26:

Nuestra meta en esta sección es mostrar como estas descripciones de la segunda ley nos permiten definir una cantidad llamada "entropía".

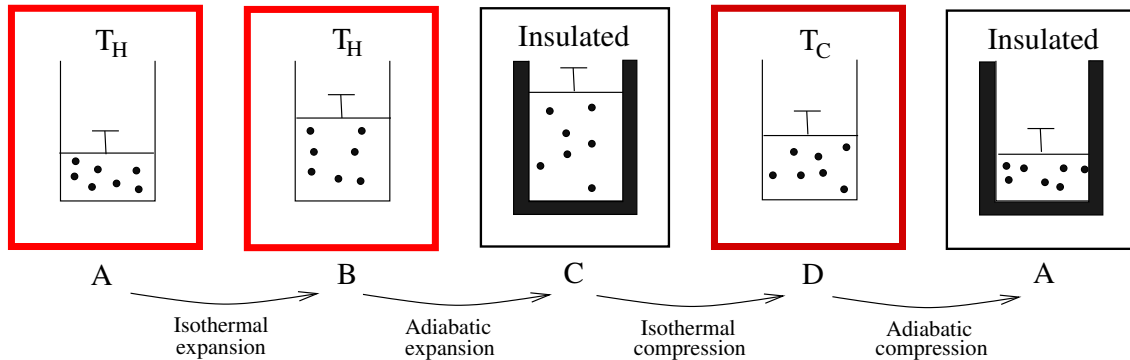


Figura 27: El ciclo de carnot en caricatura.

4.3.1 El Ciclo de Carnot

La declaración de Kelvin de la segunda ley es que no podemos extraer calor de un reservorio caliente y transformarlo completamente en trabajo. A primera vista, esto parece ir contrario a lo que sabemos de ciclos reversibles. Acabamos de ver que estos necesariamente tienen $\oint \vec{d}Q = \oint \vec{d}W$ y por tanto convierten calor en trabajo. ¿Por qué esto no es una contradicción de la declaración de Kelvin?

La clave para entender esto es apreciar que un ciclo reversible hace más que solo extraer calor de un reservorio caliente. También, por necesidad, deposita calor en otra parte. La energía disponible para trabajo es la diferencia entre el calor extraído y el calor perdido. Para ilustrar esto, es muy útil considerar un tipo particular de ciclo reversible llamado *motor de Carnot*. Esto es una serie de procesos reversibles, corriendo en un ciclo y operando entre dos temperaturas T_H y T_C . Toma lugar en cuatro etapas mostradas en caricatura en las Figuras 27 y 28.

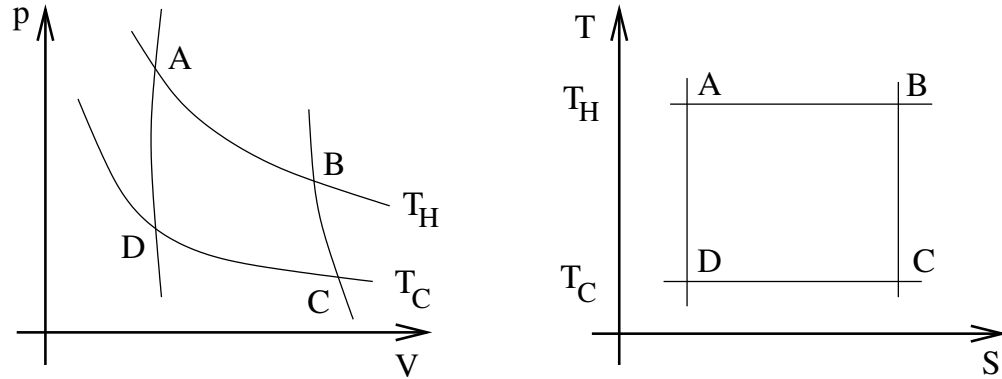


Figura 28: El ciclo de Carnot, mostrado en el plano $p - V$ y el plano $T - S$.

- Expansión isotérmica AB a temperatura constante T_H . El gas empuja hacia el costado de su contenedor y se le permite expandir lentamente. Al hacer esto, se puede utilizar para suministrar energía a nuestra máquina eléctrica favorita. Para mantener la temperatura constante, el sistema tendrá que absorber una cantidad de energía Q_H de sus alrededores.
- Expansión adiabática BC . El sistema está ahora aislado, así que no se absorbe calor. Pero el gas puede seguirse expandiendo. Mientras lo hace, ambos la presión y la temperatura disminuirán.
- Contracción isotérmica CD a temperatura constante T_C . Ahora comenzamos a regresar al sistema a su estado original. Realizamos trabajo sobre el sistema al comprimir el gas. Si estuviéramos comprimiendo un sistema aislado, la temperatura aumentaría. Pero mantenemos al sistema a temperatura fija, de modo que suelta calor Q_C a sus alrededores.
- Contracción adiabática DA . Aislamos al gas de sus alrededores y continuamos la compresión. Ahora la presión y la temperatura ambas incrementan. Lleg-

amos finalmente a nuestro punto inicial cuando el gas se encuentra nuevamente a temperatura T_H .

Al final de estos cuatro pasos, el sistema ha regresado a su sistema original. El calor neto absorbido es $Q_H - Q_C$ que debe de ser igual al trabajo realizado por el sistema. Definimos la *eficiencia* η de un motor como la tasa del trabajo realizado con el calor absorbido del reservorio caliente,

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$$

Idealmente, nos gustaría tomar todo el calor Q_H y convertirlo en trabajo. Tal motor tendría una eficiencia $\eta = 1$ pero violaría la declaración de Kelvin de la segunda ley. Podemos ver el problema en el ciclo de Carnot: tenemos que depositar una cantidad de calor Q_C de vuelta al reservorio frío conforme regresamos al estado original. Y el siguiente resultado dice que el ciclo de Carnot es lo mejor que podemos hacer:

Teorema de Carnot: Carnot es el mejor. O, más precisamente: De todos los motores operando entre dos reservorios de calor, un motor reversible es el más eficiente. Como un simple corolario, todos los motores reversibles tienen la misma eficiencia que depende únicamente en las temperaturas de los reservorios $\eta(T_H, T_C)$.

Demostración: Consideremos un segundo motor — llamémoslo Ivor — operando entre las mismas temperaturas T_H y T_C . Ivor también realiza trabajo W pero, en contraste con Carnot, no es reversible. Supongamos que Ivor absorbe Q'_H del reservorio caliente y deposita Q'_C hacia el frío. Entonces podemos acoplar Ivor a nuestro motor de Carnot original puesto en reversa.

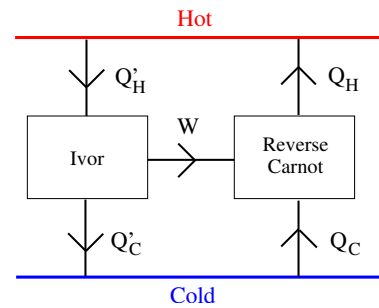


Figura 29:

El trabajo W realizado por Ivor ahora hace que Carnot funcione. El efecto neto de los dos motores es extraer $Q'_H - Q_H$ del reservorio caliente y, por conservación de la energía, depositar la misma cantidad $Q'_C - Q_C = Q'_H - Q_H$ hacia el frío. Pero la declaración de Clausius nos dice que debemos tener $Q'_H \geq Q_H$; si esto no fuera verdad, la energía sería removida del reservorio frío. Un poco de álgebra nos dice que

$$Q'_C - Q'_H = Q_C - Q_H \quad \Rightarrow \quad \eta_{\text{Ivor}} = 1 - \frac{Q'_C}{Q'_H} = \frac{Q_H - Q_C}{Q'_H} \leq \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} = \eta_{\text{Carnot}}$$

El resultado de este argumento es el que queríamos, esto es,

$$\eta_{\text{Carnot}} \geq \eta_{\text{Ivor}}$$

Ahora el corolario es sencillo de probar. Suponiendo que Ivor fuera reversible, podríamos usar el mismo argumento de arriba para probar que $\eta_{\text{Ivor}} \geq \eta_{\text{Carnot}}$, así que debe de ser verdad que $\eta_{\text{Ivor}} = \eta_{\text{Carnot}}$ si Ivor es irreversible. Además, la eficiencia debe de ser una función únicamente de las temperaturas $\eta_{\text{Carnot}} = \eta(T_H, T_C)$, simplemente porque son las únicas variables en juego. \square

4.3.2 Escala de Temperatura Termodinámica y el Gas Ideal

Recordemos que la ley cero de la termodinámica mostró que hay una función de estado que llamamos temperatura definida de tal manera que toma el mismo valor para dos sistemas en equilibrio. Pero en esos tiempos no había ninguna manera canónica para decidir entre diferentes definiciones de temperatura: $\theta(p, V)$ o $\sqrt{\theta(p, V)}$ o cualquier otra función eran buenas elecciones. Al final tuvimos que elegir un sistema de referencia — el gas ideal — como escala para definir temperatura. Esta fue una decisión bastante arbitraria. Ahora tenemos mejores opciones.

Ya que la eficiencia del ciclo de Carnot depende únicamente de las temperaturas T_H y T_C , podemos usar esto para definir una escala de temperatura que sea independiente de cualquier material. (A pesar de que, como veremos, la escala resultante resulta ser equivalente a la temperatura de gas ideal). Explicaremos ahora brevemente una manera en la que podemos definir una temperatura desde el ciclo de Carnot.

La idea principal es considerar dos motores de Carnot. El primero opera entre dos reservorios $T_1 > T_2$; el segundo entre los otros dos reservorios $T_2 > T_3$. Si el primer motor extrae calor Q_1 entonces debería soltar el calor Q_2 de manera que

$$Q_2 = Q_1 (1 - \eta(T_1, T_2))$$

Los argumentos anteriores nos dicen que $\eta = \eta_{\text{Carnot}}$ es una función únicamente de T_1 y T_2 . Si el segundo motor toma ese mismo calor Q_2 , debe entonces depositar el calor Q_3 en el reservorio a temperatura T_3 , esto se da por

$$Q_3 = Q_2 (1 - \eta(T_2, T_3)) = Q_1 (1 - \eta(T_1, T_2)) (1 - \eta(T_2, T_3))$$

Pero también podemos considerar ambos motores trabajando juntos como un motor de Carnot operando entre reservorios T_1 y T_3 . Este motor extraería calor Q_1 y liberaría el calor Q_3 con una eficiencia $\eta(T_1, T_3)$ tal que

$$Q_3 = Q_1 (1 - \eta(T_1, T_3))$$

El combinar ambos resultados nos dice que la eficiencia debe ser una función que obedece la ecuación

$$1 - \eta(T_1, T_3) = (1 - \eta(T_1, T_2)) (1 - \eta(T_2, T_3))$$

El hecho de que T_2 se cancele en el lado derecho es suficiente para decirnos que

$$1 - \eta(T_1, T_2) = \frac{f(T_2)}{f(T_1)}$$

para alguna función $f(T)$. Ahora, podemos usar la ambigüedad de la definición de temperatura y elegir una función satisfactoria, digamos $f(T) = T$. Por lo tanto, *definimos* la temperatura termodinámica para que sea tal que la eficiencia se de por

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (4.5)$$

El Ciclo de Carnot para un Gas Ideal

Ahora tenemos dos maneras de especificar lo que es la temperatura. La primera surge de analizar la ecuación de estado para un sistema específico pero simple: el gas ideal. Desde esta perspectiva, la temperatura se define como $T = pV/Nk_B$. La segunda definición de temperatura usa el concepto de ciclos de Carnot. Ahora demostraremos que estas dos definiciones son equivalentes al calcular explícitamente la eficiencia de un motor de Carnot para el gas ideal.

Lidiaremos primero con los cambios isotérmicos del gas ideal. Sabemos que la energía del gas depende de la temperatura⁹,

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T \quad (4.6)$$

Por lo que $dT = 0$ significa que $dE = 0$. La primera ley nos dice entonces que $\bar{d}Q = -\bar{d}W$. Para el movimiento a lo largo de la línea AB en el ciclo de Carnot, tenemos

$$Q_H = \int_A^B \bar{d}Q = - \int_A^B \bar{d}W = \int_A^B p dV = \int_A^B \frac{Nk_B T_H}{V} dV = Nk_B T_H \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (4.7)$$

⁹Una confesión: estrictamente hablando, estoy usando información ilegal en el argumento de arriba. El resultado $E = \frac{3}{2}Nk_B T$ surge de la mecánica estadística y si estamos pretendiendo realmente ser científicos Victorianos deberíamos hablar sobre la eficiencia del ciclo de Carnot sin este conocimiento. Claro, podríamos simplemente medir la capacidad calorífica $C_V = \partial E / \partial T|_V$ para determinar $E(T)$ experimentalmente y proceder. Otra alternativa más matemática es notar que no es necesario usar esa forma exacta de la energía para hacer nuestro argumento: solo necesitamos utilizar el hecho de que la energía es una función exclusivamente de la temperatura: $E = E(T)$. Las partes isotérmicas del ciclo de Carnot son trivialmente iguales y podemos reproducir (4.7) y (4.8). Las partes adiabáticas no pueden resolverse de manera exacta sin el conocimiento de $E(T)$ pero sí es posible probar que $V_A/V_B = V_D/V_C$, lo cual es todo lo que necesitamos para derivar la eficiencia (4.9).

De manera similar, el calor que se suelta a lo largo de la línea CD en el ciclo de Carnot es

$$Q_C = -Nk_B T_C \log\left(\frac{V_D}{V_C}\right) \quad (4.8)$$

Lo siguiente es analizar el cambio adiabático del ciclo. Dado que el sistema está aislado, tenemos que $\bar{d}Q = 0$ y todo el trabajo se va hacia la energía: $dE = -pdV$. Mientras tanto, desde (4.6), podemos escribir el cambio de energía como $dE = C_V dT$ donde $C_V = \frac{3}{2}Nk_B$, entonces

$$C_V dT = -\frac{Nk_B T}{V} dV \quad \Rightarrow \quad \frac{dT}{T} = -\left(\frac{Nk_B}{C_V}\right) \frac{dV}{V}$$

Después de integrar, sabemos que

$$TV^{2/3} = \text{constante}$$

Aplicando esto a las líneas BC y DA del ciclo de Carnot, tenemos

$$T_H V_B^{2/3} = T_C V_C^{2/3} \quad , \quad T_C V_D^{2/3} = T_H V_A^{2/3}$$

lo que nos dice que $V_A/V_B = V_D/V_C$. Pero esto significa que los factores de $\log(V/V)$ se cancelan cuando tomamos la razón de los valores de calor. La eficiencia del motor de Carnot para un gas ideal — y por lo tanto para cualquier sistema — se da por

$$\eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad (4.9)$$

Vemos entonces que, efectivamente, la eficiencia utilizando la temperatura del gas ideal coincide con nuestra temperatura termodinámica (4.5).

4.3.3 Entropía

La discusión anterior estuvo restringida a ciclos de Carnot: ciclos reversibles operando entre dos temperaturas. La segunda ley nos dice que no podemos transformar todo el calor extraído como trabajo. Debemos sacrificar un poco. Para generalizar, cambiaremos un poco la notación para que Q siempre denote la energía que el sistema absorbe. Si el sistema suelta calor, entonces Q es negativo. En términos de nuestra notación anterior, $Q_1 = Q_H$ y $Q_2 = -Q_C$. Adicionalmente, $T_1 = T_H$ y $T_2 = T_C$. Entonces, para todos los ciclos de Carnot,

$$\sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Consideremos ahora el ciclo reversible mostrado en la figura, donde cortamos camino del ciclo original. Del ciclo original de Carnot $ABCD$ sabemos que

$$\frac{Q_{AB}}{T_H} + \frac{Q_{CD}}{T_C} = 0$$

Mientras tanto, Podemos ver el cuadrado $EBGF$ como un mini ciclo de Carnot por lo que también tenemos

$$\frac{Q_{GF}}{T_{FG}} + \frac{Q_{EB}}{T_H} = 0$$

¿Qué pasa si ahora consideramos el ciclo $AEFGCD$? Claramente $Q_{AB} = Q_{AE} + Q_{EB}$. Pero también sabemos que el calor que se absorbe a lo largo del segmento FG es igual al liberado en el segmento GF cuando corremos nuestro mini ciclo. Esto sucede debido a que estamos tomando el mismo camino pero en direcciones opuestas, por lo que $Q_{FG} = -Q_{GF}$. Combinando estos resultados con las dos ecuaciones anteriores tenemos

$$\frac{Q_{AE}}{T_H} + \frac{Q_{FG}}{T_{FG}} + \frac{Q_{CD}}{T_C} = 0$$

Si cortamos más y más camino, será conveniente considerar cualquier ciclo reversible como construido por segmentos isotérmicos y adiabáticos infinitesimalmente pequeños. Sumando todas las contribuciones Q/T a lo largo del camino, aprendemos que el calor total que se absorbe en cualquier ciclo reversible debe obedecer

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Esta es una aserción muy importante. Significa que si cambiamos de manera reversible nuestro sistema de estado A a estado B , la cantidad $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ será independiente del camino tomado. Cualquiera de los dos caminos mostrados en la figura darán el mismo resultado:

$$\int_{\text{Path I}} \frac{dQ}{T} = \int_{\text{Path II}} \frac{dQ}{T}$$

Dado un estado de referencia O , esto nos permite definir una nueva función de estado. La llamamos *entropía*, S

$$S(A) = \int_0^A \frac{dQ}{T} \tag{4.10}$$

La entropía depende solamente del estado del sistema: $S = S(p, V)$. Es independiente del camino tomado para llegar a ese estado. Ni siquiera es necesario tomar un camino reversible: siempre y cuando el sistema se encuentre en equilibrio, tiene una entropía bien definida (por lo menos relativa a algún estado de referencia).

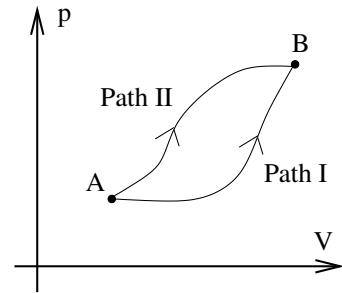


Figura 31:

No hemos mencionado microestados para definir entropía. Sin embargo, esta es claramente la misma cantidad que conocimos en la Sección 1. De (4.10), podemos escribir $dS = \bar{d}Q/T$, para que la primera ley de la termodinámica (4.4) sea escrita de la forma (1.16),

$$dE = TdS - pdV \quad (4.11)$$

Irreversibilidad

¿Qué podemos decir sobre caminos que no sean reversibles? Por el teorema de Carot, sabemos que un motor irreversible que opera entre dos temperaturas T_H y T_C es menos eficiente que un ciclo de Carnot. Usaremos la misma notación que en la demostración del teorema de Carnot; el motor de Carnot extrae calor Q_H y libera el calor Q_C ; el motor irreversible extrae calor Q'_H y libera Q'_C . Ambos hacen la misma cantidad de trabajo $W = Q_H - Q_C = Q'_H - Q'_C$. Podemos entonces escribir

$$\begin{aligned} \frac{Q'_H}{T_H} - \frac{Q'_C}{T_C} &= \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_C}{T_C} + (Q'_H - Q_H) \left(\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_C} \right) \\ &= (Q'_H - Q_H) \left(\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_C} \right) \leq 0 \end{aligned}$$

En la segunda línea, hemos usado $Q_H/T_H = Q_C/T_C$ para un ciclo de Carnot y para llegar a la desigualdad hemos utilizado el resultado del teorema de Carnot, $Q'_H \geq Q_H$ (junto con el hecho de que $T_H > T_C$).

El resultado anterior aplica para cualquier motor operando entre dos temperaturas. Sin embargo, por el mismo método que usamos anteriormente de cortar camino de un ciclo de Carnot, podemos fácilmente generalizar el resultado para cualquier camino, reversible o irreversible. Colocando de vuelta los signos negativos para que el calor liberado y el calor absorbido tengan signos opuestos, llegamos al resultado conocido como la *desigualdad de Clausius*.

$$\oint \frac{\bar{d}Q}{T} \leq 0$$

Podemos expresar esto de una manera un poco más familiar. Suponga que tenemos dos posibles caminos entre los estados A y B , como se muestra en la figura. El Camino I (Path I) es irreversible mientras que el Camino (Path) II es reversible. La desigualdad de Clausius nos dice que

$$\begin{aligned} \oint \frac{\bar{d}Q}{T} &= \int_I \frac{\bar{d}Q}{T} - \int_{II} \frac{\bar{d}Q}{T} \leq 0 \\ \Rightarrow \int_I \frac{\bar{d}Q}{T} &\leq S(B) - S(A) \end{aligned} \quad (4.12)$$

Supongamos adicionalmente que el Camino I es adiabático, lo que significa que se encuentra aislado del ambiente. Entonces $\delta Q = 0$ y vemos que la entropía de cualquier sistema aislado nunca disminuye,

$$S(B) \geq S(A) \quad (4.13)$$

Encima de esto, si un proceso adiabático es reversible, entonces los dos estados resultantes tendrán entropía equivalente.

La segunda ley, como fue expresada en (4.13), es responsable por la dirección del tiempo que observamos en el mundo macroscópico. Sistemas aislados pueden evolucionar solamente a sistemas con igual o mayor entropía. Esto coincide con la descripción de la segunda ley que vimos en la Sección 1.2.1 utilizando la definición de entropía que usó Boltzmann.

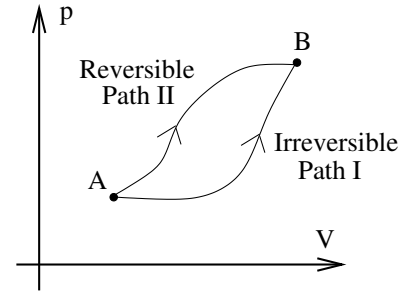


Figura 32:

4.3.4 Superficies Adiabáticas

La consecuencia más importante de la segunda ley es la existencia de una nueva función de estado, la entropía. A las superficies de entropía constante de las llama *superficies adiabáticas*. Estos estados que se encuentran en alguna superficie adiabática pueden ser alcanzados realizando trabajo sobre el sistema al mismo tiempo que prohibimos la absorción o liberación de calor. En otras palabras, estos son estados que pueden ser alcanzados por procesos adiabáticos con $\delta Q = 0$, que es equivalente a $dS = 0$.

