

Mecánica Estadística. Clase 9. Ensamble canónico - continuación

Prof. Juan Mauricio Matera

14/04/2025

Sistemas continuos

Densidad de estados

Consideremos ahora sistemas no interactuantes, para los que sus grados de libertad pueden tomar valores continuos. El caso más elemental es el del gas ideal. Para construir su función de partición, debemos tener en cuenta el factor de indistinguibilidad de Gibbs

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!}$$

con lo que queda construir la función de partición para una única partícula. Siguiendo el esquema de discretización usual,

$$Z_1 = \sum_{\xi} e^{-\beta H(\xi)} = \int e^{-\beta H(\xi)} \frac{d^6 \xi}{h^3}$$

Si la energía no depende de la posición, $H(\xi) = \varepsilon(|\vec{p}|)$, con $\varepsilon(p)$ la *relación de dispersión* para la partícula. Luego,

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} \int e^{-\beta \varepsilon(|\vec{p}|)} d^3 p$$

Como la energía depende del módulo de \vec{p} , conviene expresar la integral en *coordenadas esféricas*,

$$Z_1 = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} e^{-\beta \varepsilon(p)} p^2 dp$$

Si además la energía es una función monótona en $|\vec{p}|$, podemos implementar el cambio de variables $p = p(\varepsilon) = \varepsilon^{-1}(\varepsilon)$ y escribir la integral como

$$Z_1 = \int_{\varepsilon(0)}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon} g(\varepsilon) d\varepsilon$$

con

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} \frac{dp}{d\varepsilon} p(\varepsilon)^2$$

la *densidad de estados*.

Con esta estrategia, podemos calcular la función de partición canónica de algunos sistemas típicos:

Gas ideal no relativista

En este caso, la relación de dispersión viene dada por la expresión

$$\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m}$$

con m la masa de la partícula. Luego,

$$p(\varepsilon) = \sqrt{2m\varepsilon}$$

y la densidad de estados se expresa entonces como

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} p^2(\varepsilon) \frac{dp}{d\varepsilon} = \frac{4\pi V}{h^3} 2m\varepsilon \frac{1}{2} \sqrt{2m/\varepsilon} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

Integrando, la función de partición de una partícula resulta ser

$$Z_1 = \int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon} \frac{2\pi V}{h^3} (2m\varepsilon)^{3/2} d\varepsilon = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3 \beta^{3/2}} \int_0^\infty e^{-x} x^{1/2} dx = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3 \beta^{3/2}} \Gamma(3/2)$$

Ahora, recordemos que la $\Gamma(3/2) = 1/2\Gamma(1/2)$ y que

$$\Gamma(1/2) = \int_0^\infty e^{-x} x^{-1/2} dx = \int_0^\infty e^{-u^2/2} \frac{\sqrt{2}}{u} u du = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{2\pi} = \sqrt{\pi}$$

obtenemos

$$Z_1 = (2\pi mkT)^{3/2} \frac{V}{h^3} = \frac{V}{\lambda(T)^3}$$

con $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$ la *longitud de onda térmica*, nombre que justificaremos en las siguientes clases.

Gas relativista

De manera análoga a la anterior, podemos considerar un gas en el que las partículas satisfacen la relación de dispersión relativista

$$\varepsilon(p) = \sqrt{m_0^2 c^4 + c^2 p^2}$$

con c la *velocidad de la luz* y m_0 la masa en reposo* de las partículas.

La densidad de estados se construye de manera análoga, obteniéndose

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} (\varepsilon^2 - m^2 c^4)^{1/2} \varepsilon$$

con lo que la función de partición de una partícula se expresa

$$Z_1 = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \int_{m_0 c^2}^\infty e^{-\beta\varepsilon} \sqrt{\varepsilon^2 - m^2 c^4} \varepsilon d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3 c^3 \beta^3} \int_{\beta m_0 c^2}^\infty e^{-x} \sqrt{x^2 - (\beta m_0 c^2)^2} x dx$$

o, desplazando el integrando,

$$Z_1 = \frac{4\pi V}{h^3 c^3 \beta^3} e^{-\beta m_0 c^2} \int_0^\infty e^{-x} \sqrt{x(x + 2\beta m_0 c^2)} (x + \beta m_0 c^2) dx$$

A temperaturas muy grandes, $\beta = \frac{1}{kT} \rightarrow 0$, con lo que obtenemos el régimen *ultrarelativista*

$$Z_1 \rightarrow \frac{4\pi V}{h^3 c^3 \beta^3} e^{-\frac{m_0 c^2}{kT}} \int_0^\infty e^{-x} x^2 dx = \frac{8\pi V (kT)^3}{h^3 c^3} e^{-\frac{m_0 c^2}{kT}}$$

En el límite opuesto, cuando $\beta m_0 c^2 \gg 1$, recuperamos el régimen no relativista notando que para $x > \beta m_0 c^2$ el integrando se vuelve despreciable, de manera que

$$\int_0^\infty e^{-x} \sqrt{x(x+q)} x dx \approx c^3 \int_0^\infty e^{-x} x^{1/2} (2m_0 \beta)^{3/2} dx$$

Nótese sin embargo el exponente tipo *potencial químico* extra $\frac{m_0 c^2}{kT}$ que aparece respecto a la formulación no relativista, asociado con la energía en reposo de las partículas.

Caso general para relaciones de dispersión $\varepsilon \propto p^\xi$

Podemos tratar en *general* sistemas cuya relación de dispersión sea una ley de potencias, en un espacio de dimensión d , con lo que los límites no relativista y ultra-relativista se recuperan como casos particulares.

En este caso, la densidad de estados se expresa como

$$g(\varepsilon) \propto \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)} p^{d-1} \frac{d\varepsilon}{dp} \propto \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)} \varepsilon^{\frac{d-1}{\xi}} \varepsilon^{1/\chi-1} \propto \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)\chi} \varepsilon^{d/\chi-1}$$

La función de partición resulta, a menos de una constante multiplicativa,

$$