De hecho, para los sistemas más simples como el gas ideal, que requiere solamente dos variables p y V para especificar el estado, no necesitamos la segunda ley para inferir la existencia de una superficie adiabática. En ese caso, la superficie adiabática es realmente la línea adiabática en el espacio de estados bidimensional. La existencia de esta línea surge directamente de la primera ley. Para ver esto, escribimos el cambio de energía para un proceso adiabático utilizando (4.4) junto con $\delta Q = 0$,

$$dE + pdV = 0 \quad (4.14)$$

Veamos a la misma energía como función de p y V para poder escribir

$$dE = \frac{\partial E}{\partial p} dp + \frac{\partial E}{\partial V} dV$$

Entonces la condición para un proceso adiabático (4.14) se convierte en

$$\frac{\partial E}{\partial p} dp + \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right) dV = 0$$

Lo que nos dice que la pendiente de la línea adiabática se da por

$$\frac{dp}{dV} = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right) \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)^{-1} \quad (4.15)$$

La ventaja de este cálculo es que si estamos en un estado especificado por (p, V) y transferimos trabajo, pero no calor, al sistema entonces necesariamente nos movemos a lo largo de una línea en el espacio de estados determinada por (4.15). Si nos queremos mover fuera de esta línea, tenderemos que añadir calor al sistema.

Sin embargo, el análisis anterior no se traduce a sistemas más complicados donde se necesitan más de dos variables para especificar el estado. Suponga que el estado del sistema se especifica por tres variables. La expresión para la primera ley de la termodinámica ahora gana un término extra, reflejando el hecho de que hay más maneras de añadir energía al sistema,

$$dE = \bar{d}Q - pdV - ydX$$

Ya hemos visto ejemplos de esto con $y = -\mu$, el potencial químico, y $X = N$, el número de partículas. Otro ejemplo muy común es $y = -M$, la magnetización, y $X = H$, el campo magnético aplicado. Para nuestros propósitos, no será de importancia lo que sean las variables x y y : solamente que existen. Necesitamos escoger tres variables para especificar el estado. Cualesquiera funcionarán, pero escogeremos p , V y X , y veremos la energía como una función de estas: $E = E(p, V, X)$. Un proceso adiabático ahora requiere

$$dE + pdV + ydX = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial E}{\partial p} dp + \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right) dV + \left(\frac{\partial E}{\partial X} + y \right) dX = 0 \quad (4.16)$$

Pero esta ecuación no necesariamente especifica una superficie en \mathbf{R}^3 . Para ver que esto no es suficiente, podemos revisar algunos ejemplos. Considere \mathbf{R}^3 , parametrizado por z_1 , z_2 y z_3 . Si nos movemos en alguna dirección infinitesimal que satisfaga

$$z_1 dz_1 + z_2 dz_2 + z_3 dz_3 = 0$$

entonces podemos integrar esta ecuación para ver que nos estamos moviendo en la superficie de una esfera,

$$z_1^2 + z_2^2 + z_3^2 = \text{constante}$$

Por otra parte, si nos movemos en una dirección infinitesimal que satisfaga la condición

$$z_2 dz_1 + dz_2 + dz_3 = 0 \quad (4.17)$$

Entonces ya no hay una superficie asociada a nuestro movimiento. Efectivamente, es posible ver que si se mueve de manera que obedezca (4.17), puede llegar a cualquier punto en \mathbf{R}^3 desde cualquier otro punto.

En general, un movimiento infinitesimal en la dirección

$$Z_1 dz_1 + Z_2 dz_2 + Z_3 dz_3 = 0$$

tiene la interpretación de movimiento en una superficie solo si las funciones Z_i satisfacen la condición

$$Z_1 \left(\frac{\partial Z_2}{\partial z_3} - \frac{\partial Z_3}{\partial z_2} \right) + Z_2 \left(\frac{\partial Z_3}{\partial z_1} - \frac{\partial Z_1}{\partial z_3} \right) + Z_3 \left(\frac{\partial Z_1}{\partial z_2} - \frac{\partial Z_2}{\partial z_1} \right) = 0 \quad (4.18)$$

Entonces, para sistemas de tres o más variables, la existencia de una superficie adiabática no es garantizada únicamente por la primera ley. Se requiere la segunda ley. Esta asegura la existencia de una función de estado S tal que los procesos adiabáticos se muevan a lo largo de superficies con S constante. En otras palabras, la segunda ley nos dice que (4.16) satisface (4.18).

De hecho, hay una manera más directa de inferir la existencia de superficies adiabáticas que utiliza la segunda ley pero no necesita todo el procedimiento con los ciclos de Carnot. Trabajaremos nuevamente con un sistema que se especifica con tres variables, aunque el argumento aplicara para cualquier número. Ahora escogemos las variables V , X y la energía interna E . Empezamos en el estado A que se muestra en la figura. Demostraremos que la descripción de Kelvin de la segunda ley implica que no es posible alcanzar ambos estados B y C a través de procesos adiabáticos reversibles. Lo importante de estos estados es que tienen los mismos valores de V y X y difieren solamente en sus energías E .

Para probar esto, supongamos lo opuesto: podemos alcanzar ambos estados B y C mediante procesos adiabáticos reversibles. Entonces podemos empezar en A y movernos hacia B . Ya que la energía disminuye, el sistema realiza trabajo a lo largo del camino pero, ya que el camino es adiabático, no hay intercambio de calor. Ahora nos movemos de B a C . Dado que $dV = dX = 0$ en esta trayectoria, no realizamos trabajo pero la energía interna E cambia por lo que el sistema absorbe calor Q de su ambiente. Finalmente, realizamos trabajo en el sistema para movernos desde C de vuelta a A .

Sin embargo, a diferencia del ciclo de Carnot, no devolvemos calor al ambiente en este trayecto de regreso debido a que, como suponemos, este segundo camino también es adiabático. El resultado final es que hemos extraído calor Q y lo hemos usado para realizar trabajo $W = Q$. Esta es una contradicción con la descripción de Kelvin de la segunda ley.

La ventaja de este argumento es que el espacio de estados puede ser poblado por superficies adiabáticas tal que cada línea vertical a V y X constantes interseca la superficie solo una vez. Podemos describir estas superficies con alguna función $S(E, V, X) = \text{constante}$. Esta función es la entropía.

El argumento anterior demuestra que la descripción de Kelvin de la segunda ley implica la existencia de superficies adiabáticas. Uno puede preguntarse si podemos hacer el argumento hacia la otra dirección utilizando la existencia de superficies adiabáticas como la base de la segunda ley, deshaciéndonos así de las descripciones de Kelvin y Clausius. De hecho, podemos cumplir eso casi por completo. De la discusión anterior debe ser claro que la existencia de superficies adiabáticas implica que la adición de calor es proporcional al cambio en la entropía $\bar{d}Q \sim dS$. Sin embargo, falta demostrar que el factor integrante que relaciona a ambos es la temperatura tal que $\bar{d}Q = TdS$. Esto puede realizarse regresando a la ley cero. Una descripción bastante simple del argumento puede encontrarse al final del Capítulo 4 del libro de Pippard. Esto motiva una descripción matemáticamente concisa de la segunda ley dada por Carathéodory.

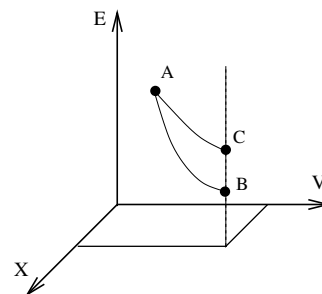


Figura 33:

Segunda Ley à la Carathéodory: Las superficies adiabáticas existen. De manera más poética: Si quieres ser capaz de regresar, hay unos lugares donde no puedes ir solo a través del trabajo. A veces necesitas un poco de calor.

Lo que le falta a esta descripción es quizá el aspecto más importante de la segunda ley: la dirección del tiempo. Sin embargo, esto puede ser remediado fácilmente agregando la pieza adicional de información que dice qué lado de la superficie puede alcanzarse con procesos irreversibles. En un lado de la superficie está el futuro, en el otro está el pasado.

4.3.5 Una Historia de la Termodinámica

LA historia del calor y la termodinámica es larga y complicada, involucra errores, lecciones de diferentes áreas de estudio como la ingeniería y la medicina, y muchos

personajes interesantes, de los cuales más de uno encontró una razón para cambiar su nombre en algún punto de la historia¹⁰.

A pesar de que las ideas de “calor” se encuentran muy temprano en la historia, un buen punto de partida moderno es desde la teoría *calórica* de Lavoisier en 1787. Esta postulaba que el calor era un fluido conservado con una tendencia de repelerse así mismo, de esta manera fluyendo de cuerpos calientes a cuerpos fríos. Por un tiempo fue una excelente teoría que explicaba muchas de las propiedades del calor. Claramente, también era incorrecta.

La teoría de Lavoisier seguía siendo relevante hace 30 años cuando el ingeniero Francés Sadi Carnot realizó el análisis de los motores de vapor que vimos anteriormente. Carnot entendía todos esos procesos en términos de la teoría calórica. Él estaba inspirado por la mecánica de las ruedas hidráulicas y veía el flujo del calórico de cuerpos calientes a fríos como análogo a la caída de agua de arriba hacia abajo. Este trabajo fue después extendido y formulado en un panorama más matemático por otro físico Francés, Émile Clapeyron. Para la década de 1840, las propiedades del calor eran vistas por casi todos a través de los ojos de la teoría calórica de Carnot-Clapeyron.

Sin embargo, las primeras heridas en la teoría calórica ya habían aparecido antes del siglo XIX debido al trabajo de Benjamin Thompson. Nacido en la colonia Inglesa de Massachusetts, el CV de Thompson incluye trabajo como mercenario, científico y humanitario. Él fue el inventor de la ropa interior térmica y pionero de la sopa de cocina para los pobres. Para el final del siglo XVIII, Thompson vivía en Munich bajo el glorioso nombre “Conde Rumford del Sacro Imperio Romano Germánico”, donde fue acusado de estar involucrado con artillería para el Ejército de Prusia. Pero su mente estaba ocupada en otras cosas. Al perforar cañones, Rumford se sorprendía de la cantidad de calor que producía la fricción. Según la teoría de Lavoisier, este calor debería ser pensado como fluido calórico apachurrado desde el cañón. Sin embargo parecía ser inagotable: cuando el cañón era agujereado una segunda vez, no había pérdida en su habilidad de producir calor. Thompson/Rumford sugirieron que la causa del calor no podía ser un calórico conservado. En lugar de esto, él atribuía el calor correctamente, aunque de manera un poco críptica, al “movimiento”.

Habiendo dejado un gran agujero en la teoría de Lavoisier, Rumford le puso sal a la herida al casarse con su viuda. Aunque, siendo justos, para este punto a Lavoisier no podría importarle menos. Rumford fue honrado por Gran Bretaña, cambiando su

¹⁰Puede encontrar una descripción más larga de esta historia en las notas de Michael Fowler de la Universidad de Virginia: <http://galileo.phys.virginia.edu/classes/152.mf1i.spring02/HeatIndex.htm>

nombre de nuevo a Sir Benjamin Thompson y así fue como fundó la Institución Real de Gran Bratana (Royal Institution).

El trayecto desde la observación de Thompson hasta la comprensión de la primera ley de la termodinámica fue largo. Particularmente, dos personas se llevan el crédito.

En Manchester, Inglaterra, James Joule realizó una serie de experimentos increíblemente precisos. Mostró cómo diferentes tipos de trabajo — ya sea mecánico o eléctrico — podrían calentar agua. Más importante, que la cantidad que la temperatura se incrementaba dependía únicamente de la cantidad de trabajo y no de la manera en la que este era aplicado. En su publicación “El Equivalente Mecánico del Calor” de 1843, proporcionó evidencia cuantitativa de que el trabajo podía ser convertido en calor.

Sin embargo, aparentemente Joule no fue el primero. Un año antes, en 1842, el médico Alemán Julius von Mayer llegó a la misma conclusión mediante una investigación muy distinta: sangría. Trabajando en una embarcación en las Indias Orientales Holandesas, Mayer se dio cuenta que la sangre en las venas de los marineros era más roja en Alemania. Supuso que se debía a que el cuerpo necesitaba quemar menos combustible para mantenerse caliente. No solo descifró básicamente como el proceso de oxidación es responsable de proporcionarle la energía al cuerpo, pero, increíblemente, fue capaz de empujar esto hacia una comprensión de cómo el trabajo y el calor se relacionan. A pesar de tener un entrenamiento científico limitado, usó su intuición junto con valores experimentales conocidos sobre las capacidades caloríficas C_p y C_V de los gases, para determinar esencialmente el mismo resultado que Joule encontró con procedimientos más directos.

Los resultados de Thompson, Mayer y Joule fueron sintetizados en una publicación de 1847 por Hermann von Helmholtz, quien es generalmente acreditado como el primero en dar una formulación precisa de la primera ley de la termodinámica. (Aunque un tipo de Swansea llamado William Grove tuvo un buen, pero confuso, argumento de unos años antes). Vale la pena enfatizar la importancia histórica de la primera ley: esta fue la primera vez que la conservación de la energía fue elevada a ser una idea clave en la física. A pesar de que ya se sabía por siglos que cantidades como “ $\frac{1}{2}mv^2 + V$ ” se conservaban en ciertos problemas mecánicos, esto normalmente se veía más como una curiosidad matemática que como un principio de la naturaleza. La razón, claramente, es que la fricción es algo importante en la mayoría de los procesos y la energía no aparenta ser conservada. El descubrimiento de la conexión entre energía, trabajo y calor cambió esto. Sin embargo, tomó más de medio siglo para que Emmy Noether explicara la verdadera razón detrás de la conservación de la energía.

Con Helmholtz, la primera ley fue esencialmente alcanzada. Faltaba la segunda. Esta tomó otras dos décadas, con las piezas siendo juntadas por diferentes personas, notablemente William Thomson y Rudolph Clausius.

William Thomson nació en Belfast pero se mudó a Glasgow a los 10 años. Vino a Cambridge a estudiar pero rápidamente regresó a Glasgow donde permaneció por el resto de su vida. Después de su trabajo como científico, ganó fama como ingeniero involucrándose en los primeros cables transatlánticos. Por esto se convirtió en Lord Kelvin, con el nombre elegido por el río Kelvin que pasa cerca de la Universidad de Glasgow. Él fue el primero en entender la importancia del cero absoluto y en definir una escala termodinámica de temperatura que ahora lleva el nombre de su río favorito. Presentamos la formulación de Kelvin de la segunda ley de la termodinámica anteriormente en esta Sección.

En Alemania, Rudolph Clausius estaba desarrollando las mismas ideas que Kelvin. Pero él logró ir más lejos y, en 1865, presentó el argumento termodinámico para la existencia de la entropía que vimos en la Sección 4.3.3. Clausius introdujo modestamente la unidad “Clausius” (de símbolo **Cl**) para la entropía, pero no fue adoptada.

4.4 Potenciales Termodinámicos: Energías Libres y Entalpía

Para este punto tenemos toda una colección de variables termodinámicas. El estado del sistema es dictado por la presión p y el volumen V . Desde estos, podemos definir temperatura T , energía E y entropía S . También podemos combinar y relacionar. El estado del sistema puede ser indicado por T y V ; o E y V ; o T y p ; o V y S ...

Aunque tengamos la libertad de elegir las variables que queramos, algunas cantidades son naturalmente mejor expresadas en términos de ciertas variables que de otras. Ya hemos visto ejemplos tanto en la Sección 1 como en esta. Si estamos hablando de energía E , es mejor indicar el estado en términos de S y V , entonces tendríamos $E = E(S, V)$. En estas variables la primera ley queda en buena forma (4.11).

De manera equivalente, invirtiendo esto, la entropía debe ser pensada como una función de E y V , tal que $S = S(E, V)$. Esto no solo es matemática bonita: también tiene significado físico ya que, como vimos anteriormente, a energías fijas la segunda ley nos dice que la entropía nunca disminuye.

¿Cuál es la cantidad natural para considerar a temperatura T constante, en lugar de energía E constante? De hecho, ya respondimos esto en la Sección 1.3 al hablar sobre minimizar la energía libre de Helmholtz,

$$F = E - TS$$

Los argumentos de la Sección 1.3 eran basados en una perspectiva microscópica de la entropía. Pero con nuestro entendimiento termodinámico de la segunda ley, podemos fácilmente repetir el argumento sin mencionar distribuciones de probabilidad. Consideremos nuestro sistema en contacto con un reservorio de calor tal que la energía total E_{total} del sistema combinado es fija. La entropía combinada es entonces

$$\begin{aligned} S_{\text{total}}(E_{\text{total}}) &= S_R(E_{\text{total}} - E) + S(E) \\ &\approx S_R(E_{\text{total}}) - \frac{\partial S_R}{\partial E_{\text{total}}} E + S(E) \\ &= S_R(E_{\text{total}}) - \frac{F}{T} \end{aligned}$$

La entropía total nunca puede disminuir; la energía libre del sistema nunca puede incrementar.

Una situación interesante que consideraremos en la siguiente sección es la de un sistema el cual, a temperatura y volumen fijos, tiene dos estados de equilibrio distintos. ¿Cuál escoge? La respuesta es aquel que tenga menor energía libre, ya que fluctuaciones termales aleatorias tenderán a llevarnos a ese estado, pero raramente nos regresan.

Ya mencionamos en la Sección 1.3 que la energía libre es una transformación de Legendre de la energía; es naturalmente pensada como una función de T y V , lo cual se refleja en la variación infinitesimal

$$dF = -SdT - pdV \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S \quad , \quad \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p \quad (4.19)$$

También podemos explicar qué es lo libre de esta energía. Consideremos un sistema sobre un camino isotérmico reversible, de estado A a estado B . Dado que la temperatura es constante, el cambio en la energía libre es $dF = -pdV$, entonces

$$F(B) - F(A) = - \int_A^B pdV = -W$$

donde W es el trabajo realizado por el sistema. La energía libre es una medida de la cantidad de energía disponible para realizar trabajo a temperaturas finitas.

Energía Libre de Gibbs

Podemos considerar sistemas sin volumen fijo pero con presión fija. Para esto, imaginaremos nuevamente un sistema en contacto con un reservorio a temperatura T . Sus

volúmenes pueden fluctuar pero el volumen total V_{total} del sistema y el reservorio combinados debe ser fijo. La entropía total es

$$\begin{aligned} S_{\text{total}}(E_{\text{total}}, V_{\text{total}}) &= S_R(E_{\text{total}} - E, V_{\text{total}} - V) + S(E, V) \\ &\approx S_R(E_{\text{total}}, V_{\text{total}}) - \frac{\partial S_R}{\partial E_{\text{total}}} E - \frac{\partial S_R}{\partial V_{\text{total}}} V + S(E, V) \\ &= S_R(V_{\text{total}}) - \frac{E + pV - TS}{T} \end{aligned}$$

A temperatura y presión fijas deberíamos minimizar la *Energía de Gibbs*

$$G = F + pV = E + pV - TS \quad (4.20)$$

Esta es una transformada de Legendre de F , esta vez intercambiando volumen por presión: $G = G(T, p)$. La variación infinitesimal es

$$dG = -SdT + Vdp$$

En nuestra discusión hemos ignorado el número de partículas N . Sin embargo, ambos F y G dependen implícitamente de N (como puede el lector comprobar reexaminando los ejemplos de F calculados anteriormente en el curso). Si también consideramos cambios dN entonces cada variación tendrá un término adicional μdN , entonces

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad \text{and} \quad dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (4.21)$$

Mientras que F puede tener una dependencia de N arbitrariamente complicada, la energía de Gibbs G tiene una dependencia muy simple. Para ver esto, solamente necesitamos dar un vistazo a las propiedades de las diferentes variables y hacer el mismo tipo de argumento que vimos en la Sección 1.4.1. De su definición (4.20), vemos que la energía de Gibbs es extensiva. Es una función de p , T y N , de las cuales solo N es extensiva. Por lo tanto

$$G(p, T, N) = \mu(p, T)N \quad (4.22)$$

donde el hecho de que el coeficiente de proporcionalidad sea μ es debido a la variación (4.21) que nos dice que $\partial G / \partial N = \mu$.

La energía de Gibbs es frecuentemente utilizada por químicos, para quienes las reacciones usualmente toman lugar a presión constante en vez de volumen constante. (Cuando un químico habla de “energía libre”, usualmente se refieren a G . Para un físico, “energía libre” usualmente significa F). En la siguiente sección haremos uso del resultado (4.22) cuando llegemos al tema de transiciones de fase de primer orden.

4.4.1 Entalpía

Hay un último tipo de combinación que podemos considerar: sistemas con energía y presión fijas. Estos sistemas son gobernados por la *entalpía*,

$$H = E + pV \quad \Rightarrow \quad dH = TdS + Vdp$$

A las cuatro cantidades E , F , G y H ocasionalmente se les refiere como *potenciales termodinámicos*.

4.4.2 Relaciones de Maxwell

Cada uno de los potenciales termodinámicos tiene un regalo curioso para nosotros. Empecemos considerando la energía. Como cualquier otra función de estado, puede verse como una función de cualesquiera otras dos variables que especifiquen el sistema. Sin embargo, la primera ley (4.11) sugiere que es más natural ver a la energía como función de entropía y volumen: $E = E(S, V)$. Esto tiene la ventaja de que las derivadas parciales son cantidades familiares,

$$\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V = T \quad , \quad \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S = -p$$

Hemos visto ambos resultados en la Sección 1. Es interesante también ver las derivadas parciales mixtas, $\partial^2 E / \partial S \partial V = \partial^2 E / \partial V \partial S$. Esto nos da a relación

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V \quad (4.23)$$

Este resultado es matemáticamente trivial y aún así, lo contrario de obvio. Es la primera de cuatro identidades conocidas como las *relaciones Maxwell*.

Las otras relaciones de Maxwell se derivan jugando al mismo juego con F , G y H . Desde las propiedades (4.19) vemos que sacando las derivadas parciales mixtas de la energía libre tenemos

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \quad (4.24)$$

La energía de Gibbs nos da

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad (4.25)$$

Mientras que la entalpía es

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p \quad (4.26)$$

Las cuatro relaciones de Maxwell (4.23), (4.24), (4.25) y (4.26) son increíbles identidades matemáticas que funcionan para cada sistema. Son particularmente útiles ya que relacionan cantidades que son directamente medibles con esas que son más difíciles de determinar experimentalmente, como la entropía.

No es muy difícil recordar las relaciones de Maxwell. Las multiplicaciones cruzadas siempre dan términos en pares: TS y pV , lo cual se da por razones dimensionales. Las cuatro relaciones son simplemente las cuatro maneras de construir ese tipo de ecuaciones. La única parte confusa es descifrar los signos negativos.

Capacidades Caloríficas Reexaminadas

Tomando más derivadas de las relaciones de Maxwell, podemos derivar aún más ecuaciones que involucran cantidades más inmediatas. Se le pedirá al lector demostrar varias de estas en la hoja de ejemplos, incluyendo resultados para la capacidad calorífica a volumen constante, $C_V = T \partial S / \partial T|_V$, así como a presión constante $C_p = T \partial S / \partial T|_p$. Algunos resultados útiles incluyen,

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_V, \quad \left. \frac{\partial C_p}{\partial p} \right|_T = -T \left. \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right|_p$$

También demostrará la relación entre estas dos capacidades caloríficas

$$C_p - C_V = T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

Esta última expresión tiene una simple consecuencia. Considere, como ejemplo, un gas ideal que obedece $pV = Nk_B T$. Evaluando al lado derecho tenemos

$$C_p - C_v = Nk_B$$

Hay una razón intuitiva por la cual C_p es mayor que C_V . Si a volumen constante se agrega calor a un sistema, este se aprovecha en su totalidad para incrementar la temperatura. Por otra parte, a presión constante, parte de esta energía causará la expansión del sistema, así realizando trabajo. Esto deja menos energía para subir la temperatura, asegurando que $C_p > C_V$.

4.5 La Tercera Ley

La segunda ley habla únicamente sobre diferencias de entropía. Podemos ver esto en (4.10) donde la entropía se define con respecto a un estado de referencia. La tercera

ley, ocasionalmente llamada el *postulado de Nernst*, nos da una escala absoluta para entropía. Usualmente se toma como

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

De hecho podemos relajar esta escala para permitir entropía finita (pero densidad de entropía S/N decreciente). Sabemos de la definición de Boltzmann que, a $T = 0$, la entropía es simplemente el logaritmo de la degeneración del estado base del sistema. La tercera ley requiere $S/N \rightarrow 0$ tal que $T \rightarrow 0$ y $N \rightarrow \infty$. Esto nos dice que la entropía del estado base no puede crecer extensivamente con N .

La tercera ley no tiene el mismo impacto que sus predecesores. Cada una de las primeras tres leyes nos dan una nueva función de estado para el sistema: la ley cero nos da la temperatura, la primera ley la energía, y la segunda ley la entropía. La tercera ley no tiene esta recompensa.

Una consecuencia inmediata de la tercera ley es que las capacidades caloríficas también deben tender a cero cuando $T \rightarrow 0$. Esto viene de la ecuación (1.10)

$$S(B) - S(A) = \int_A^B dT \frac{C_V}{T}$$

Si la entropía a temperatura cero es finita, la integral converge, lo que nos dice que $C_V \rightarrow T^n$ para algún $n \geq 1$ o más rápido. Desde varios ejemplos anteriores con capacidades caloríficas podemos ver que esto es cierto. (El caso de un gas de Fermi degenerado está justo en el borde con $n = 1$). Sin embargo, en cualquier caso el hecho de que la capacidad calorífica desaparezca se da por efectos cuánticos descartando grados de libertad. En cambio, en la pura física clásica, normalmente encontramos capacidades caloríficas constantes tal como en el gas ideal clásico (2.10) o la ley de Dulong-Petit (3.15). Ambos violarían la tercera ley. Por lo tanto la tercera ley es una admisión de que el mundo de baja temperatura no es clásico, sino cuántico.

Si pensamos en estos sistemas de manera cuántica, es fácil ver por qué la tercera ley funciona. Un sistema que viole la tercera ley tendría un muy grande – de hecho, extensivo – número de estados base. Pero las degeneraciones grandes no se dan naturalmente en la mecánica cuántica. Adicionalmente, incluso si ajustamos los parámetros del hamiltoniano para tener muchos estados base, cualquier perturbación cancelaría la degeneración, introduciendo discrepancias en la energía de los sistemas. Desde esta perspectiva, la tercera ley es una simple consecuencia de las propiedades de los problemas de eigenvalores de las matrices grandes.

5. Transiciones de Fase

Una *transición de fase* es un cambio abrupto discontinuo en las propiedades de un sistema. Ya hemos visto un ejemplo de una transición de fase en la condensación de Bose-Einstein. En ese caso tuvimos que buscar detalladamente para ver la discontinuidad: se estaba escondiendo en la derivada de la capacidad calorífica. En otras transiciones de fase — muchas de las cuales ya son familiares — la discontinuidad es más clara. Algunos ejemplos incluyen vapor que se condensa y se transforma en agua, y esta se congela y se transforma en hielo.

En esta sección exploraremos a detalle un par de transiciones de fase y extraeremos lecciones que son comunes para todas las transiciones de fase.

5.1 Transición de Líquido a Gas

Recordemos nuestra derivación de la ecuación de estado de van der Waals para un gas (2.31) en la Sección 2.5. Podemos escribir esta ecuación como

$$p = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (5.1)$$

donde $v = V/N$ es el volumen por partícula. En la literatura también se ve esta ecuación escrita en términos de densidad de partículas $\rho = 1/v$.

En la derecha fijamos T a diferentes valores y dibujamos la gráfica p contra V dada por la ecuación de van der Waals. Estas curvas son *isotermas* — líneas de temperatura constante. Como podemos ver en el diagrama, las isotermas toman tres valores diferentes dependiendo del valor de T . La curva de arriba muestra la isoterma para valores grandes de T . Aquí podemos ignorar el término $-a/v^2$. (Recordemos que v no puede tomar valores menores que b , lo que refleja el hecho de que los átomos no pueden estar arbitrariamente cerca). El resultado es una función monótona decreciente, que es esencialmente lo mismo que obtendríamos para un gas ideal. En cambio, cuando T es lo suficientemente baja, el segundo término de (5.1) puede competir con el primero. Básicamente, esto sucede cuando $k_B T \sim a/v$ se da en la región permitida $v > b$. Para estos valores de baja temperatura, la isoterma tiene una perturbación.

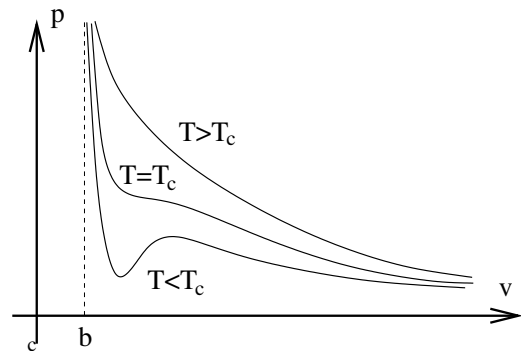


Figura 34:

A una temperatura intermedia, la perturbación se aplanan tal que la curva de abajo se ve como la de arriba. Esto sucede cuando el máximo y el mínimo se encuentran para formar un punto de inflexión. Matemáticamente, buscamos una solución para $dp/dv = d^2p/dv^2 = 0$. Es simple demostrar que estas dos ecuaciones solo tienen solución en la *temperatura crítica* $T = T_c$ tal que

$$k_B T_c = \frac{8a}{27b} \quad (5.2)$$

Veamos a más detalle a la curva $T < T_c$. Para cierto rango de presiones, el sistema puede tener tres diferentes opciones de volumen. Un típico, pero exagerado, ejemplo se muestra en la figura de abajo. ¿Qué está sucediendo? ¿Cómo debemos interpretar el hecho de que el sistema aparenta vivir en tres densidades $\rho = 1/v$ diferentes?

Primero veamos la solución de en medio. Esta tiene propiedades bastante extrañas. Podemos ver de la gráfica que el gradiente es positivo: $dp/dv|_T > 0$. Esto significa que si aplicamos una fuerza al contenedor para contraer el gas, la presión disminuye. El gas no empuja de vuelta, simplemente lo evita. Pero si expandimos el gas, la presión incrementa y el gas empuja más fuerte. Ambas propiedades nos dicen que el gas es inestable en ese estado. Si fuéramos capaces de crear semejante estado, no sería por mucho tiempo ya que cualquier perturbación daría lugar a un rápido y explosivo cambio en la densidad. Si queremos encontrar estados que tengamos más probabilidad de encontrar, debemos analizar las otras dos soluciones.

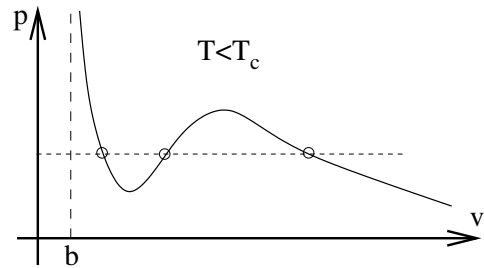


Figura 35:

La solución a la izquierda de la gráfica tiene una v ligeramente b . Pero, recordemos de nuestra discusión de la Sección 2.5 que b es lo más cerca que los átomos pueden estar. Si tenemos $v \sim b$, entonces los átomos están colocados en alta densidad. Adicionalmente, también podemos ver de la gráfica que $|dp/dv|$ es muy grande para esta solución, lo que significa que el estado es muy difícil de contraer: necesitamos añadir mucha presión para cambiar por lo menos un poco el volumen. Tenemos un nombre para este estado: es un *líquido*.

Nuestra derivación original de la ecuación de van der Waals era válida solo para densidades mucho menores que las del estado líquido. Esto significa que no podemos confiar en (5.1) para esta solución. A pesar de eso, es interesante que la ecuación pueda predecir la existencia de los líquidos. Nuestro plan será entonces aceptar esta

consecuencia y explorar qué nos dice la ecuación de van der Waals para transiciones de líquido a gas. Veremos que contiene información sobre muchas de las características cualitativas de una transición de fase.

La última de las tres soluciones es la de la derecha de la figura. Esta solución tiene $v \gg b$ y un valor pequeño de $|dp/dv|$. Es el *estado gaseoso*. Nuestra meta es comprender qué sucede entre el estado líquido y el gaseoso. Sabemos que la ingenua solución de la ecuación de van der Waals de en medio es inestable. ¿A cambio de qué la reemplazamos?

5.1.1 Equilibrio de fase

A lo largo de nuestra derivación de la ecuación de van der Waals en la Sección 2.5, asumimos densidad fija para el sistema. Pero la presencia de dos soluciones — los estados líquido y gaseoso — nos permiten considerar configuraciones más generales: parte del sistema puede ser un líquido y otra parte puede ser gas.

¿Cómo sabremos si esto es cierto? Solo porque ambos estados puedan existir no significa que pueden cohabitar. Puede ser que uno sea más probable que otro. Ya hemos visto en la Sección 1 que algunas condiciones deben ser satisfechas para que dos sistemas existan en equilibrio. Que dos sistemas tengan la misma presión y temperatura garantiza respectivamente equilibrio mecánico y térmico. Pero ambos tipos de equilibrio ya eran garantizados para nuestras dos soluciones de líquido y gas: las dos soluciones se encuentran en la misma isoterma y en el mismo valor de p . Nos queda solamente el requisito sobre el intercambio de partículas entre los sistemas. Este es el requisito del equilibrio químico,

$$\mu_{\text{líquido}} = \mu_{\text{gas}} \tag{5.3}$$

Dada la relación (4.22) entre el potencial químico y la energía de Gibbs, esto se expresa comúnmente como

$$g_{\text{líquido}} = g_{\text{gas}} \tag{5.4}$$

donde $g = G/N$ es la energía de Gibbs por partícula.

Nótese que todas las condiciones de equilibrio involucran solamente cantidades intensivas: p , T y μ . Esto significa que si tenemos alguna situación donde un líquido y un gas estén en equilibrio, podremos tener cualquier número $N_{\text{líquido}}$ de átomos en el estado líquido y cualquiera N_{gas} en el estado gaseoso. ¿Cómo nos podemos asegurar de que se satisfaga el equilibrio químico (5.3)?

Construcción de Maxwell

Queremos resolver $\mu_{\text{líquido}} = \mu_{\text{gas}}$. Pensaremos en el potencial químico como una función de p y T : $\mu = \mu(p, T)$. Importante: ¡no asumiremos $\mu(p, T)$ tiene un solo valor ya que ello sería asumir el resultado que intentamos probar! En su lugar, demostraremos que si fijamos T , la condición (5.3) solo se puede resolver para un valor muy particular de p . Para ver esto, comencemos en el estado líquido a un valor fijo de p y T y avancemos a lo largo de la isoterma. Un cambio infinitesimal en el potencial químico es

$$d\mu = \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_T dp$$

No obstante, podemos obtener una expresión para $\partial\mu/\partial p$ recordando que los argumentos que involucran variables extensivas e intensivas nos dicen que el potencial químico es proporcional a la energía libre de Gibbs: $G(p, T, N) = \mu(p, T)N$ (4.22). Viendo nuevamente la variación de la energía de Gibbs (4.21) sabemos que

$$\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{N, T} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_T N = V \quad (5.5)$$

Integrando a lo largo de la isoterma entonces nos dice el potencial químico de cualquier punto de la curva,

$$\mu(p, T) = \mu_{\text{líquido}} + \int_{p_{\text{líquido}}}^p dp' \frac{V(p', T)}{N}$$

Cuando llegamos al estado gaseoso a la misma presión $p = p_{\text{líquido}}$ a la que empezamos, la condición de equilibrio es $\mu = \mu_{\text{líquido}}$. Lo que significa que la integral tiene que desvanecerse. Gráficamente esto es muy sencillo de describir: las dos áreas sombreadas en la gráfica deben tener la misma área. Esta condición, conocida como la *construcción de Maxwell*, nos dice la presión a la que el gas y el líquido pueden coexistir.

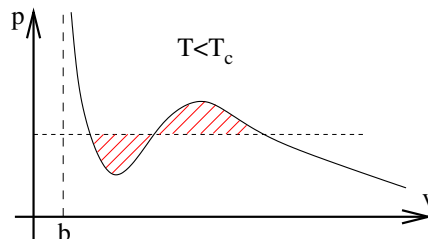


Figura 36:

Debo confesar que hay algo un poco sospechoso sobre la construcción de Maxwell. Ya hemos argumentado que parte de la isoterma con $dp/dv > 0$ no es estable ni físicamente real. Tuvimos que recorrer el camino de la curva para derivar este resultado, pero hay maneras más rigurosas de llegar a esa conclusión.

Para cada isoterma podemos determinar la presión para la cuál los estados líquido y gaseoso están en equilibrio. Esto nos da la *curva de coexistencia* que se muestra por la línea punteada en la Figura 37. Dentro de esta región, el gas y el líquido pueden existir a

la misma temperatura y presión, pero nada nos puede decir qué tanto de cada cantidad: los átomos puede moverse fácilmente del estado líquido al gaseoso. Esto significa que, mientras que la densidad de gas y de líquido son fijas, la densidad *promedio* del sistema no lo es. Puede variar entre la densidad del gas y y la densidad del líquido simplemente cambiando la cantidad de líquido. La ventaja de este argumento es que dentro de las curvas de coexistencia las isothermas son líneas rectas, reflejando el hecho de que la densidad puede tomar cualquier valor. Esto se muestra en la gráfica de la derecha en la Figura 37.

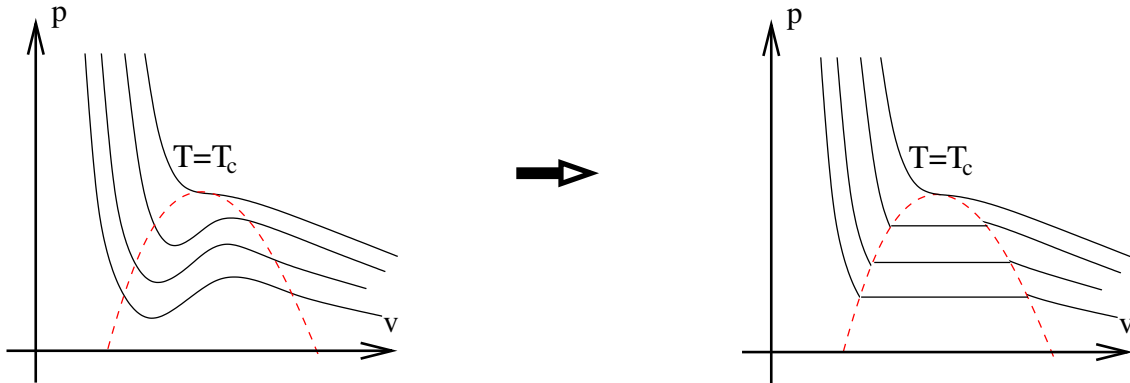


Figura 37: La curva de coexistencia en rojo resulta en regiones de presión constante que consisten de una mezcla armónica de vapor y líquido.

Para ilustrar la física de esta situación, suponga que nos encontramos a densidad fija $\rho = 1/v$ y procedemos a enfriar el sistema desde una temperatura alta hasta $T < T_c$ en algún punto de la curva de existencia tal que ahora estamos en una de las líneas rectas. En este caso el sistema no es completamente líquido ni completamente gas, sino que se separa en un gas con densidad $1/v_{\text{gas}}$, y un líquido con densidad $1/v_{\text{líquido}}$ tal que la densidad promedio se mantiene en $1/v$. El sistema sufre una *separación de fase*. La configuración de menor energía típicamente es una sola de líquido y una sola de gas porque la mezcla de ambas requiere energía. (En la Sección 5.5 derivaremos una expresión para esta energía). El resultado final se muestra a la derecha. En la presencia de gravedad, el líquido de alta densidad se hunde.

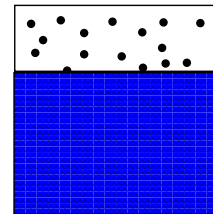


Figura 38:

Estados Metaestables

Hemos entendido qué reemplaza la región inestable del diagrama de fase de van der Waals, pero parece que hemos eliminado más estados de lo anticipado: partes de la isoterma de van der Waals que tenían $dp/dv < 0$ se contienen en la región de coexistencia y son reemplazadas por líneas rectas de presión. Esta es la región del diagrama de fase p - V que se contiene entre las dos líneas punteadas de la figura en la derecha. La línea punteada más grande es la curva de coexistencia. La curva punteada encerrada se construye para pasar por los puntos estacionarios de las isotermas de van der Waals. Se le llama la *curva espinodal*.

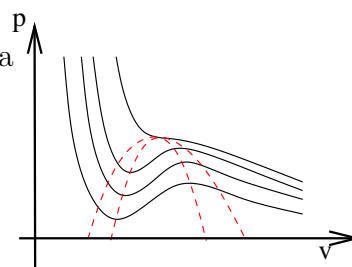


Figura 39:

Los estados de van der Waals que se encuentran entre la curva espinodal y la curva de coexistencia son buenos estados, pero son metaestables. Es posible mostrar que sus energías de Gibbs son mayores que las del equilibrio líquido-gas a mismas p y T . Sin embargo, si comprimimos lentamente el gas podemos impulsar el sistema hacia este estado. Se le conoce como vapor sobreenfriado. Es muy delicado, cualquier pequeña perturbación causará que alguna cantidad del gas se condense a líquido. De manera similar, expandiendo un líquido más allá de la curva de coexistencia resulta en un líquido sobrecalentado metaestable.

5.1.2 La Ecuación de Clausius-Clapeyron

También podemos dibujar el diagrama de fase líquido-gas sobre el plano p - T . Aquí, la región de coexistencia es solo una línea: si tenemos una fase de gas e incrementamos un poco la presión a una $T < T_c$ fija, pasamos inmediatamente a la fase líquida. Esto aparece como una discontinuidad en el volumen. Estas discontinuidades son señales de una transición de fase. El resultado final se muestra en la figura de la derecha; la línea gruesa sólida marca la presencia de una transición de fase.

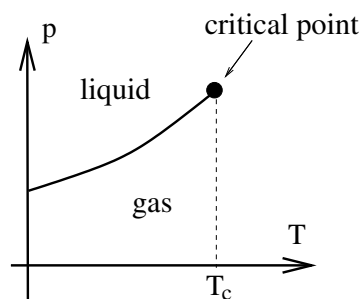


Figura 40:

En cualquier lado de la línea, todas las partículas están en la fase o gaseosa, o líquida. Sabemos por (5.4) que las energías de Gibbs (por partícula) de estos dos estados es igual,

$$g_{\text{líquido}} = g_{\text{gas}}$$

Por lo que G es continua mientras nos movemos sobre la línea de transiciones de fase. Suponga que nos movemos a lo largo de esta línea, ¿cómo cambia g ? Podemos calcular esto fácilmente usando (4.21),

$$dG_{\text{líquido}} = -S_{\text{líquido}}dT + V_{\text{líquido}}dp \quad \Rightarrow \quad dg_{\text{líquido}} = -s_{\text{líquido}}dT + v_{\text{líquido}}dp$$

donde, así como $g = G/N$ y $v = V/N$, la densidad de entropía es $s = S/N$. Igualando esto a la energía libre en la fase gaseosa tenemos

$$dg_{\text{líquido}} = -s_{\text{líquido}}dT + v_{\text{líquido}}dp = dg_{\text{gas}} = -s_{\text{gas}}dT + v_{\text{gas}}dp$$

Esto puede ser reacomodado para darnos una buena expresión para la pendiente de la línea de transiciones de fase en el plano $p - T$,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_{\text{gas}} - s_{\text{líquido}}}{v_{\text{gas}} - v_{\text{líquido}}}$$

Normalmente definimos el *calor latente*

$$L = T(s_{\text{gas}} - s_{\text{líquido}})$$

Esta es la energía liberada por partícula durante la transición de fase. Vemos que la pendiente de la línea en el plano $p - T$ es determinada por la razón de calor latente liberado en la transición de fase y la discontinuidad del volumen. El resultado se conoce como la ecuación de *Clausius-Clapeyron*.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_{\text{gas}} - v_{\text{líquido}})} \quad (5.6)$$

Gracias a Ehrenfest originalmente, tenemos una clasificación para transiciones de fase. Cuando la n -ésima derivada de un potencial termodinámico (usualmente F o G) es discontinua, se dice que se tiene una transición de fase de n -ésimo orden. En práctica, casi siempre lidiamos con transiciones de primero, segundo y (muy raramente) tercer orden. La transición líquido-gas libera calor latente, lo que significa que $S = -\partial F/\partial T$ es discontinua. De manera alternativa, podemos decir que $V = \partial G/\partial p$ es discontinua. De cualquier forma, es una *transición de fase de primer orden*. La ecuación de Clausius-Clapeyron (5.6) aplica para cualquier transición de primer orden.

Mientras $T \rightarrow T_c$, la discontinuidad disminuye y $S_{\text{líquido}} \rightarrow S_{\text{gas}}$. En el punto crítico $T = T_c$, tenemos una transición de segundo orden. Después del punto crítico no hay distinción clara entre la fase gaseosa y la fase líquida.

Para la mayoría de los materiales simples, el diagrama de fase anterior es parte de un diagrama de fase más grande que incluye sólidos a menores temperaturas o mayores presiones. Una versión genérica de uno de estos diagramas se muestra en la derecha. La ecuación de van der Waals no incluye la física de la solidificación y solamente incluye la línea líquido-gas.

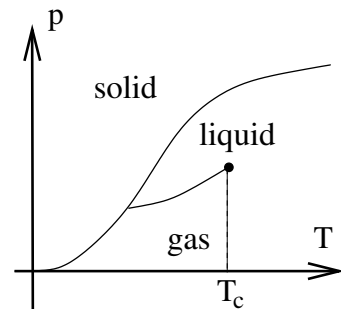


Figura 41:

Una Solución Aproximada para la Ecuación de Clausius-Clapeyron

Podemos resolver la ecuación de Clausius-Clapeyron al hacer las siguientes suposiciones:

- El calor latente L es constante.
- $v_{\text{gas}} \gg v_{\text{líquido}}$, entonces $v_{\text{gas}} - v_{\text{líquido}} \approx v_{\text{gas}}$. Para el agua, este es un error menor a 0.1%
- A pesar de que derivamos la transición de fase utilizando la ecuación de van der Waals, ahora que tenemos la ecuación (5.6), pretendemos que el gas obedece la ley de gas ideal $pv = k_B T$.

Dadas estas suposiciones, es simple resolver (5.6). Se reduce a

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{k_B T^2} \quad \Rightarrow \quad p = p_0 e^{-L/k_B T}$$

5.1.3 El Punto Crítico

Anteriormente calculamos la temperatura crítica (5.2) buscando soluciones para las ecuaciones $\partial p / \partial v = \partial^2 p / \partial v^2 = 0$. Sin embargo, hay una manera un poco más elegante de encontrar el punto crítico que también nos da p_c y v_c . Reorganizando la ecuación de van der Waals (5.1) para obtener una cúbica tenemos

$$pv^3 - (pb + k_B T)v^2 + av - ab = 0$$

Para $T < T_c$, esta ecuación tiene tres raíces reales. Para $T > T_c$ solo hay una. Precisamente en $T = T_c$, las tres raíces deben coincidir (antes de que dos se pasen a plano complejo). En el punto crítico, esta curva puede ser escrita como

$$p_c(v - v_c)^3 = 0$$

Si comparamos los coeficientes obtenemos sus valores en los puntos críticos,

$$k_B T_c = \frac{8a}{27b} \quad , \quad v_c = 3b \quad , \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (5.7)$$

La Ley de los Estados Correspondientes

Es posible invertir las relaciones (5.7) para expresar los parámetros a y b en términos de valores críticos, los cuales podremos sustituir de nuevo en la ecuación de van der Waals. Para esto, definimos las variables *reducidas*

$$\bar{T} = \frac{T}{T_c} \quad , \quad \bar{v} = \frac{v}{v_c} \quad \bar{p} = \frac{p}{p_c}$$

La ventaja de trabajar con \bar{T} , \bar{v} y \bar{p} es que nos permite escribir la ecuación de van der Waals (5.1) en una forma universal para todos los gases, usualmente conocida como la ley de estados correspondientes

$$\bar{p} = \frac{8}{3} \frac{\bar{T}}{\bar{v} - 1/3} - \frac{3}{\bar{v}^2}$$

Adicionalmente, debido a que las tres variables T_c , p_c y v_c al punto crítico están expresadas en términos de solamente las dos variables a y b (5.7), podemos construir una combinación de ellas que sea independiente de a y b y por lo tanto aplicable para todos los gases. Este es el factor universal de compresibilidad,

$$\frac{p_c v_c}{k_B T_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (5.8)$$

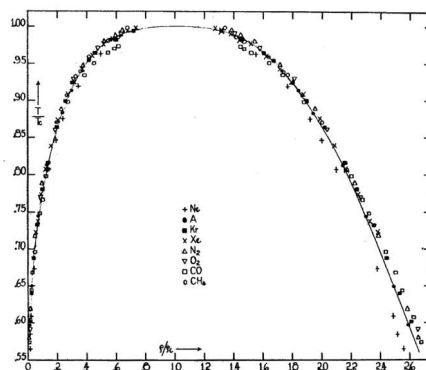


Figura 42: La curva de coexistencia para gases con valores mostrados para Ne , Ar , Kr , Xe , N_2 , O_2 , CO y CH_4 .

Comparado con los gases reales, este número es ligeramente alto. Los valores van aproximadamente desde 0.28 a 0.3. Pero no debemos desmotivarnos por esto; después de todo, sabíamos desde el principio que la ecuación de van der Waals no sería muy

precisa en el régimen de los líquidos. Adicionalmente, el hecho de que los gases tengan un punto crítico (definido por las tres variables T_c , p_c y v_c) garantiza que habrá una relación similar para cualquier ecuación de estado con solo dos parámetros (como a y b) pero que probablemente fallaría para ecuaciones de estado con más de dos parámetros.

Por más sospechosa que sea su base teórica, la ley de correspondencia de estados es la primera sugerencia de que algo increíble sucede si describimos un gas en términos de sus variables reducidas. Más importante es el hecho de que hay mucha evidencia experimental para apoyar esto. La Figura 42 muestra la gráfica de Guggenheim, construida en 1945. La curva de coexistencia para 8 gases diferentes se muestra en sus variables reducidas: \bar{T} a lo largo del eje vertical; $\bar{\rho} = 1/\bar{v}$ sobre el horizontal. Los gases varían en complejidad, desde el gas monoatómico simple Ne hasta la molécula CH_4 . Como se muestra, la curva de coexistencia para todos los gases es básicamente la misma, con su composición química siendo mayormente independiente. Claramente hay algo interesante aquí pero, ¿cómo podemos entenderlo?

Exponentes Críticos

Nos concentraremos en la física cercana al punto crítico. No es inmediatamente obvio cuáles son las preguntas correctas. Resulta que las respuestas más interesantes corresponden a las preguntas sobre cómo las cantidades cambian a medida que nos acercamos al punto crítico. Hay varias maneras de contemplar esto debido a que hay muchas cantidades interesantes y, para cada una, podemos acercarnos al punto crítico desde perspectivas diferentes. Veremos a continuación el comportamiento de tres cantidades para desarrollar intuición de lo que sucede.

Primero, podemos preguntarnos qué pasa con la diferencia de densidades (inversas) $v_{\text{gas}} - v_{\text{líquido}}$ al acercarnos al punto crítico a lo largo de la curva de coexistencia. Para $T < T_c$, o de manera equivalente, $\bar{T} < 1$, la ecuación reducida de van der Waals (5.8) tiene dos soluciones estables,

$$\bar{p} = \frac{8\bar{T}}{3\bar{v}_{\text{líquido}} - 1} - \frac{3}{\bar{v}_{\text{líquido}}^2} = \frac{8\bar{T}}{3\bar{v}_{\text{gas}} - 1} - \frac{3}{\bar{v}_{\text{gas}}^2}$$

Al despejar \bar{T} tenemos

$$\bar{T} = \frac{(3\bar{v}_{\text{líquido}} - 1)(3\bar{v}_{\text{gas}} - 1)(\bar{v}_{\text{líquido}} + \bar{v}_{\text{gas}})}{8\bar{v}_{\text{gas}}^2 \bar{v}_{\text{líquido}}^2}$$

Notemos que a medida que nos acercamos al punto crítico, $\bar{v}_{\text{gas}}, \bar{v}_{\text{líquido}} \rightarrow 1$ y la ecuación anterior nos dice que $\bar{T} \rightarrow 1$, tal como esperábamos. Podemos ver exactamente cómo

nos acercamos a $\bar{T} = 1$ si expandimos el lado derecho de la ecuación para cuando $\epsilon \equiv \bar{v}_{\text{gas}} - \bar{v}_{\text{líquido}}$ es muy pequeño. Para hacer esto, es conveniente notar que la ecuación es simétrica en \bar{v}_{gas} y $\bar{v}_{\text{líquido}}$, por lo que en proximidad al punto crítico podemos escribir $\bar{v}_{\text{gas}} = 1 + \epsilon/2$ y $\bar{v}_{\text{líquido}} = 1 - \epsilon/2$. Substituyendo esto en la ecuación anterior y conservando únicamente el término de mayor orden, tenemos que

$$\bar{T} \approx 1 - \frac{1}{16}(\bar{v}_{\text{gas}} - \bar{v}_{\text{líquido}})^2$$

O, reorganizando, a medida que nos acercamos a T_c sobre la curva de coexistencia,

$$v_{\text{gas}} - v_{\text{líquido}} \sim (T_c - T)^{1/2} \quad (5.9)$$

Esta es la respuesta a nuestra primera pregunta.

La segunda parte de nuestra pregunta es: ¿cómo cambia el volumen con la presión a medida que nos movemos sobre la isoterma crítica? Resulta que podemos responder esta pregunta sin hacer mucho. Notemos que en $T = T_c$, hay solo una presión para cada volumen $p(v, T_c)$. Pero sabemos que $\partial p / \partial v = \partial^2 p / \partial v^2 = 0$ en el punto crítico. Entonces una expansión de Taylor al rededor del punto crítico debe comenzar con el término cúbico

$$p - p_c \sim (v - v_c)^3 \quad (5.10)$$

Esta es la respuesta a nuestra segunda pregunta.

Nuestra tercera y final pregunta es sobre la compresibilidad, definida como

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T \quad (5.11)$$

Debemos comprender como κ cambia cuando $T \rightarrow T_c$ desde arriba. De hecho, ya hemos tratado con la compresibilidad: era la característica que al principio nos puso de nervios con la ecuación de van der Waals dado que κ es negativa en una región inestable. Ya sabemos que en el punto crítico $\partial p / \partial v|_{T_c} = 0$, por lo que al expandir para temperaturas cercanas a T_c esperamos

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T; v=v_c} = -a(T - T_c) + \dots$$

Esto nos dice que la compresibilidad diverge en el punto crítico, creciendo tal que

$$\kappa \sim (T - T_c)^{-1} \quad (5.12)$$

Ahora tenemos tres respuestas para nuestras tres preguntas: (5.9), (5.10) y (5.12). ¿Son correctas? Y con esto me refiero a: ¿concuerdan con experimentos? Recordemos que no estamos seguros de que podamos confiar en la ecuación de van der Waals en el punto crítico. Sin embargo, también hay razones para tener un poco de confianza. Notemos que para calcular (5.10) y (5.12), no eran necesarios detalles sobre la ecuación de van der Waals. Simplemente necesitábamos asumir la existencia de un punto crítico y una expansión analítica de Taylor de varias cantidades en la región. Dado que las respuestas surgen de bases tan generales, podemos esperar que brinden respuestas correctas para un gas en la región del punto crítico a pesar de que sabemos que nuestras aproximaciones de la ecuación de van der Waals no eran válidas ahí. Afortunadamente, ese no es el caso: ¡la física es mucho más interesante!

Los resultados experimentales para un gas en la región del punto crítico comparten una característica con lo dicho en nuestra discusión anterior: son completamente independientes de la constitución química del gas. Sin embargo, el crecimiento que calculamos con la ecuación de van der Waals no es completamente preciso. Los resultados correctos van de la siguiente manera. A medida que nos acercamos al punto crítico sobre la curva de coexistencia, las densidades crecen de manera que

$$v_{\text{gas}} - v_{\text{líquido}} \sim (T_c - T)^\beta \quad \text{with} \quad \beta \approx 0.32$$

(Nótese que el exponente β no tiene nada que ver con el inverso de la temperatura. Simplemente nos acercamos al final del curso y ya nos quedamos sin letras. Además, β es el nombre canónico para este exponente). De manera que nos acercamos sobre la isoterma,

$$p - p_c \sim (v - v_c)^\delta \quad \text{para} \quad \delta \approx 4.8$$

Finalmente, a medida que nos acercamos a T_c desde arriba, la compresibilidad crece tal que

$$\kappa \sim (T - T_c)^{-\gamma} \quad \text{para} \quad \gamma \approx 1.2$$

Las cantidades β , γ y δ son ejemplos de *exponentes críticos*. Veremos más sobre ellos a continuación. La ecuación de van der Waals proporciona solo una cruda primera aproximación a los exponentes críticos.

Fluctuaciones

Hemos visto que la ecuación de van der Waals no funcionó nada mal para capturar la dinámica de un gas en interacción. Obtiene el comportamiento cualitativo correcto,

pero falla en pruebas cuantitativas precisas. Entonces, ¿qué salió mal? Mencionamos durante la derivación de la ecuación de van der Waals que hicimos ciertas aproximaciones que solo son válidas a bajas densidades. Es por esto que podría no ser sorprendente que falle al obtener los números correctos cerca del punto crítico $v = 3b$. Pero hay de hecho una razón más profunda por la que la ecuación de van der Waals falla: fluctuaciones.

Esto es más simple de ver en la colectividad macrocanónica. Recordemos que en la Sección 1 discutimos que $\Delta N/N \sim 1/\sqrt{N}$, lo cual nos permitió trabajar felizmente en la colectividad macrocanónica incluso cuando habíamos fijado el número de partículas. En el contexto de la transición líquido-gas, la fluctuación del número de partículas es lo mismo que la fluctuación de densidad $\rho = N/V$. Revisemos el cálculo de ΔN cerca del punto crítico. Utilizando (1.45) y (1.48), la función de partición macrocanónica se puede escribir como $\log \mathcal{Z} = \beta V p(T, \mu)$, por lo que el número de partículas promedio (1.42) es

$$\langle N \rangle = V \left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_{T,V}$$

Ya tenemos una expresión para la varianza en el número de partículas en (1.43),

$$\Delta N^2 = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{T,V}$$

Dividiendo estas dos expresiones, tenemos

$$\frac{\Delta N^2}{N} = \frac{1}{V\beta} \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{T,V} \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_{T,V} = \frac{1}{V\beta} \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial p} \right|_{T,V}$$

Pero podemos reescribir esta expresión usando la relación general entre derivadas parciales $\partial x/\partial y|_z \partial y/\partial z|_x \partial z/\partial x|_y = -1$. Entonces tenemos

$$\frac{\Delta N^2}{N} = -\frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V} \right|_{p,T} \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{N,T}$$

Esta expresión final relaciona las fluctuaciones en el número de partículas con la compresibilidad (5.11). Pero la compresibilidad es divergente en el punto crítico y esto significa que hay fluctuaciones grandes en la densidad del fluido en este punto. El resultado es que cualquier ecuación de estado de simple, como la ecuación de van der Waals, que funciona solamente con el volumen, presión y densidad promedio pasará por alto este detalle clave de la física.

Entender cómo tomar en cuenta estas fluctuaciones es el área de los *fenómenos críticos*. Tiene conexiones cercanas con el *grupo de renormalización y teoría conforme de campos* que también emerge en la física de partículas y la teoría de cuerdas. Conoceremos algunas de estas ideas en el curso del siguiente año [Teoría Estadística de Campos](#). Aquí nos concentraremos en una transición de fase diferente, lo cual nos permitirá resaltar algunas de las ideas clave.

5.2 El Modelo de Ising

El modelo de Ising es una de las cúspides de la física moderna; un sistema simple que exhibe un comportamiento no trivial e interesante.

El modelo de Ising consiste de N sitios en una red d -dimensional. En cada sitio de la red vive un espín cuántico que puede estar en uno de dos estados: espín arriba o espín abajo. Al eigenvalor del espín en el i -ésimo sitio de la red lo llamaremos s_i . Si el espín es arriba, $s_i = +1$; si el espín es abajo, $s_i = -1$.

Los espines están en un campo magnético que dota de una ventaja de energía a aquellos que apuntan hacia arriba,

$$E_B = -B \sum_{i=1}^N s_i$$

(Un comentario sobre la notación: B debería de ser denotado correctamente como H . Nos mantendremos con B para evitar confusión con el hamiltoniano. También hay un factor del momento magnético que ha sido absorbido en la definición de B). El sistema de red con energía E_B es equivalente al sistema de dos estados que conocimos al principio aprendiendo las técnicas de la mecánica estadística en la Sección 1.2.3. Sin embargo, el modelo de Ising contiene una complicación adicional que hace que el sistema sea mucho más interesante: esta es una interacción entre espines vecinos. La energía total del sistema es entonces,

$$E = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - B \sum_i s_i \quad (5.13)$$

La notación $\langle ij \rangle$ significa que sumamos sobre todos los pares de “vecinos más cercanos” en la red. El número de tales pares depende en ambos la dimensión d y el tipo de red. Denotaremos el número de vecinos cercanos como q . Por ejemplo, en $d = 1$ una red tiene $q = 2$; en $d = 2$, una red cuadrada tiene $q = 4$. Una red cuadrada en d -dimensiones tiene $q = 2d$.

Si $J > 0$, espines vecinos prefieren estar alineados ($\uparrow\uparrow$ ó $\downarrow\downarrow$). En el contexto del magnetismo, tal sistema se conoce como *ferromagneto*. Si $J < 0$, los espines buscan quedar desalineados ($\uparrow\downarrow$). Esto es un *antiferromagneto*. A continuación, escogeremos $J > 0$, aunque para el nivel de discusión necesario para este curso, las diferencias no son muy significativas.

Trabajaremos en la colectividad canónica e introduciremos la función de partición

$$Z = \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta E[s_i]} \quad (5.14)$$

Mientras que el efecto de ambos $J > 0$ y $B \neq 0$ es hacer preferible en términos de energía que los espines se alineen, el efecto de la temperatura hará que los espines sean aleatorios, con la entropía ganando sobre la energía. Nuestro interés está sobre el espín promedio, o *magnetización* promedio,

$$m = \frac{1}{N} \sum_i \langle s_i \rangle = \frac{1}{N\beta} \frac{\partial \log Z}{\partial B} \quad (5.15)$$

El Modelo de Ising como un Gas en Red

Antes de desarrollar las técnicas para calcular la función de partición (5.14), vale la pena mencionar que podemos utilizar palabras ligeramente diferentes alrededor de la matemática del modelo de Ising. No tiene por qué ser interpretado como un sistema de espines; también se puede pensar como una descripción de un gas en red.

Para ver esto, consideremos la misma red d -dimensional que antes, pero ahora con partículas dando vueltas entre sitios de la red. Estas partículas tienen núcleos duros, por lo que no más de una puede existir en un único sitio de la red. Introducimos la variable $n_i \in \{0, 1\}$ para especificar si un sitio de la red, llamado i , está vacío ($n_i = 0$) o lleno ($n_i = 1$). Podemos también introducir una fuerza atractiva entre los átomos y ofrecerles un premio energético si están en sitios vecinos. El hamiltoniano de tal gas en red se da por

$$E = -4J \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j - \mu \sum_i n_i$$

donde μ es el potencial químico que determina el número total de partículas. Pero este hamiltoniano es trivialmente el mismo que el del Modelo de Ising (5.13) si identificamos

$$s_i = 2n_i - 1 \in \{-1, 1\}$$

El potencial químico μ en el gas de red juega el papel del campo magnético en el sistema de espín mientras que la magnetización del sistema (5.15) mide la densidad promedio de las partículas lejos del medio llenado.

5.2.1 Teoría de Campo Medio

Para redes generales, en dimensión arbitraria d , la suma (5.14) no se puede realizar. Una solución exacta existe en $d = 1$ y, cuando $B = 0$, en $d = 2$. (La solución en $d = 2$ se debe originalmente a Onsager y es ¡famosamente complicada! Soluciones más sencillas usando técnicas modernas se han descubierto desde entonces).

Aquí desarrollamos un método aproximado para evaluar Z conocido como *teoría de campo medio*. Escribimos las interacciones entre espines vecinos en términos de su desviación del espín promedio m ,

$$\begin{aligned} s_i s_j &= [(s_i - m) + m][(s_j - m) + m] \\ &= (s_i - m)(s_j - m) + m(s_j - m) + m(s_i - m) + m^2 \end{aligned}$$

La aproximación de campo medio quiere decir que asumimos que las fluctuaciones de los espines lejos del promedio son pequeñas, lo cual nos permite ignorar los primeros términos arriba. Notemos que esto no es una declaración de que la varianza de un espín individual es pequeña; esto nunca puede ser verdad porque s_i toma valores $+1$ o -1 así que $\langle s_i^2 \rangle = 1$ y la varianza $\langle (s_i - m)^2 \rangle$ siempre es grande. En su lugar, la aproximación del campo medio es una declaración sobre las fluctuaciones entre espines en sitios vecinos, así que el primer término arriba puede ser ignorado cuando se suma sobre $\sum_{\langle ij \rangle}$. Podemos escribir la energía (5.13) como

$$\begin{aligned} E_{\text{mf}} &= -J \sum_{\langle ij \rangle} [m(s_i + s_j) - m^2] - B \sum_i s_i \\ &= \frac{1}{2} J N q m^2 - (J q m + B) \sum_i s_i \end{aligned} \quad (5.16)$$

donde el factor de $Nq/2$ en el primer término es simplemente el número de pares de vecinos cercanos $\sum_{\langle ij \rangle}$. El factor de $1/2$ está ahí debido a que $\sum_{\langle ij \rangle}$ es una suma sobre pares en lugar de una suma de sitios individuales. (Si le preocupa está fórmula, debería verificarla para una red cuadrada sencilla en $d = 1$ y $d = 2$ dimensiones). Un factor similar en el segundo término canceló el factor de 2 debido a $(s_i + s_j)$.

Vemos que la aproximación del campo medio ha eliminado las interacciones. El modelo de Ising se reduce al sistema de dos estados que vimos antes en la Sección 1. El resultado de las interacciones es que un espín dado siente el efecto promedio de sus espines vecinos a través de una contribución al campo magnético efectivo,

$$B_{\text{ef}} = B + J q m$$

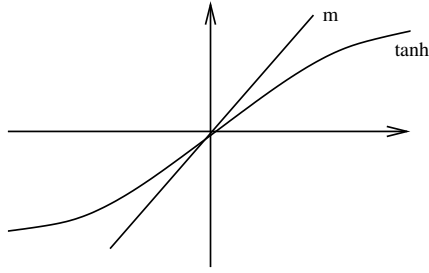


Figura 43: $\tanh(Jqm\beta)$ para $Jq\beta < 1$

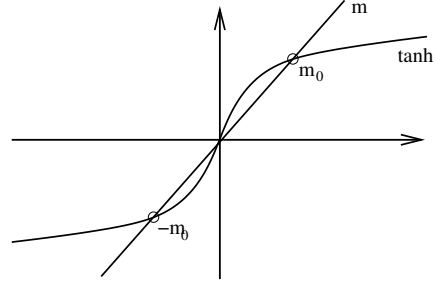


Figura 44: $\tanh(Jqm\beta)$ para $Jq\beta > 1$

Una vez que hemos tomado en cuenta esta contribución adicional a B_{ef} , cada espín actúa de manera independiente y es fácil escribir la función de partición. Esta es

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\frac{1}{2}\beta J N q m^2} (e^{-\beta B_{\text{ef}}} + e^{\beta B_{\text{ef}}})^N \\ &= e^{-\frac{1}{2}\beta J N q m^2} 2^N \cosh^N \beta B_{\text{ef}} \end{aligned} \quad (5.17)$$

Sin embargo, aún no hemos terminado. Nuestro resultado para la función de partición Z depende de B_{ef} que a su vez depende en m que aún no conocemos. Pero, podemos utilizar nuestra expresión de Z para determinar de manera autoconsistente la magnetización (5.15). Encontramos que,

$$m = \tanh(\beta B + \beta J q m) \quad (5.18)$$

Ahora podemos resolver esta ecuación y encontrar la magnetización para varios valores de T y B : $m = m(T, B)$. Es sencillo ver la naturaleza de las soluciones utilizando métodos gráficos.

B = 0

Consideremos primero la situación con un campo magnético nulo, $B = 0$. Las figuras de arriba muestran la gráfica lineal en m comparada con la función \tanh . Dado que $\tanh x \approx x - \frac{1}{3}x^3 + \dots$, la pendiente de la gráfica cerca del origen se da por $\beta J q$. Esto entonces determina la naturaleza de la solución.

- La primera gráfica muestra la situación para $\beta J q < 1$. La única solución es $m = 0$. Esto significa que a altas temperaturas $k_B T > J q$, no hay magnetización promedio del sistema. La entropía asociada con las fluctuaciones aleatorias de la temperatura domina sobre el estado ordenado energéticamente preferido en el cual los espines se alinean.

- La segunda gráfica muestra la situación para $\beta Jq > 1$. Ahora hay tres soluciones: $m = \pm m_0$ y $m = 0$. Resultará que la solución de en medio, $m = 0$, es inestable. (Esta solución es completamente análoga a la solución inestable de la ecuación de van der Waals. Veremos esto abajo cuando calculemos la energía libre). Para las otras dos posibles soluciones, $m = \pm m_0$, la magnetización es distinta de cero. Aquí vemos como los efectos de las interacciones comienzan a dominar sobre la temperatura. Notemos que en el límite en el que se desvanece la temperatura, $\beta \rightarrow \infty$, $m_0 \rightarrow 1$. Esto quiere decir que todos los espines están apuntando en la misma dirección (ya sea arriba o abajo) como se esperaba.
- La temperatura crítica separando estos dos casos es

$$k_B T_c = Jq \quad (5.19)$$

Puede que los resultados antes descritos sean sorprendentes. Basados en la intuición de que las cosas en física siempre suceden de manera suave, uno podría haber pensado que la magnetización decaería lentamente a cero conforme $T \rightarrow \infty$. Pero esto no sucede. En su lugar, la magnetización se apaga abruptamente en un valor finito de la temperatura $T = T_c$, sin magnetización en absoluto para temperaturas altas. Este es el comportamiento característico de una transición de fase.

B \neq 0

Para $B \neq 0$, podemos resolver la ecuación de consistencia (5.18) de manera similar. Existen varias diferencias clave con el caso $B = 0$. Primeramente, no hay transición de fase para un B fijo conforme variamos la temperatura T . En lugar de ello, para temperaturas altas $k_B T \gg Jq$, la magnetización se aproxima suavemente a cero conforme

$$m \rightarrow \frac{B}{k_B T} \quad \text{as } T \rightarrow \infty$$

A temperaturas bajas, la magnetización es asintótica nuevamente al estado $m \rightarrow \pm 1$, lo cual minimiza la energía. Excepto que esta vez, no hay ambigüedad sobre si el sistema escoge $m = +1$ o $m = -1$. Esto se determina totalmente por el signo del campo magnético B .

De hecho, el comportamiento a bajas temperaturas requiere un poco más de explicación. Para valores pequeños de B y T , hay nuevamente tres soluciones para (5.18). Esto se tiene simplemente por continuidad: hay tres soluciones para $T < T_c$ y $B = 0$ mostradas en la Figura 44 y estas deben de sobrevivir en una vecindad de $B = 0$. Una de estas soluciones es nuevamente inestable. Sin embargo, de las dos restantes solo una es estable: aquella con $\text{sgn}(m) = \text{sgn}(B)$. La otra es meta-estable. Veremos próximamente por qué este es el caso cuando discutamos la energía libre.

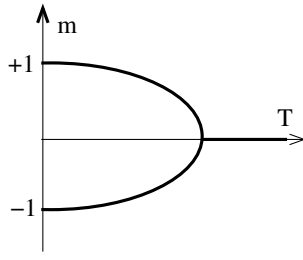


Figura 45: Magnetización con $B = 0$ y la transición de fase.

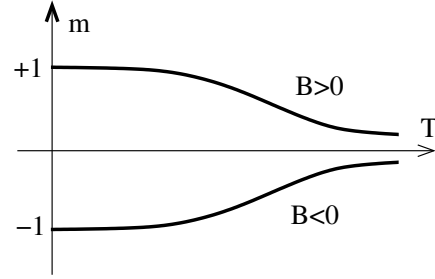


Figura 46: Magnetización en $B \neq 0$.

El resultado neto de nuestra discusión se describe en las figuras de arriba. Cuando $B = 0$ hay una transición de fase en $T = T_c$. Para $T < T_c$, el sistema puede encontrarse en uno de dos estados magnetizados con $m = \pm m_0$. En contraste, para $B \neq 0$, no hay transición de fase, pues podemos variar la temperatura y el sistema tendrá en todo momento una magnetización preferida cuyo signo se determina el de B . Notemos, sin embargo, que sí tenemos una transición de fase si fijamos la temperatura en $T < T_c$ y variamos B de negativo a positivo. Entonces la magnetización brinca de manera discontinua de un valor negativo a uno positivo. Ya que la magnetización es una primera derivada de la energía libre (5.15), esta es una transición de fase de primer orden. En contraste, moviéndonos a lo largo del eje de temperatura en $B = 0$ resultado en una transición de fase de segundo orden en $T = T_c$.

5.2.2 Exponentes Críticos

Es interesante comparar la transición de fase del modelo de Ising con la transición de fase líquido-gas. Ambas se esbozan en la Figura 47 arriba. En ambos casos, tenemos una transición de fase de primer orden y una cantidad que brinca de manera discontinua en $T < T_c$. En el caso del líquido-gas, es la densidad $\rho = 1/v$ quien brinca conforme cambiamos la presión; en el caso del modelo de Ising es la magnetización m quien brinca conforme cambiamos el campo magnético. Además, en ambos casos la discontinuidad aparece conforme nos aproximamos a $T = T_c$.

Podemos calcular los exponentes críticos para el modelo de Ising. Para comparar con nuestra discusión para el punto crítico del líquido-gas, calcularemos tres cantidades. Primero, consideremos la magnetización en $B = 0$. Podemos preguntar cómo es que esta magnetización disminuye conforme nos acercamos al punto crítico. Justo por debajo de $T = T - c$, m es pequeño y podemos aplicarle a (5.18) una expansión de Taylor para obtener

$$m \approx \beta J q m - \frac{1}{3}(\beta J q m)^3 + \dots$$

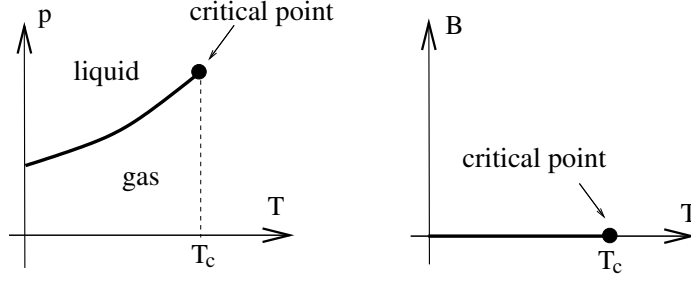


Figura 47: Una comparación de la transición de fase para el sistema de líquido-gas y el modelo de Ising.

Entonces la magnetización escala como

$$m_0 \sim \pm(T_c - T)^{1/2} \quad (5.20)$$

Esto se debe comparar con el resultado análogo en (5.9) de la ecuación de van der Waals. Vemos que los valores de los exponentes son iguales en ambos casos. Notemos que la derivada dm/dT se vuelve infinita conforme nos aproximamos al punto crítico. De hecho, ya habíamos anticipado esto cuando dibujamos la gráfica de la magnetización en la Figura 45.

En segundo lugar, podemos encontrarnos en $T = T_c$ y preguntar cómo la magnetización cambia conforme nos acercamos a $B = 0$. Podemos obtener esto de (5.18). En $T = T_c$ tenemos $\beta Jq = 1$ y la condición de consistencia se vuelve $m = \tanh(B/Jq + m)$. Expandiendo para un B pequeño resulta en

$$m \approx \frac{B}{Jq} + m - \frac{1}{3} \left(\frac{B}{Jq} + m \right)^3 + \dots \approx \frac{B}{Jq} + m - \frac{1}{3} m^3 + \mathcal{O}(B^2)$$

Entonces encontramos que la magnetización escala como

$$m \sim B^{1/3} \quad (5.21)$$

Notemos que esta potencia de $1/3$ es nuevamente familiar a aquella de la transición de líquido-gas (5.10) donde la ecuación de van der Waals resultó en $v_{\text{gas}} - v_{\text{líquido}} \sim (p - p_c)^{1/3}$.

Finalmente, podemos ver la susceptibilidad magnética χ , definida como

$$\chi = N \left. \frac{\partial m}{\partial B} \right|_T$$

Esto es análogo a la compresibilidad κ del gas. Podemos preguntar cómo cambia χ conforme nos acercamos $\rightarrow T_c$ desde arriba en $B = 0$. Derivamos (5.18) con respecto de B para obtener

$$\chi = \frac{N\beta}{\cosh^2 \beta J q m} \left(1 + \frac{Jq}{N} \chi \right)$$

Ahora evaluamos esto en $B = 0$. Ya que nos queremos aproximar $T \rightarrow T_c$ desde arriba, también podemos fijar $m = 0$ desde la expresión anterior. Evaluando esto en $B = 0$ obtenemos la escala

$$\chi = \frac{N\beta}{1 - Jq\beta} \sim (T - T_c)^{-1} \quad (5.22)$$

Nuevamente, vemos el mismo exponente crítico que nos dio la ecuación de van der Waals para el gas (5.12).

5.2.3 Validez de la Teoría del Campo Medio

El diagrama de fase y los exponentes críticos de arriba fueron derivados usando la aproximación del campo medio. Pero esto es una aproximación no justificada. Así como para la ecuación de van der Waals, podemos preguntar: ¿Nuestros resultados son correctos?

De hecho hay una versión del modelo de Ising para la cual la teoría del campo medio es exacta: para la red de dimensión $d = \infty$. Eso ya no es física (incluso para un físico teórico de cuerdas). Por decirlo de una manera, la teoría del campo medio funciona para d muy grande porque cada espín tiene un gran número de vecinos y efectivamente ve algo cercano al espín promedio.

¿Qué hay de las dimensiones que sí nos interesan? La teoría del campo medio se equivoca dramáticamente en $d = 1$. En ese caso, no ocurre ninguna transición de fase. Derivaremos este resultado más abajo cuando describamos brevemente la solución exacta para el modelo de Ising con $d = 1$. Esta es una lección general: en dimensiones bajas, ambas las fluctuaciones termales y las cuánticas son más importantes e invariablemente evitan que el sistema genere transiciones de fase ordenadas.

En dimensiones superiores, $d \geq 2$, las características puras del diagrama de fase, incluyendo la existencia de una transición de fase, dadas por la teoría del campo medio son esencialmente correctas. De hecho, la mera existencia de una transición de fase ya es digna de algunos comentarios. La característica definitiva de una transición de fase es su comportamiento que brinca de manera discontinua conforme variamos β

o B . Matemáticamente, las funciones deben de ser no-analíticas. Aún así todas las propiedades de la teoría pueden ser extraídas de la función de partición Z que es una suma de funciones analíticas y suaves, (5.14). ¿Cómo podemos obtener una transición de fase? El detalle es que Z es necesariamente analítica solo si la suma es finita. Pero no hay tal garantía cuando el número de sitios de la red $N \rightarrow \infty$. Llegamos a una conclusión similar a aquella del condensado de Bose-Einstein: las transiciones de fase solo suceden estrictamente en el límite termodinámico. No hay transición de fase en sistemas finitos.

¿Qué hay de los exponentes críticos que calculamos en (5.20), (5.21) y (5.22)? Resulta que estos son correctos para el modelo de Ising definido en $d \geq 4$. (Esbozaremos brevemente por qué esto es verdad al final de este capítulo). Pero para $d = 2$ y $d = 3$, los exponentes críticos predichos por la teoría del campo medio son solo primeras aproximaciones a las respuestas reales.

Para $d = 2$, la solución exacta (que sobrepasa substancialmente este curso) da que los exponentes críticos son

$$\begin{aligned} m_0 &\sim (T_c - T)^\beta & \text{con} & \quad \beta = \frac{1}{8} \\ m &\sim B^{1/\delta} & \text{con} & \quad \delta = \frac{15}{7} \\ \chi &\sim (T - T_c)^{-\gamma} & \text{con} & \quad \gamma = \frac{7}{4} \end{aligned}$$

La sorpresa más grande es en $d = 3$ dimensiones. Aquí los exponentes críticos no se conocen de manera exacta. Sin embargo, ha habido una gran cantidad de trabajo numérico para determinarlos. Se dan por

$$\beta \approx 0.32 \quad , \quad \delta \approx 4.8 \quad , \quad \gamma \approx 1.2$$

Pero estos son exactamente los exponentes críticos que se ven en la transición de fase del líquido-gas. ¡Eso es increíble! Vimos antes que el enfoque del campo medio para el modelo de Ising da los mismos exponentes críticos que la ecuación de van der Waals. Pero son incorrectos. ¡Y lo son en la misma y complicada manera! ¿Por qué diantres un sistema de espines en una red tendría algo que ver con una transición de fase entre líquido y gas? Es como si toda la memoria de la física microscópica — el tipo de partículas, la naturaleza de las interacciones — se haya perdido en el punto crítico. Y eso es exactamente lo que sucede.

Lo que estamos viendo es evidencia de una *universalidad*. Hay una única teoría que describe la física en el punto crítico de la transición líquido-gas, el modelo de Ising 3d

y muchos otros sistemas. ¡Este es el sueño de un físico teórico! Pasamos gran parte del tiempo tratando de deshacernos de los detalles complicados de un sistema para enfocarnos en los elegantes y esenciales. Pero, ¡en un punto crítico la naturaleza lo hace por nosotros! A pesar de que los puntos críticos en dos dimensiones se entienden bien, hay aún mucho que no se sabe sobre puntos críticos en tres dimensiones. Esto, no obstante, es una historia que deberá esperar para otro día.

5.3 Algunos Resultados Exactos del Modelo de Ising

Esta subsección es un pequeño desvío de nuestro interés principal. En subsecciones subsecuentes, desarrollaremos la idea de la teoría de campo medio. Pero primero debemos pausar para describir algunos resultados exactos para el modelo de Ising utilizando técnicas que no se basan en la aproximación del campo medio. Uno de los muchos resultados que derivamos tiene implicaciones amplias para sistemas más allá del modelo de Ising.

Como mencionamos antes, hay una solución exacta para el modelo de Ising considerando $d = 1$ y, cuando $B = 0$, para $d = 2$. Aquí describiremos la solución para $d = 1$ pero no la solución completa para $d = 2$. Sin embargo, derivaremos un número de resultados para el modelo de Ising con $d = 2$ que, a pesar de no ser la solución completa, proveen perspectivas importantes para la física.

5.3.1 El Modelo de Ising en $d = 1$ dimensiones

Comenzamos con la *cadena de Ising*, el modelo de Ising en una línea unidimensional. Aquí veremos que la aproximación del campo medio falla miserablemente, dando resultados cualitativamente incorrectos: los resultados exactos muestran que no hay transición de fase en la cadena de Ising.

La energía del sistema (5.13) puede ser reescrita trivialmente como

$$E = -J \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1} - \frac{B}{2} \sum_{i=1}^N (s_i + s_{i+1})$$

Impondremos condiciones a la frontera periódicas, de modo que los espines vivan en una red circular con $s_{N+1} \equiv s_1$. La función de partición es entonces

$$Z = \sum_{s_1=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} \prod_{i=1}^N \exp \left(\beta J s_i s_{i+1} + \frac{\beta B}{2} (s_i + s_{i+1}) \right) \quad (5.23)$$

La observación crucial que nos permite resolver el problema es que esta función de partición se puede escribir como un producto de matrices. Adoptamos la notación de mecánica cuántica y definimos la matriz de 2×2 ,

$$\langle s_i | T | s_{i+1} \rangle \equiv \exp \left(\beta J s_i s_{i+1} + \frac{\beta B}{2} (s_i + s_{i+1}) \right) \quad (5.24)$$

La fila de la matriz se especifica por el valor de $s_i = \pm 1$ y la columna por $s_{i+1} = \pm 1$. T se conoce como la *matriz de transferencia* y, en notación más convencional, se da por

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta J + \beta B} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J - \beta B} \end{pmatrix}$$

La sumas sobre los espines \sum_{s_i} y el producto sobre los sitios de la red \prod_i en (5.23) simplemente nos dicen que multipliquemos las matrices definidas en (5.24) y entonces la función de partición se vuelve

$$Z = \text{Tr} (\langle s_1 | T | s_2 \rangle \langle s_2 | T | s_3 \rangle \dots \langle s_N | T | s_1 \rangle) = \text{Tr} T^N \quad (5.25)$$

donde la traza emerge porque hemos impuesto condiciones a la frontera periódicas. Para completar la historia solo necesitamos calcular los eigenvalores de T para determinar la función de partición. Un cálculo rápido muestra que los dos eigenvalores de T son

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \cosh \beta B \pm \sqrt{e^{2\beta J} \cosh^2 \beta B - 2 \sinh 2\beta J} \quad (5.26)$$

donde, claramente, $\lambda_- < \lambda_+$. Entonces la función de partición es

$$Z = \lambda_+^N + \lambda_-^N = \lambda_+^N \left(1 + \frac{\lambda_-^N}{\lambda_+^N} \right) \approx \lambda_+^N \quad (5.27)$$

donde, en el último paso, hemos usado el simple hecho de que si λ_+ es el eigenvalor más grande entonces $\lambda_-^N / \lambda_+^N \approx 0$ para N muy grande.

La función de partición Z contiene muchas cantidades de interés. En particular, podemos usarla para calcular la magnetización como función de la temperatura cuando $B = 0$. Esto, recordemos, es la cantidad que se predecía que sufriría una transición de fase en la aproximación de campo medio, yendo abruptamente de cero a algún valor crítico de la temperatura. En el modelo de Ising con $d = 1$, la magnetización se da por

$$m = \frac{1}{N\beta} \left. \frac{\partial \log Z}{\partial B} \right|_{B=0} = \frac{1}{\lambda_+ \beta} \left. \frac{\partial \lambda_+}{\partial B} \right|_{B=0} = 0$$

Vemos que la física real para $d = 1$ es muy diferente de aquella sugerida por la aproximación del campo medio. Cuando $B = 0$, ¡no hay magnetización! Mientras el término J en la energía impulsa a los espines a alinearse, esto es completamente contrarrestado por fluctuaciones termales para cualquier valor de la temperatura.

Hay una lección general en este cálculo: las fluctuaciones termales siempre dominan en sistemas unidimensionales. Nunca exhibirán fases ordenadas y, por este motivo, nunca exhiben transiciones de fase. La aproximación de campo medio es mala en una dimensión.

5.3.2 Modelo de Ising 2d: Bajas Temperaturas y Gotas de Peirels

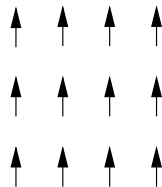
Veamos ahora el modelo de Ising en $d = 2$ dimensiones. Trabajaremos en una red cuadrada y fijaremos $B = 0$. En lugar de intentar resolver el modelo de manera exacta, nos pondremos metas más modestas. Calcularemos la función de partición en dos límites diferentes: alta temperatura y baja temperatura. Comenzaremos aquí con la expansión de baja temperatura.

La función de partición se da por la suma sobre todos los estados, ponderada por $e^{-\beta E}$. A bajas temperaturas, esto siempre es dominado por los estados más bajos. Para el modelo de Ising, tenemos

$$Z = \sum_{\{s_i\}} \exp \left(\beta J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j \right)$$

El límite de baja temperatura es $\beta J \rightarrow \infty$, donde la función de partición puede ser aproximada por la suma sobre los primeros pocos estados de más bajas energías. Todo lo que necesitamos hacer es listar estos estados.

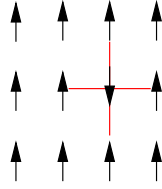
Los estados base son sencillos. Hay dos de ellos: espines todos arriba o espines todos abajo. Por ejemplo, el estado base con todos los espines arriba se ve de la siguiente forma



Cada uno de estos estados base tiene energía $E = E_0 = -2NJ$.

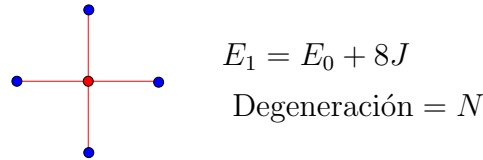
Los primeros estados excitados emergen al voltear un solo espín. Cada espín tiene $q = 4$ vecinos más cercanos – denotados por líneas rojas en el ejemplo de abajo – cada uno de los cuales genera un costo de energía de $2J$. La energía de cada primer estado

excitado es entonces $E_1 = E_0 + 8J$.

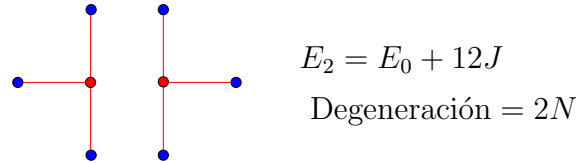


Por supuesto, hay N espines diferentes que podemos voltear y, correspondientemente, el primer nivel de energía tiene una degeneración de N .

Para proceder, introducimos un método de diagramas para listar los diferentes estados. Dibujamos solamente los enlaces “rotos” que conectan dos espines con orientación opuesta y, como en el diagrama de arriba, denotamos estos por líneas rojas. Dibujamos además los espines volteados como puntos rojos y los espines no volteados como puntos azules. La energía del estado se determina simplemente por el número de líneas rojas en el diagrama. Gráficamente, escribimos el primer estado excitado como

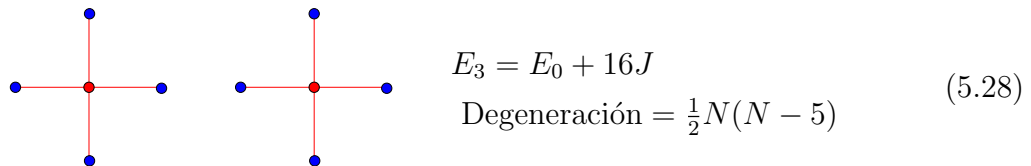


El siguiente estado más bajo tiene seis enlaces rotos. Este toma la forma



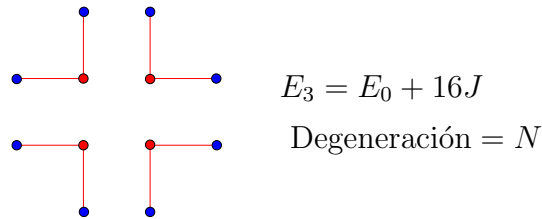
donde el factor de 2 adicional en la degeneración viene de las dos posibles orientaciones (vertical y horizontal) de la gráfica.

Las cosas son más interesantes para estados que están en un tercer nivel excitado. Estos tienen 8 enlaces rotos. La configuración más simple consiste en dos espines volteados y desconectados

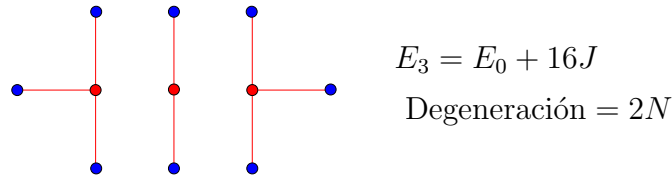


El factor de N en la degeneración viene de poner la primera gráfica; el factor $N - 5$ emerge porque los espines volteados en la segunda gráfica pueden estar en cualquier lugar que no sean los cinco vértices utilizados en la primera gráfica. Finalmente, el factor de $1/2$ surge debido al intercambio de las dos gráficas.

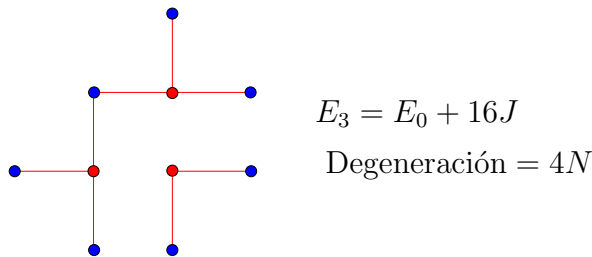
Hay otras tres gráficas con la misma energía E_3 . Estas son



y



donde la degeneración surge de las dos orientaciones (vertical y horizontal). Finalmente, tenemos



donde la degeneración es debido a las cuatro orientaciones (rotar la gráfica 90°).

El añadir todas las gráficas anteriores nos da una expansión para la función de partición en potencias de $e^{-\beta J} \ll 1$. Esta es

$$Z = 2e^{2N\beta J} \left(1 + Ne^{-8\beta J} + 2Ne^{-12\beta J} + \frac{1}{2}(N^2 + 9N)e^{-16\beta J} + \dots \right) \quad (5.29)$$

donde el factor general de 2 surge de los dos estados base del sistema. Haremos uso de los coeficientes específicos de esta expansión en la Sección 5.3.4. Antes de concentrarnos en la física escondida en la expansión de bajas temperaturas, vale la pena comentar rápidamente sobre algo bastante bueno que sucede si tomamos el logaritmo de la función de partición,

$$\log Z = \log 2 + 2N\beta J + Ne^{-8\beta J} + 2Ne^{-12\beta J} + \frac{9}{2}Ne^{-16\beta J} + \dots$$

Notemos que el término N^2 en la función (5.29) se cancela y el $\log Z$ es proporcional a N , lo cual es esperado ya que la energía libre del sistema es extensiva. En retrospectiva, vemos que el término N^2 venía asociado a los diagramas desconectados en

(5.28). De hecho hay una lección más general escondida aquí: la función de partición puede ser expresada como la exponencial de la suma de diagramas conectados. Vimos exactamente la misma situación surgir en la expansión del clúster en (2.37).

Gotas de Peierls

El continuar la expansión a bajas temperaturas nos proporciona una explicación heurística, aunque físicamente intuitiva, sobre por qué las transiciones de fase suceden en $d \geq 2$ dimensiones pero no en $d = 1$. A medida que volteamos más y más espines, los estados de baja energía se convierten en *gotas*, que consisten de una región del espacio en la que todos los espines son invertidos, rodeados por un mar de espines con su alineamiento original. El costo energético de cada una de estas gotas es aproximadamente

$$E \sim 2JL$$

donde L es el perímetro de la gota. Notemos que la energía no se escala como el área de la gota debido a que todos los espines adentro están alineados con sus vecinos. Solo son aquellos en el borde que están desalineados y esta es la razón por el crecimiento del perímetro. Para entender cómo estas gotas contribuyen a la función de partición, debemos saber también su degeneración. Ahora argumentaremos que la degeneración de las gotas crece de manera que

$$\text{Degeneración} \sim e^{\alpha L}$$

para algún valor de α . Para ver esto, consideremos primero el problema de un camino aleatorio en un arreglo cuadrado de dos dimensiones. En cada paso, podemos movernos en alguna de cuatro direcciones, por lo que el número de caminos de longitud L es

$$\#\text{caminos} \sim 4^L = e^{L \log 4}$$

Claro, el perímetro de una gota tiene más restricciones que un camino aleatorio. Para empezar, el perímetro no puede retroceder, por lo que realmente tiene tres direcciones en las que se puede mover en cada paso. Adicionalmente, el perímetro debe regresar a su punto inicial después de L pasos. Finalmente, el perímetro no puede tener intersecciones consigo mismo. Es posible mostrar que el número de caminos que obedecen estas condiciones es

$$\#\text{caminos} \sim e^{\alpha L}$$

donde $\log 2 < \alpha < \log 3$. Debido a que la degeneración crece como $e^{\alpha L}$, la entropía de las gotas es proporcional a L .

El hecho de que ambas la energía y la entropía crezcan como L significa que hay una competencia interesante entre ellas. A temperaturas donde las gotas son importantes, la función de partición es de la forma

$$Z \sim \sum_L e^{\alpha L} e^{-2\beta J L}$$

Para un β grande (i.e. bajas temperaturas) la función de partición converge. Sin embargo, a medida que incrementa la temperatura, se llega a una temperatura crítica

$$k_B T_c \approx \frac{2J}{\alpha} \quad (5.30)$$

para la cual la función de partición ya no converge. Para este punto, la entropía gana sobre el costo de energía y es favorable llenar el sistema de gotas de tamaños arbitrarios. Es así como vemos la transición de fase en la función de partición. Para temperaturas arriba de T_c , la expansión de bajas temperaturas ya no nos funciona y la fase magnética ordenada se destruye.

También podemos usar el argumento de las gotas para ver por qué las transiciones de fase no ocurren en $d = 1$ dimensión. En una línea, el borde de cada gota siempre consiste solamente de dos puntos. Esto significa que el costo energético de formar una gota es siempre $E = 2J$, independientemente del tamaño de la gota. Pero, debido a que la gota puede existir en cualquier lugar de la línea, su degeneración es N . El resultado final es que la energía libre asociada con la creación de una gota crece tal que

$$F \sim 2J - k_B T \log N$$

y, a medida que $N \rightarrow \infty$, la energía libre es negativa para cada $T > 0$. Esto significa que el sistema preferirá crear gotas de longitud arbitraria, tornando al azar a los espines. Esta es la razón intuitiva de por qué no hay fases magnéticamente ordenadas en el modelo de Ising para $d = 1$.

5.3.3 Modelo de Ising en 2d: Altas Temperaturas

Ahora veremos el modelo de Ising en 2d en el límite opuesto: altas temperaturas. Aquí esperamos que la función de partición se vea dominada por las configuraciones desordenadas y aleatorias de la entropía máxima. Nuestra meta es encontrar una manera de expandir la función de partición en $\beta J \ll 1$.

Trabajaremos nuevamente en un campo magnético nulo, $B = 0$ y expresaremos la función de partición como

$$Z = \sum_{\{s_i\}} \exp \left(\beta J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j \right) = \sum_{\{s_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} e^{\beta J s_i s_j}$$

Hay una manera útil de reescribir $e^{\beta J s_i s_j}$ que se basa en el hecho de que el producto $s_i s_j$ solamente puede ser ± 1 . No toma mucho confirmar la siguiente identidad:

$$\begin{aligned} e^{\beta J s_i s_j} &= \cosh \beta J + s_i s_j \sinh \beta J \\ &= \cosh \beta J (1 + s_i s_j \tanh \beta J) \end{aligned}$$

Usando esto, la función de partición se convierte en

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{s_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} \cosh \beta J (1 + s_i s_j \tanh \beta J) \\ &= (\cosh \beta J)^{qN/2} \sum_{\{s_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} (1 + s_i s_j \tanh \beta J) \end{aligned} \quad (5.31)$$

donde el número de los vecinos más cercanos es $q = 4$ para el arreglo cuadrado 2d.

Con la función de partición en esta forma, hay una expansión natural conveniente. En altas temperaturas tenemos que $\beta J \ll 1$, lo cual claramente significa que $\tanh \beta J \ll 1$. Pero la función de partición ahora es naturalmente un producto de potencias de $\tanh \beta J$. Esto es un poco análogo a la expansión del clúster para gas con interacciones que conocimos en la Sección 2.5.3. De la misma manera, representaremos la expansión gráficamente.

Para el término de mayor orden no necesitamos gráficas. No tiene factores de $\tanh \beta J$ y es simplemente

$$Z \approx (\cosh \beta J)^{2N} \sum_{\{s_i\}} 1 = 2^N (\cosh \beta J)^{2N}$$

Esto es fácil.

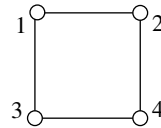
Veamos ahora la corrección. Expandiendo la función de partición (5.31), cada potencia de $\tanh \beta J$ va asociada con un par $\langle ij \rangle$ de los vecinos más cercanos. Representaremos esto dibujando una línea en el arreglo:

$$i \circ \text{---} \circ j = s_i s_j \tanh \beta J$$

Pero hay un problema: cada factor de $\tanh \beta J$ en (5.31) viene también con una suma sobre todos los espines s_i y s_j . Y estos son $+1$ y -1 , lo que significa que simplemente resultan en cero,

$$\sum_{s_i, s_j} s_i s_j = +1 - 1 - 1 + 1 = 0$$

¿Cómo podemos evitar esto? La única manera es asegurándonos de que sumemos sobre un número par de espines en cada sitio, ya que así tendremos factores de $s_i^2 = 1$ sin cancelaciones. Gráficamente, esto significa que cada sitio debe estar conectado a un número par de líneas. La primera corrección es entonces de la forma

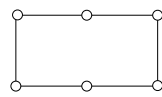


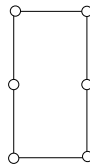
$$= (\tanh \beta J)^4 \sum_{\{s_i\}} s_1 s_2 s_2 s_3 s_3 s_4 s_4 s_1 = 2^4 (\tanh \beta J)^4$$

Hay N semejantes términos ya que la esquina superior izquierda del cuadrado puede ser cualquiera de los N puntos del arreglo (asumiendo condiciones a la frontera periódicas para el arreglo). Entonces juntando el término de mayor orden y la primera corrección, tenemos

$$Z = 2^N (\cosh \beta J)^{2N} (1 + N(\tanh \beta J)^4 + \dots)$$

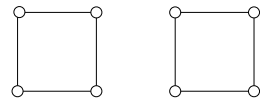
Pero podemos continuar. Los siguientes términos surgen de las gráficas de longitud 6 y las únicas posibilidades son rectángulos, orientados de manera vertical u horizontal. Cada uno de ellos puede estar en cualquiera de los N puntos, por lo que obtenemos una contribución de



$$+$$



$$= 2N(\tanh \beta J)^4$$

Las cosas se ponen mas interesantes al hablar de las gráficas de longitud 8. Tenemos cuatro diferentes tipos de gráficas. Primero, tenemos los triviales cuadrados desconectados

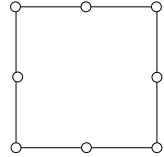


$$= \frac{1}{2} N(N-5) (\tanh \beta J)^8$$

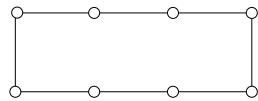
Aquí, el primer factor de N corresponde a las posiciones posibles del primer cuadrado; el factor $N - 5$ emerge debido a que la posible ubicación de la esquina superior del

segundo cuadro no puede ser ninguno de los vértices del primero, pero tampoco puede ser en el punto a la izquierda de la esquina superior izquierda del primer cuadro, ya que esto daría una gráfica como  que tenga tres líneas conectadas al punto de en medio, lo que nos daría cero al sumar los espines. Finalmente, el factor $1/2$ aparece debido a que los dos cuadros son idénticos.

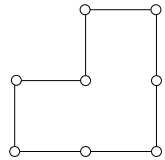
Las otras gráficas de longitud 8 son un cuadrado grande, un rectángulo y una esquina. El cuadrado da una contribución

$$ = N(\tanh \beta J)^8$$

Para el rectángulo, hay dos orientaciones. Incluir estas nos da un factor de 2 en la contribución

$$ = 2N(\tanh \beta J)^8$$

Finalmente, la gráfica de la esquina tiene cuatro orientaciones, lo que resulta en

$$ = 4N(\tanh \beta J)^8$$

Al sumar todas las contribuciones tendremos los primeros términos en la expansión de la función de partición para altas temperaturas

$$\begin{aligned}
 Z = 2^N (\cosh \beta J)^{2N} & \left(1 + N(\tanh \beta J)^4 + 2N(\tanh \beta J)^6 \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2}(N^2 + 9N)(\tanh \beta J)^8 + \dots \right) \quad (5.32)
 \end{aligned}$$

Hay algo de magia escondida en esta expansión, la cual volveremos a ver en la Sección 5.3.4. Primero, veamos como funciona esta expansión de alta energía en el modelo de Ising para $d = 1$.

La Cadena de Ising Revisada

Hagamos la expansión de alta temperatura para la cadena ($d = 1$) de Ising con condiciones a la frontera periódicas y $B = 0$. Tenemos la misma función de partición (5.31) y el mismo problema de que solo las gráficas con un número par de líneas

conectadas a cada vértice contribuyen. Sin embargo, para la cadena de Ising, solo hay un término de estos: es el circuito cerrado. Esto significa que la función de partición es

$$Z = 2^N (\cosh \beta J)^N (1 + (\tanh \beta J)^N)$$

En el límite $N \rightarrow \infty$, $(\tanh \beta J)^N \rightarrow 0$ a altas temperaturas y se desvanece incluso la distribución del circuito cerrado. Tenemos entonces

$$Z = (2 \cosh \beta J)^N$$

Esto concuerda con nuestro resultado exacto para la cadena de Ising dada en (5.27), lo cual podemos ver al considerar $B = 0$ en (5.26) tal que $\lambda_+ = 2 \cosh \beta J$.

5.3.4 Dualidad Kramers–Wannier

En la sección anterior calculamos la función de partición de manera perturbada en los dos regímenes extremos de temperatura (alta y baja). La física en ambos casos es, por supuesto, diferente. A bajas temperaturas, la función de partición es dominada por los estados de menor energía; a altas temperaturas es dominada por los estados más desordenados. Dicho esto, el comparar las funciones de partición para bajas temperaturas (5.29) y altas temperaturas (5.32) revela un hecho extraordinario: ¡las expansiones son las mismas! De manera más concreta, ambas series concuerdan si hacemos el intercambio

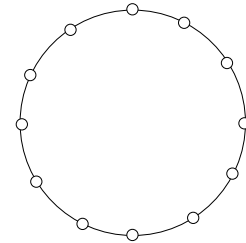


Figura 48:

$$e^{-2\beta J} \longleftrightarrow \tanh \beta J \quad (5.33)$$

Por supuesto, solo hemos confirmado la concordancia para los primeros ordenes de la perturbación. Lo siguiente será probar que este milagro se da para todos los ordenes de la perturbación. La simetría de la función de partición bajo el intercambio (5.33) se conoce como la *dualidad de Kramers-Wannier*. Antes de probar esta dualidad, simplemente asumiremos que es cierta y extraeremos las consecuencias.

Podemos expresar la dualidad de manera más clara. El modelo de Ising a temperatura β se relaciona con el mismo modelo a temperatura $\tilde{\beta}$, definida como

$$e^{-2\tilde{\beta}J} = \tanh \beta J \quad (5.34)$$

Esta escritura esconde la simetría de la transformación. Un poco de álgebra nos revela que es equivalente a escribir

$$\sinh 2\tilde{\beta}J = \frac{1}{\sinh 2\beta J}$$

Notemos que esta es una dualidad caliente/frío. Cuando βJ es grande, $\tilde{\beta} J$ es pequeño. La dualidad de Kramers-Wannier dice que, cuando $B = 0$, las funciones de partición del modelo de Ising a dos temperaturas se relacionan por

$$\begin{aligned} Z[\beta] &= \frac{2^N (\cosh \beta J)^{2N}}{2e^{2N\tilde{\beta}J}} Z[\tilde{\beta}] \\ &= 2^{N-1} (\cosh \beta J \sinh \beta J)^N Z[\tilde{\beta}] \end{aligned} \quad (5.35)$$

Esto significa que, si sabemos la termodinámica del modelo de Ising a una temperatura, la sabemos a cualquier otra temperatura. Aunque debemos notar que esto no significa que toda la física de ambos modelos es equivalente. Particularmente, cuando un sistema está en una fase ordenada, el otro típicamente se encuentra en una fase desordenada.

Una consecuencia inmediata de la dualidad es que la podemos utilizar para calcular la temperatura crítica exacta T_c . Esta es la temperatura en la cual la función de partición es singular en el límite $N \rightarrow \infty$. (Hablaemos de un criterio mejor refinado en la Sección 5.4.3). Si también asumimos que hay solo una transición de fase al variar la temperatura, entonces esta debe suceder en el punto auto-dual $\beta = \tilde{\beta}$. Esto es

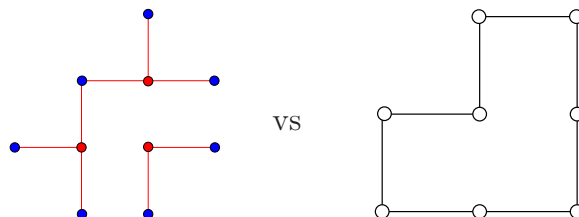
$$k_B T = \frac{2J}{\log(\sqrt{2} + 1)} \approx 2.269 J$$

La solución exacta de Onsager confirma que esta es efectivamente la temperatura de transición. También vale la pena notar que es completamente consistente con el argumento de las gotas de Peierls (5.30) debido a que $\log 2 < \log(\sqrt{2} + 1) < \log 3$.

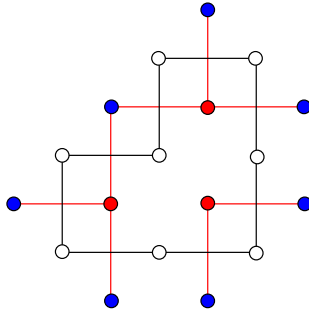
Probando la Dualidad

Hasta ahora nuestra evidencia para la dualidad (5.35) yace en la concordancia de los primeros términos en las expansiones de temperatura baja y alta (5.29) y (5.32). Por supuesto, podríamos seguir calculando más y más términos y verificar que concuerden, pero sería mejor simplemente probar la igualdad entre las funciones de partición. Esto lo haremos aquí.

La idea clave que necesitamos la podemos encontrar al observar fijamente a las gráficas que emergieron en las dos expansiones. Eventualmente, uno se dará cuenta de que son las mismas, aunque trazadas diferente. Por ejemplo, consideremos los dos diagramas “esquina”,



Las dos gráficas son *duales*. Las líneas rojas en la primera gráfica intersecan las líneas negras en la segunda como se puede apreciar al ponerlas una encima de la otra:



El mismo patrón ocurre de manera más general: las gráficas que aparecen en la expansión de baja temperatura tienen una correspondencia uno a uno con las gráficas duales de la expansión de alta temperatura. Aquí probaremos cómo esto ocurre y cómo uno puede mapear las funciones de partición una con la otra.

Comencemos escribiendo la función de partición en la forma (5.31) que encontramos en la expansión de alta temperatura y presentándola de una forma ligeramente distinta,

$$\begin{aligned} Z[\beta] &= \sum_{\{s_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} (\cosh \beta J + s_i s_j \sinh \beta J) \\ &= \sum_{\{s_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} \sum_{k_{ij}=0,1} C_{k_{ij}}[\beta J] (s_i s_j)^{k_{ij}} \end{aligned}$$

donde hemos introducido una variable k_{ij} un poco extraña asociada a cada par de vecinos más cercanos que toma valores 0 y 1, junto con las funciones

$$C_0[\beta J] = \cosh \beta J \quad \text{and} \quad C_1[\beta J] = \sinh \beta J$$

Las variables en el modelo de Ising original fueron espines en sitios de una red. La observación de que las gráficas que aparecen en las dos expansiones son duales sugiere que puede ser conveniente concentrar nuestra atención en los enlaces entre los sitios de la red. Claramente, tenemos un enlace por cada par de vecinos cercanos. Si etiquetamos estos enlaces con l , podemos reescribir trivialmente la función de partición como

$$Z = \sum_{k_l=0,1} \prod_l \sum_{\{s_i\}} C_{k_l}[\beta J] (s_i s_j)^{k_l}$$

Notemos que la extraña etiqueta k_{ij} ahora se ha convertido en una variable que vive en los enlaces l en lugar de los sitios originales i de la red.

En este punto, hacemos la suma sobre los espines s_i . Ya hemos visto que si un espín dado, digamos s_i , aparece en un término un número impar de veces, entonces este término se desvanece cuando sumamos sobre el espín. Alternativamente, si el espín s_i aparece un número par de veces, entonces la suma dará 2. Diremos que algún enlace l está encendido en configuraciones con $k_l = 1$ y apagado cuando $k_l = 0$. En este lenguaje, un término en la suma sobre espín s_i contribuye solo si un número par de enlaces anclados al sitio i están encendidos. La función de partición es entonces

$$Z = 2^N \sum_{k_l} \prod_l C_{k_l}[\beta J] \Big|_{\text{Constreñido}} \quad (5.36)$$

Ahora tenemos algo interesante. En lugar de sumar sobre los espines en sitios de la red, ahora estamos sumando sobre las nuevas variables k_l que viven en los enlaces. Esto se ve como la función de partición de un sistema físico totalmente diferente, donde los grados de libertad viven en los enlaces de la red original. Pero tiene trampa – esa gran etiqueta que dice “Constreñido” en la suma. Eso está ahí para recordarnos que no sumamos sobre todas las configuraciones k_l ; solo aquellas para las que enlaces en números pares están encendidos para cada sitio de la red. Y eso es molesto. Nos dice que los k_l realmente no son variables independientes. Entonces algunas constricciones deben de ser impuestas.

Afortunadamente, para la estructura 2d hay una simple manera de resolver la constricción. Introducimos variables adicionales, \tilde{s}_i , las cuales toman valores ± 1 justo como las variables de espín originales. Sin embargo, las \tilde{s}_i no viven en los puntos originales del arreglo. Estas viven en los vértices del arreglo dual. Para el arreglo cuadrado 2d, los vértices duales se dibujan en la figura. Los puntos originales del arreglo se ven en blanco; los puntos del arreglo dual en negro.

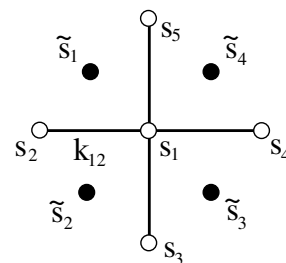


Figura 49:

Las variables de enlace k_l se relacionan a las dos variables de espín \tilde{s}_i más cercanas de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} k_{12} &= \frac{1}{2}(1 - \tilde{s}_1 \tilde{s}_2) \\ k_{13} &= \frac{1}{2}(1 - \tilde{s}_2 \tilde{s}_3) \\ k_{14} &= \frac{1}{2}(1 - \tilde{s}_3 \tilde{s}_4) \\ k_{15} &= \frac{1}{2}(1 - \tilde{s}_1 \tilde{s}_4) \end{aligned}$$

Nótese que hemos intercambiado cuatro variables k_l con valores 0,1 por cuatro variables \tilde{s}_i con valores ± 1 . Cada conjunto de variables da 2^4 posibilidades. Sin embargo, el mapa no es uno a uno. No es posible construir esto para todos los valores k_l utilizando la parametrización en términos de \tilde{s}_i . Para ver esto, solo debemos ver que

$$\begin{aligned} k_{12} + k_{13} + k_{14} + k_{15} &= 2 - \frac{1}{2}(\tilde{s}_1\tilde{s}_2 + \tilde{s}_2\tilde{s}_3 + \tilde{s}_3\tilde{s}_4 + \tilde{s}_1\tilde{s}_4) \\ &= 2 - \frac{1}{2}(\tilde{s}_1 + \tilde{s}_3)(\tilde{s}_2 + \tilde{s}_4) \\ &= 0, 2, \text{ or } 4 \end{aligned}$$

En otras palabras, el número de enlaces activados debe ser par. ¡Pero eso es exactamente lo que queremos! Expresando k_l en términos de los espines auxiliares \tilde{s}_i automáticamente resuelve la restricción de la suma (5.36). Adicionalmente, es simple confirmar que para cada configuración $\{k_l\}$ que obedece la restricción, hay dos configuraciones de $\{\tilde{s}_i\}$. Esto significa que podemos reemplazar la suma constreñida sobre $\{k_l\}$ por una suma sin restricciones sobre $\{\tilde{s}_i\}$. El único precio que pagamos es el factor adicional de $1/2$.

$$Z[\beta] = \frac{1}{2} 2^N \sum_{\{\tilde{s}_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} C_{\frac{1}{2}(1-\tilde{s}_i\tilde{s}_j)}[\beta J]$$

Finalmente, nos gustaría encontrar una simple expresión para C_0 y C_1 en términos de \tilde{s}_i . Esto es fácil. Podemos escribir

$$\begin{aligned} C_k[\beta J] &= \cosh \beta J \exp(k \log \tanh \beta J) \\ &= (\sinh \beta J \cosh \beta J)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}\tilde{s}_i\tilde{s}_j \log \tanh \beta J\right) \end{aligned}$$

Sustituyendo esto en nuestra función de partición nuevamente reescrita nos da

$$\begin{aligned} Z[\beta] &= 2^{N-1} \sum_{\{\tilde{s}_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} (\sinh \beta J \cosh \beta J)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}\tilde{s}_i\tilde{s}_j \log \tanh \beta J\right) \\ &= 2^{N-1} (\sinh \beta J \cosh \beta J)^N \sum_{\{\tilde{s}_i\}} \exp\left(-\frac{1}{2} \log \tanh \beta J \sum_{\langle ij \rangle} \tilde{s}_i\tilde{s}_j\right) \end{aligned}$$

Pero esta forma final de la función de partición en términos de los espines duales \tilde{s}_i tiene exactamente la misma forma de la función de partición original en términos de espines s_i . De manera más precisa, podemos escribir

$$Z[\beta] = 2^{N-1} (\sinh 2\beta J)^N Z[\tilde{\beta}]$$

donde

$$e^{-2\tilde{\beta}J} = \tanh \beta J$$

como fue mencionado anteriormente en (5.34). Esto completa la demostración de la dualidad Kramers-Wannier en el modelo de Ising para un arreglo cuadrado 2d.

Este concepto de *dualidad* es una importante característica en gran parte de la física teórica moderna. La idea clave es que cuando la temperatura es muy alta puede haber un conjunto diferente de variables con el cual la teoría puede ser escrita de manera que parece que vive en bajas temperaturas. La misma idea típicamente aplica en teorías cuánticas, donde la dualidad mapea problemas de acoplamiento fuerte a problemas de acoplamiento débil.

La dualidad del modelo de Ising es especial por dos razones: primero, las nuevas variables \tilde{s}_i son gobernadas por el mismo hamiltoniano que las variables originales s_i . Decimos que el modelo de Ising es auto-dual. En general, este no debe de ser el caso — el límite de altas temperaturas en un sistema puede verse como el límite de bajas temperaturas en otro sistema diferente. La segunda razón es que la dualidad del modelo de Ising puede probarse explícitamente. Para la mayoría de los sistemas no tenemos tanta suerte. No obstante, la idea de que puedan haber variables duales en otras teorías más difíciles es motivante. Ejemplos estudiados comúnmente incluyen el intercambio de partículas en vórtices de dos dimensiones, y electrones y monopolos magnéticos en tres dimensiones.

5.4 Teoría de Landau

Hemos visto en las Secciones 5.1 y 5.2 que la ecuación de van der Waals y el modelo de Ising de campo medio dan los mismos (a veces equivocados) exponentes críticos. Esto sugiere que debe haber una manera unificada de ver las transiciones de fase. Dicho método fue desarrollado por Landau. Cabe mencionar que, como vimos anteriormente, el enfoque de Landau para transiciones de fase normalmente da resultados cualitativamente correctos. Sin embargo, su ventaja es que es extremadamente fácil (definitivamente más fácil que los métodos más elaborados que se requieren para calcular los exponentes críticos de manera más precisa).

La teoría de transiciones de fase de Landau se basa en la energía libre. Ilustraremos la teoría usando el modelo de Ising y explicaremos cómo extenderlo a sistemas diferentes. La energía libre del modelo de Ising en la aproximación de campo medio es alcanzable

desde la función de partición (5.17),

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z = \frac{1}{2} J N q m^2 - \frac{N}{\beta} \log (2 \cosh \beta B_{\text{ef}}) \quad (5.37)$$

Hasta ahora en este curso, solo hemos considerado sistemas en equilibrio. La energía libre, como todos los otros potenciales termodinámicos, ha sido definida en estados de equilibrio. Aún así la ecuación anterior puede pensarse como una expresión para F como función de m . Claro, podríamos sustituir en el valor de m en equilibrio encontrado al resolver (5.18), pero sería una pena eliminar una función tan buena como $F(m)$. ¡Debe ser posible ponerla en uso!

El paso clave en la teoría de Landau es tomarnos en serio la función $F = F(T, V; m)$. Esto significa extender nuestro punto de vista desde estados de equilibrio a una nueva clase de estados con un valor constante de m promedio. Si queremos usar más palabras, podemos imaginar un poder mágico externo que mantenga a m fijo. La energía libre $F(T, V; m)$ nos dice las propiedades para equilibrio en la presencia de este poder mágico. Tal vez sea más convincente lo que hacemos con la energía libre en la ausencia de constricciones. Vimos en la Sección 4 que el equilibrio es garantizado en el mínimo de F . Fijándonos en los extremos de F , tenemos la condición

$$\frac{\partial F}{\partial m} = 0 \quad \Rightarrow \quad m = \tanh \beta B_{\text{ef}}$$

¡Pero esta es precisamente la condición (5.18) vista anteriormente!

En el contexto de la teoría de Landau, a m se le llama el *parámetro de orden*. Al tomar valores diferentes de cero el sistema tiene un poco de orden (los espines tienen una dirección preferida) mientras que cuando $m = 0$ los espines apuntan aleatoriamente en cualquier dirección.

Para cualquier sistema, la teoría de Landau comienza identificando un parámetro de orden apropiado. Este debe ser una cantidad que desaparezca arriba de la temperatura crítica en la que sucede la transición, pero sea diferente de cero abajo de esa temperatura crítica. A veces es obvio qué elegir como el parámetro de orden; otras veces no tanto. Para la transición líquido-gas, el parámetro relevante es la diferencia en densidades entre ambas fases, $v_{\text{gas}} - v_{\text{líquido}}$. Para sistemas magnéticos o eléctricos, el parámetro de orden es típicamente alguna forma de magnetización (como para el modelo de Ising) o de polarización. Para el condensado de Bose-Einstein, superfluidos y superconductores, el parámetro de orden es más sutil y se relaciona al orden no diagonal a larga escala de la matriz de densidad de una partícula¹¹, aunque esto es

¹¹Vea, por ejemplo, el libro “*Quantum Liquids*” de Anthony Leggett

comúnmente simplificado diciendo que el parámetro de orden puede pensarse como la función de onda macroscópica $|\psi|^2$.

Comenzando por la existencia de un parámetro de orden apropiado, el siguiente paso es escribir la energía libre. Pero esto es un poco difícil. La energía libre para el modelo de Ising (5.37) es una función complicada y que claramente contiene información detallada sobre la física de los espines. ¿Cómo escribimos simplemente la energía libre en el caso general? El truco es asumir que podemos expandir la energía libre en una serie de potencias analítica en el parámetro de orden. Para que esto sea cierto, el parámetro debe ser pequeño, lo cual se garantiza cerca del punto crítico (debido a que $m = 0$ para $T > T_c$). La naturaleza de la transición de fase se determina por el tipo de términos que aparezcan en la expansión de la energía libre. Veamos un par de ejemplos simples.

5.4.1 Transiciones de Fase de Segundo Orden

Consideraremos un sistema general (modelo de Ising; líquido-gas; BEC; cualquiera) y denotemos el parámetro de primer orden como m . Supongamos que la expansión de la energía libre toma la forma general

$$F(T; m) = F_0(T) + a(T)m^2 + b(T)m^4 + \dots \quad (5.38)$$

Una razón común por la cual la energía libre tiene esta forma es porque la teoría tiene una simetría bajo $m \rightarrow -m$, prohibiendo términos con potencias impares de m en la expansión. Por ejemplo, esta es la situación en el modelo de Ising cuando $B = 0$. En efecto, si expandimos la energía libre (5.37) en el modelo de Ising para m pequeña utilizando $\cosh x \approx 1 + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 + \dots$, $\log(1+y) \approx y - \frac{1}{2}y^2 + \dots$ y $\log(1-y) \approx -y - \frac{1}{2}y^2 + \dots$, obtenemos la forma general anterior con expresiones explícitas para $F_0(T)$, $a(T)$ y $b(T)$,

$$F_{Ising}(T; m) = -Nk_B T \log 2 + \left(\frac{NJq}{2}(1 - Jq\beta) \right) m^2 + \left(\frac{N\beta^3 J^4 q^4}{24} \right) m^4 + \dots$$

El término principal $F_0(T)$ no es importante para nuestro desarrollo. Estamos interesados en cómo la energía libre cambia con m . La condición para el equilibrio se da por

$$\frac{\partial F}{\partial m} = 0 \quad (5.39)$$

Pero las soluciones a esta ecuación dependen del signo de los coeficientes $a(T)$ y $b(T)$. Además, este signo puede cambiar con la temperatura. Esta es la esencia de las transiciones de fase. En la siguiente discusión, asumiremos que $b(T) > 0$ para todo

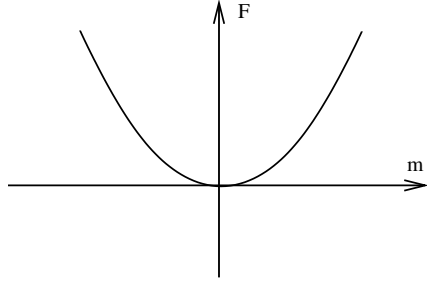


Figura 50: Energía libre para $a(T) > 0$

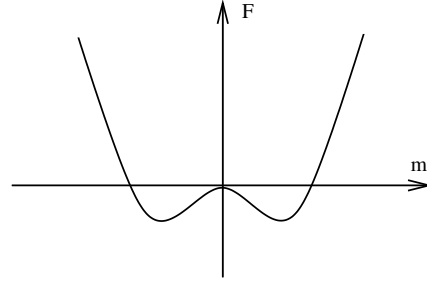


Figura 51: Energía libre para $a(T) < 0$

T . (Si relajamos esta condición, también debemos considerar el término con m^6 en la energía libre que nos lleva a resultados interesantes que incluyen los llamados puntos tricríticos).

Las dos figuras superiores muestran esbozos de la energía libre en los casos donde $a(T) > 0$ y $a(T) < 0$. Comparando con la energía libre explícita del modelo de Ising, tenemos $a(T) < 0$ cuando $T > T_c = Jq/k_B$ y $a(T) > 0$ cuando $T < T_c$. Cuando $a(T) > 0$ tenemos solo una única solución de equilibrio para (5.39) en $m = 0$. Típicamente, esta es la situación a altas temperaturas. En contraste, en $a(T) < 0$, hay tres soluciones para (5.39). La solución $m = 0$ claramente tiene una energía libre mayor: ahora esta es la solución inestable. Las dos soluciones estables están en $m = \pm m_0$. Por ejemplo, si escogemos truncar la energía libre (5.38) en orden cuadrático, tenemos

$$m_0 = \sqrt{\frac{-a}{2b}} \quad T < T_c$$

Si $a(T)$ es una función suave entonces el valor de equilibrio de m cambia continuamente de $m = 0$ cuando $a(T) > 0$ a $m \neq 0$ en $a(T) < 0$. Esto describe una transición de fase de segundo orden ocurriendo en T_c , definida por $a(T_c) = 0$.

Una vez que sabemos el valor de equilibrio de m , podemos entonces sustituir esto de vuelta en la energía libre $F(T; m)$ en (5.38). Esto nos da la energía libre termodinámica $F(T)$ del sistema en equilibrio que hemos estado estudiando durante el curso. Para la energía libre cuadrática, tenemos

$$F(T) = \begin{cases} F_0(T) & T > T_c \\ F_0(T) - a^2/4b & T < T_c \end{cases} \quad (5.40)$$

Debido a que $a(T_c) = 0$, la energía libre de equilibrio $F(T)$ es continua en $T = T_c$. Además, la entropía $S = -\partial F/\partial T$ también es continua en $T = T_c$. Sin embargo, si derivamos dos veces la energía libre de equilibrio, obtendremos un término a'^2/b

el cual, en general, no se desvanece en $T = T_c$. Esto quiere decir que la capacidad calorífica $C = T\partial S/\partial T$ cambia de manera discontinua en $T = T_c$, como conviene para una transición de segundo orden. Una advertencia: si queremos calcular las cantidades de equilibrio tal como la capacidad calorífica, es importante primero sustituir el valor m de equilibrio y utilizar (5.40) en lugar de (5.38). De lo contrario, perderíamos el hecho de que la magnetización también cambia con T .

Podemos calcular fácilmente los exponentes críticos dentro del contexto de la teoría de Landau. Solo necesitamos hacer unas suposiciones adicionales sobre el comportamiento de $a(T)$ y $b(T)$ en la cercanía de T_c . Si asumimos que cerca de $T = T_c$, podemos escribir

$$b(T) \approx b_0 \quad , \quad a(T) \approx a_0(T - T_c) \quad (5.41)$$

entonces tenemos

$$m_0 \approx \pm \sqrt{\frac{a_0}{2b_0}}(T_c - T)^{1/2} \quad T < T_c$$

lo cual reproduce el exponente crítico de (5.9) y (5.20) que derivamos para la ecuación de van der Waals y el modelo de Ising respectivamente.

Notemos que no pusimos ninguna discontinuidad en la energía libre. Todo en $F(T; m)$ fue suave y bonito. Cuando se expande en una serie de Taylor, solo tiene potencias enteras de m y T como se muestra en (5.38) y (5.41). Pero el mínimo de F se comporta de manera no analítica como se ve en la expresión para m_0 arriba.

La teoría de Landau de las transiciones de fase predice este mismo exponente crítico para todos los valores de dimensión d del sistema. Pero ya mencionamos en contextos previos que el exponente crítico es, de hecho, correcto solamente para $d \geq 4$. Entenderemos cómo derivar este criterio de la teoría de Landau en la siguiente sección.

Ruptura Espontánea de Simetría

Conforme nos aproximamos al final del curso, estamos abordando una serie de ideas que se han vuelto cada vez más importantes en desarrollos subsecuentes de la física. Ya conocimos brevemente la idea de universalidad y fenómenos críticos. Aquí me gustaría señalar otra idea muy importante: *ruptura espontánea de simetría*.

La energía libre (5.38) es invariante bajo la simetría \mathbf{Z}_2 y $m \rightarrow -m$. En efecto, mencionamos que una razón común por la que podemos expandir la energía libre solo en potencias pares de m es que la teoría subyacente también disfruta de esta simetría. Pero por debajo de T_c , el sistema debe escoger uno de dos estados base $m = +m_0$ o $m = -m_0$. Cualquier elección que haga rompe la simetría \mathbf{Z}_2 . Decimos que la simetría sufre una ruptura espontánea debido a la elección del estado base de la teoría.

La ruptura de simetría espontánea tiene consecuencias particularmente dramáticas cuando la simetría en cuestión es continua en lugar de discreta. Por ejemplo, consideremos una situación en la que el parámetro de orden es un número complejo ψ y la energía libre se da por (5.38) con $m = |\psi|^2$. (Esto es efectivamente lo que sucede para BECs, superfluidos y superconductores). Entonces solo debemos de observar las soluciones $m > 0$ para que el estado base tenga $|\psi|^2 = +m_0$. Pero esto deja la fase de ψ totalmente indeterminada. Así que ahora hay una elección continua de estados base: podemos encontrarnos en cualquier lugar del círculo parametrizado por la fase ψ . Cualquier elección que tome el sistema espontáneamente rompe la simetría rotacional $U(1)$ que actúa en la fase de ψ . Algunos resultados hermosos por parte de Nambu y Goldstone muestran que gran parte de la física de estos sistemas se puede entender simplemente como una consecuencia de esta ruptura de simetría. Las ideas de ruptura espontánea de simetría son cruciales en física de materia condensada y física de partículas. En el contexto anterior, está íntimamente relacionada con el mecanismo de Higgs.

5.4.2 Transiciones de Fase de Primer Orden

Consideremos ahora la situación en la que la expansión de la energía libre también incluya potencias impares de los parámetros de orden

$$F(T; m) = F_0(T) + \alpha(T)m + a(T)m^2 + \gamma(T)m^3 + b(T)m^4 + \dots$$

Por ejemplo, este es el tipo de expansión que obtenemos del modelo de Ising (5.37) cuando $B \neq 0$, que expresamos como

$$F_{\text{Ising}}(T; m) = -Nk_B T \log 2 + \frac{JNq}{2}m^2 - \frac{N}{2k_B T}(B + Jqm)^2 + \frac{N}{24(k_B T)^3}(B + Jqm)^4 + \dots$$

Notemos que ya no hay una simetría relacionando $m \rightarrow -m$: el campo B tiene una preferencia por un signo encima del otro.

Si nuevamente asumimos que $b(T) > 0$ para todas las temperaturas, la forma cruda de la gráfica de la energía libre tiene dos opciones: tener un solo mínimo, o dos mínimos y un máximo local.

Comencemos en temperaturas apropiadamente bajas, para las cuales la situación se muestra en la Figura 52. La energía libre nuevamente tiene un pozo doble, excepto que ahora un poco sesgado. El máximo local sigue siendo un punto estable. Pero ahora, el mínimo con la menor energía libre se prefiere sobre el otro. Este es el verdadero estado base del sistema. En contraste, el punto que es, local pero no globalmente, un

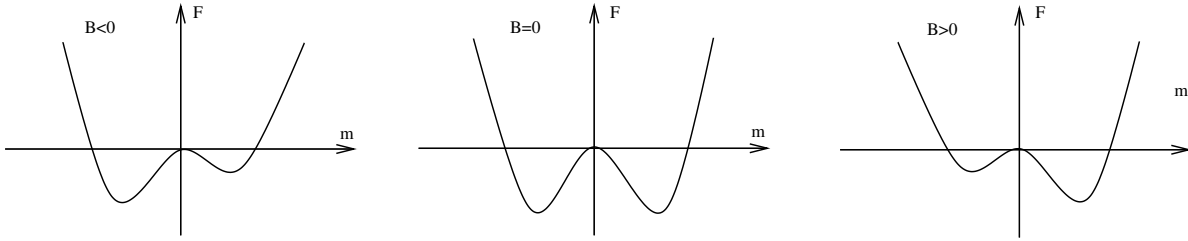


Figura 52: La energía libre del modelo de Ising para $B < 0$, $B = 0$ y $B > 0$.

mínimo corresponde a un estado metaestable del sistema. Para que el sistema salga de este estado hacia el otro, debe primero fluctuar por encima de la barrera energética que separa a ambos.

En este arreglo podemos iniciar una transición de fase de primer orden. Esto ocurre cuando el coeficiente de los términos impares, $\alpha(T)$ y $\gamma(T)$, cambia signo y el verdadero estado base cambia de manera discontinua de $m < 0$ a $m > 0$. En algunos sistemas, este comportamiento se da al cambiar la temperatura; en otros puede ocurrir al cambiar algún parámetro externo. Por ejemplo, en el modelo de Ising, la transición de fase de primer orden se induce cambiando B .

A temperaturas muy altas, en lugar del pozo doble de potencial tenemos un solo mínimo como muestra la figura de la derecha. Hay un único estado base, aunque recorrido desde $m = 0$ por la presencia del término $\alpha(T)$ de arriba (que se traduce al campo magnético B en el modelo de Ising). La temperatura a la cual se pierde el estado base metaestable del sistema corresponde al punto espinodal de nuestra discusión de la transición líquido-gas.

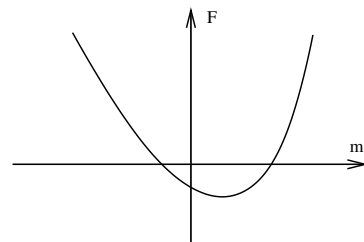


Figura 53:

Podemos seguir jugando en la teoría de Landau, observando cómo la forma de la energía libre puede cambiar a medida que variamos la temperatura u otros parámetros. También podemos usar este paradigma para dar una explicación simple del concepto de histéresis. Puede aprender más sobre esto de los enlaces en la [página del curso](#).

5.4.3 Ceros de Lee-Yang

Podremos habernos dado cuenta de que nuestra discusión sobre transiciones de fase

tiene un sabor diferente al resto del curso. Hasta ahora, nuestra filosofía fue derivar todo desde la función de partición. Pero en esta sección, nos deshicimos de esta lo antes posible, prefiriendo en su lugar variables macroscópicas como la energía libre. ¿Por qué no nos quedamos simplemente con la función de partición y examinamos las transiciones de fase directamente?

La razón es claramente que el enfoque desde la función de partición es difícil. En esta corta sección, que es un poco tangencial a nuestra discusión principal, describiremos cómo las transiciones de fase se manifiestan en la función de partición.

Para ser más concretos, regresemos al gas con interacciones de la Sección 2.5, aunque los resultados que derivaremos serán más generales. Trabajaremos en la colectividad macrocanónica, con la función de partición

$$\mathcal{Z}(z, V, T) = \sum_N z^N Z(N, V, T) = \sum_N \frac{z^N}{N! \lambda^{3N}} \int \prod_i d^3 r_i e^{-\beta \sum_{j < k} U(r_{jk})} \quad (5.42)$$

Para regular potenciales dificultades a cortas distancias es útil asumir que las partículas tienen núcleos sólidos tal que no pueden acercarse una distancia menor que r_0 . Modelamos esto con el requisito de que el potencial satisfaga

$$U(r_{jk}) = 0 \quad \text{para} \quad r_{jk} < r_0$$

Pero esto tiene una obvia consecuencia: si las partículas tienen tamaño infinito, entonces hay un número máximo de partículas N_V que caben en un volumen finito V . (Aproximadamente $N_V \sim V/r_0^3$). Pero esto, a su vez, implica que la función de partición canónica $Z(N, V, T) = 0$ para $N > N_V$, y que la macrocanónica \mathcal{Z} es por lo tanto un polinomio finito en la fugacidad z , de orden N_V . Pero si este es el caso, no puede haber ningún comportamiento discontinuo asociado a la transición de fase. En particular, podemos calcular

$$pV = k_B T \log \mathcal{Z} \quad (5.43)$$

lo cual nos da pV como una función suave de z . También podemos calcular

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} \quad (5.44)$$

lo que nos da N como una función de z . Eliminando z entre estas dos funciones (como hicimos para ambos bosones y fermiones en la Sección 3) sabemos que la presión p es una función suave de densidad N/V . Nunca obtendremos el comportamiento que derivamos desde la construcción de Maxwell en donde la gráfica de presión contra densidad mostrada en la Figura 37 exhibe una derivada discontinua.

La discusión anterior solo fue reiterar un argumento que aludimos ya en diversas ocasiones: no hay transiciones de fase en sistemas finitos. Para ver este comportamiento discontinuo, necesitamos tomar el límite $V \rightarrow \infty$. Un teorema debido a Lee y Yang¹² nos da una idea de las propiedades analíticas de la función de partición en este límite.

La idea sorprendente de Lee y Young es que si estás interesado en transiciones de fase, primero deberías observar a los ceros de \mathcal{Z} en plano- z complejo. Veamos esto primero cuando V es finito. Importante: en V finito no pueden haber ceros en el eje real positivo, $z > 0$. Esto se da por la definición de \mathcal{Z} dada en (5.42) donde es una suma de cantidades positivas. Además, de (5.44), podemos ver que \mathcal{Z} es una función monótonamente creciente de z , pues necesariamente tenemos $N > 0$. Sin embargo, \mathcal{Z} es un polinomio de orden N_V en z así que ciertamente tiene N_V ceros en algún lugar del plano- z complejo. Dado que $\mathcal{Z}^*(z) = \mathcal{Z}(z^*)$, estos ceros deben estar ya sea en el eje real negativo o venir en pares complejos.

No obstante, las afirmaciones anteriores se basan en el hecho de que \mathcal{Z} es un polinomio infinito. Conforme tomamos el límite $V \rightarrow \infty$, el número máximo de partículas que podemos acomodar en el sistema diverge, $N_V \rightarrow \infty$ y \mathcal{Z} ahora se define como una serie infinita. Pero las series infinitas pueden hacer cosas que las finitas no pueden. El teorema de Lee-Yang declara que mientras los ceros de \mathcal{Z} se mantengan lejos del eje real positivo conforme $V \rightarrow \infty$, no pueden suceder transiciones de fase. Pero si uno o más ceros toca el eje real positivo, la vida se hace más interesante.

Concretamente, el teorema de Lee-Yang establece:

- **Teorema de Lee-Yang:** La cantidad

$$\Theta = \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V} \log \mathcal{Z}(z, V, T) \right)$$

existe para todo $z > 0$. El resultado es una función continua, no decreciente de z que es independiente de la forma de la caja (dentro de algunas suposiciones sensibles tales como Área de Superficie/ $V \sim V^{-1/3}$ que garantiza que la caja no tiene alguna ridícula forma fractal).

Además, tomemos R como una región fija con volumen independiente en el plano- z complejo que contiene parte del eje real positivo. Si R no contiene ceros de $\mathcal{Z}(z, V, T)$ para todo $z \in R$ entonces Θ es una función analítica de z para todo $z \in R$. En particular, todas las derivadas de Θ son continuas.

¹²Este teorema fue demostrado por primera vez para el modelo de Ising en 1952. Poco después, el mismo Lee y Yang propusieron un modelo de violación de paridad en la interacción débil por el que ganaron el premio Nobel de 1957.

En otras palabras, no puede haber transiciones de fase en la región R incluso en el límite $V \rightarrow \infty$. El último resultado implica que, siempre y cuando estemos seguros en una región R , tomar derivadas con respecto de z conmuta con el límite $V \rightarrow \infty$. En otras palabras, se nos permite utilizar (5.44) para escribir la densidad de partículas $n = N/V$ como

$$\lim_{V \rightarrow \infty} n = \lim_{V \rightarrow \infty} z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{p}{k_B T} \right) = z \frac{\partial \Theta}{\partial z}$$

Sin embargo, si observamos los puntos z donde aparecen ceros en el eje real positivo, entonces, en general, Θ no será analítica. Si $d\Theta/dz$ es discontinua, entonces decimos que el sistema sufre una transición de fase de primer orden. De manera más general, si $d^m \Theta/dz^m$ es discontinua para $m = n$, pero continua para todo $m < n$, entonces el sistema sufre una transición de fase de n -ésimo orden. No ofreceremos una demostración para el teorema de Lee-Yang. En su lugar, ilustraremos la idea general con un ejemplo.

Un Ejemplo Inventado

Idealmente, nos gustaría comenzar con un hamiltoniano que exhiba una transición de fase de primer orden, calcular la función de partición macrocanónica \mathcal{Z} y luego encontrar los ceros conforme $V \rightarrow \infty$. No obstante, como mencionamos antes, ¡Esto es difícil! En lugar de ello, simplemente inventaremos una función de partición \mathcal{Z} que tenga las propiedades adecuadas. Nuestra elección es un poco artificial,

$$\mathcal{Z}(z, V) = (1 + z)^{[\alpha V]} (1 + z^{[\alpha V]})$$

Aquí α es una constante que típicamente depende de la temperatura, aunque eliminaremos esta dependencia a continuación. También,

$$[x] = \text{Parte entera de } x$$

A pesar de que acabamos de inventar la forma de \mathcal{Z} , esta sí presenta el comportamiento que uno esperaría de una función de partición. En particular, para V finita, los ceros están en

$$z = -1 \quad \text{y} \quad z = e^{\pi i(2n+1)/[\alpha V]} \quad n = 0, 1, \dots, [\alpha V] - 1$$

Como fue prometido, ninguno de los ceros están en el eje real positivo. Sin embargo, conforme incrementamos V , los ceros se hacen cada vez más densos en el círculo unitario. Del teorema de Lee-Yang, esperamos que no ocurra una transición de fase para $z \neq 1$ pero sí que pueda ocurrir algo interesante en $z = 1$.

Veamos lo que sucede conforme $V \rightarrow \infty$. Tenemos

$$\begin{aligned}\Theta &= \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \log \mathcal{Z}(z, V) \\ &= \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} ([\alpha V] \log(1+z) + \log(1+z^{[\alpha V]})) \\ &= \begin{cases} \alpha \log(1+z) & |z| < 1 \\ \alpha \log(1+z) + \alpha \log z & |z| > 1 \end{cases}\end{aligned}$$

Vemos que Θ es continua para todo z como se prometió. Pero solo es analítica para $|z| \neq 1$.

Podemos extraer la física usando (5.43) y (5.44) para eliminar la dependencia con z . Esto nos da una ecuación de estado, con presión p como función de $n = V/N$. Para $|z| < 1$, tenemos

$$p = \alpha k_B T \log \left(\frac{\alpha}{\alpha - n} \right) \quad n \in [0, \alpha/2) \quad , \quad p < k_B T \log 2$$

Mientras que para $|z| > 1$, tenemos

$$p = \alpha k_B T \log \left(\frac{2\alpha n}{(2\alpha - n)^2} \right) \quad n \in (3\alpha/2, 2\alpha) \quad , \quad p > k_B T \log 2$$

El punto clave es que hay un salto en la densidad de partículas de $\Delta n = \alpha$ en $p = \alpha k_B T \log 2$. Graficando esto como función de p contra $v = 1/n$, encontramos que tenemos una curva que es cualitativamente idéntica a la gráfica presión-volumen del diagrama de fase del líquido-gas bajo la curva de coexistencia. (Véase, por ejemplo, la Figura 37). Esto es una transición de fase de primer orden.

5.5 Teoría de Landau-Ginzburg

La teoría de Landau de transiciones de fase se enfoca únicamente en la cantidad promedio, el parámetro de orden. Ignora las fluctuaciones del sistema, asumiendo que son despreciables. Aquí esbozamos una generalización que intenta tomar en cuenta estas fluctuaciones. Se conoce como teoría de Landau-Ginzburg.

La idea es aferrarse al concepto de parámetro de orden, m . Pero ahora permitimos que varíe en el espacio así que se vuelve una función $m(\vec{r})$. Restrinjámonos a la situación en la que hay una simetría de la teoría $m \rightarrow -m$, de modo que solo necesitamos considerar potencias pares en la expansión de la energía libre. Añadiremos a estas un término gradiente cuyo rol es capturar el hecho de que hay cierta rigidez en el sistema tal

que cueste energía cambiar el parámetro de orden de un punto a otro. (Para el ejemplo del modelo de Ising, esta es simplemente la declaración de que espines cercanos quieren estar alineados). Entonces la energía libre se da por

$$F[m(\vec{r})] = \int d^d r [a(T)m^2 + b(T)m^4 + c(T)(\nabla m)^2] \quad (5.45)$$

donde hemos abandonado la parte constante $F_0(T)$ que no depende del parámetro de orden y por lo tanto no juega un rol en nuestra historia. Notemos que comenzamos con términos cuadráticos en el gradiente: un término lineal en el gradiente violaría la simetría rotacional del sistema.

Nuevamente requerimos que la energía libre sea minimizada, pero ahora F es un funcional – es una función de la función $m(\vec{r})$. Para encontrar los puntos estacionarios de tales objetos necesitamos usar el mismo tipo de métodos variacionales que usamos en mecánica lagrangiana. Escribimos la variación de la energía libre como

$$\begin{aligned} \delta F &= \int d^d r [2am \delta m + 4bm^3 \delta m + 2c\nabla m \cdot \nabla \delta m] \\ &= \int d^d r [2am + 4bm^3 - 2c\nabla^2 m] \delta m \end{aligned}$$

donde para ir de la primera a la segunda línea hemos integrado por partes. (Necesitamos recordar que $c(T)$ es una función de la temperatura pero no varía en el espacio de modo que ∇ no actúa sobre ella). El mínimo de la energía libre se determina entonces al fijar $\delta F = 0$, lo que significa que tenemos que resolver las ecuaciones de Euler-Lagrange para la función $m(\vec{r})$,

$$c\nabla^2 m = am + 2bm^3 \quad (5.46)$$

Las soluciones más simples a esta ecuación tienen m constante, reduciéndonos de vuelta a la teoría de Landau. Asumiremos nuevamente que $a(T) > 0$ para $T > T_c$ y $a(T) < 0$ para $T < T_c$. Entonces las soluciones constantes son $m = 0$ para $T > T_c$ y $m = \pm m_0 = \pm \sqrt{-a/2b}$ para $T < T_c$. Sin embargo, asumiendo la posibilidad de variación espacial en el parámetro de orden también abre la posibilidad de buscar soluciones más interesantes.

Paredes del Dominio

Supongamos que tenemos $T < T_c$ de modo que existan dos estados base degenerados, $m = \pm m_0$. Podríamos generar una situación en la que la mitad del espacio, digamos $x < 0$, viva en el estado base $m = -m_0$, mientras que la otra mitad del espacio,

$x > 0$, viva en $m = +m_0$. Esta es exactamente la situación que nos encontramos en la transición líquido-gas y se muestra en la Figura 38. También es fácil generar la configuración análoga en el modelo de Ising. Las dos regiones en las que los espines apuntan arriba o abajo se llaman dominios. El lugar donde estas regiones se encuentran se llama *pared del dominio*.

No gustaría entender la estructura de la pared del dominio. ¿Cómo es que el sistema interpola entre estos dos estados? La transición no puede suceder de forma instantánea porque ello resultaría en que el término del gradiente $(\nabla m)^2$ daría una contribución infinita a la energía libre. Pero la transición tampoco puede persistir mucho porque cualquier punto en el que $m(\vec{r})$ difiere significativamente del valor m_0 cuesta energía libre de los términos m^2 y m^4 . Debe de haber un medio agradable entre estos dos.

Para describir al sistema con dos dominios, $m(\vec{r})$ debe de variar pero solo necesita cambiar en una dirección: $m = m(x)$. La ecuación (5.46) se vuelve entonces una ecuación diferencial ordinaria,

$$\frac{d^2 m}{dx^2} = \frac{am}{c} + \frac{2bm^3}{c}$$

Esta ecuación se resuelve fácilmente. Debemos recordar que para tener dos vacíos, $T < T_c$, lo que significa que $a < 0$. Entonces tenemos

$$m = m_0 \tanh \left(\sqrt{\frac{-a}{2c}} x \right)$$

donde $m_0 = \sqrt{-a/2b}$ es la solución del estado base constante para el espín. Conforme $x \rightarrow \pm\infty$, la función \tanh tiende hacia ± 1 lo que significa que $m \rightarrow \pm m_0$. Entonces, esta solución efectivamente interpola entre los dos dominios, como se requería. Aprendemos que el grosor de la pared del dominio se da por $\sqrt{-2c/a}$. Fuera de esta región, la magnetización se relaja exponencialmente de vuelta a los valores del estado base.

También podemos calcular los costos de la energía libre debido a la presencia de la pared del dominio. Para hacer esto, sustituimos la solución de vuelta en la expresión para la energía libre (5.45). El costo no es proporcional al volumen del sistema, sino proporcional al área de la pared del dominio. Esto significa que si el sistema tiene un tamaño lineal L , entonces la energía libre del estado base escala como L^d , mientras que la energía libre requerida por la pared escala solo como L^{d-1} . Es simple encontrar la dependencia paramétrica de esta pared del dominio sin hacer ninguna integral; la energía por unidad de área escala como $\sqrt{-ca^3/b}$. Notemos que conforme nos acercamos al punto crítico, y $a \rightarrow 0$, los dos vacíos se acercan, el grosor de la pared del dominio incrementa y su energía disminuye.

5.5.1 Correlaciones

Una de las aplicaciones más importantes de la teoría de Landau-Ginzburg es entender las correlaciones entre las fluctuaciones del sistema en diferentes puntos del espacio. Supongamos que sabemos que el sistema tiene una fluctuación inusualmente alta que se aleja del promedio en algún punto del espacio, digamos el origen $\vec{r} = 0$. ¿Cuál es el efecto de esto en puntos cercanos?

Hay una forma sencilla de responder esta pregunta que solamente requiere resolver la ecuación diferencial (5.46). Sin embargo, hay también una forma más complicada de derivar el mismo resultado que tiene la ventaja de enfatizar la física subyacente y el rol que juegan las fluctuaciones. A continuación comenzaremos derivando las correlaciones de la forma sencilla. Después veremos cómo pueden ser derivadas también usando maquinaria más técnica.

Asumiremos que el sistema se encuentra en un estado base dado, digamos $m = +m_0$, e imaginemos perturbaciones pequeñas al rededor de esto. Escribimos la magnetización como

$$m(\vec{r}) = m_0 + \delta m(\vec{r}) \quad (5.47)$$

Si sustituimos esto en la ecuación (5.46) y mantenemos solo términos lineales en δm , encontramos que

$$c\nabla^2\delta m + \frac{2a}{c}\delta m = 0$$

donde hemos sustituido $m_0^2 = -a/2b$ para obtener este resultado. (Recordemos que $a < 0$ en la fase ordenada). Ahora perturbamos el sistema. Esto se puede modelar poniendo una función delta en el origen, de modo que la ecuación anterior sea

$$c\nabla^2\delta m + \frac{2a}{c}\delta m = \frac{1}{2c}\delta^d(0)$$

donde la intensidad de la función delta ha sido escogida meramente para que la ecuación quede un poco mejor. Es algo directo resolver el comportamiento asintótico de esta ecuación. En efecto, es el mismo tipo de ecuación que ya resolvimos cuando discutimos el modelo de apantallamiento de Debye-Hückel. Ignorando estos factores constantes, esta es

$$\delta m(\vec{r}) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{(d-1)/2}} \quad (5.48)$$

Esto nos dice cómo decae la perturbación conforme nos alejamos del origen. Esta ecuación tiene diversos nombres, reflejando el hecho de que surge en muchos contextos.

En líquidos, se llama usualmente la correlación *Ornstein-Zernicke*. También aparece en física de partículas como el potencial Yukawa. La escala de longitud ξ se llama *longitud de correlación*

$$\xi = \sqrt{\frac{-c}{2a}} \quad (5.49)$$

La longitud de correlación provee una medida de la distancia que le toma a las correlaciones decaer. Notemos que conforme nos aproximamos al punto crítico, $a \rightarrow 0$ y la longitud de correlación diverge. Esto provee otro indicio de que necesitamos herramientas más poderosas para entender la física en el punto crítico. Tomaremos ahora los primeros pequeños pasos para desarrollar estas herramientas.

5.5.2 Fluctuaciones

La motivación principal para permitir que el parámetro de orden dependa del espacio es que tome en cuenta el efecto de las fluctuaciones. Para ver como podemos hacer esto, primero necesitamos pensar un poco más sobre el significado de la cantidad $F[m(\vec{r})]$ y para qué puede ser usada.

Para entender este punto, es mejor regresar a lo básico. Sabemos que la energía libre del sistema se puede igualar con el logaritmo de la función de partición (1.36). Nos gustaría tomar la verdadera energía libre F del sistema ya que esta es la notación que hemos estado usando a lo largo del curso. Pero ahora hemos tomado el funcional Landau-Ginzburg $F[m(\vec{r})]$ y, a pesar de que está íntimamente relacionado con la verdadera energía libre, no son la misma cosa, como veremos en breve. Así que para ahorrar confusión, haremos un cambio de notación en esta etapa tan tardía y llamaremos A a la verdadera energía libre del sistema. La ecuación (1.36) es entonces $A = -k_B T \log Z$, que nos permite escribir

$$e^{-\beta A} = Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

Nos gustaría entender la manera correcta de ver al funcional $F[m(\vec{r})]$ en este desarrollo. Aquí damos un argumento heurístico y bastante manipulador. Un tratamiento completo involucra ideas de renormalización de grupos.

La idea es que cada microestado $|n\rangle$ del sistema se puede asociar con una función específica del parámetro de orden que varía espacialmente. Para ilustrar esto, hablaremos en el lenguaje del modelo de Ising aunque la discusión se generaliza a cualquier sistema. Aquí podríamos considerar asociar la magnetización $m(\vec{r})$ a cada sitio de la red simplemente promediando sobre todos los espines dentro de una cierta distancia

hacia este punto. Claramente, esto solo conducirá a funciones que toman valores en sitios de la red en lugar de en el continuo. Pero si las funciones se comportan de manera adecuada entonces debería de ser posible suavizarlas a funciones continuas $m(\vec{r})$ que son esencialmente constantes en escalas de distancia menores que el espaciado de la red. De este modo, obtendremos una transformación del espacio de microestados a la magnetización, $|n\rangle \mapsto m(\vec{r})$. Pero esta transformación no es uno a uno. Por ejemplo, si el promedio se hace sobre suficientes sitios, es improbable que voltear el espín solamente en un sitio tenga un efecto importante en el promedio. De este modo, muchos microestados mapean sobre la misma magnetización promedio. Sumar solo estos microestados proporciona una construcción de primeros principios de $F[m(\vec{r})]$,

$$e^{-\beta F[m(\vec{r})]} = \sum_{n|m(\vec{r})} e^{-\beta E_n} \quad (5.50)$$

Por supuesto, realmente no hicimos este procedimiento para obtener (5.45): simplemente lo escribimos en la forma más general en la vecindad del punto crítico con un montón de coeficientes desconocidos $a(T)$, $b(T)$ y $c(T)$. Pero si nos gustan los desafíos, el procedimiento anterior nos dice cómo podemos encontrar tales funciones desde primeros principios. Más importante, también nos dice qué debemos hacer con la energía libre de Landau-Ginzburg. Dado que en (5.50) solo sumamos sobre aquellos estados que corresponden a un valor particular de $m(\vec{r})$. Para calcular la función de partición completa, necesitamos sumar sobre todos los estados, pero esto lo podemos hacer al sumar sobre todos los posibles valores de $m(\vec{r})$. En otras palabras

$$Z = \int Dm(\vec{r}) e^{-\beta F[m(\vec{r})]} \quad (5.51)$$

Esto es una bestia truculenta: es una *integral funcional*. Estamos integrando sobre todas las posibles funciones $m(\vec{r})$, que es lo mismo que hacer un número infinito de integrales. (De hecho, dado que los parámetros de orden $m(\vec{r})$ surgieron de una red subyacente y son adecuadamente suaves en escalas de distancia cortas, el problema se mitiga un poco).

El resultado (5.51) es físicamente muy agradable, aunque matemáticamente un poco desalentador. Esto quiere decir que debemos ver la energía libre de Landau-Ginzburg como un nuevo hamiltoniano efectivo para una variable continua $m(\vec{r})$. Surge de la suma de la función de partición sobre gran parte de la información microscópica, pero aún nos deja con la suma final, o integral, sobre fluctuaciones sobre una cantidad promediada, a saber, el parámetro de orden.

Para completar el problema, necesitamos hacer la integral funcional (5.51). Esto es *difícil*. Aquí “difícil” quiere decir que la mayoría de los problemas no resueltos de física teórica pueden reducirse a resolver integrales de este tipo. Aún así, el hecho de que sea difícil no debe desmotivarnos, ya que hay una riqueza de física hermosa escondiéndose en la integral de trayectoria, incluyendo la profunda razón detrás de la universalidad. Comenzaremos a explorar algunas de estas ideas en el curso del siguiente año de [Teoría Estadística de Campos](#).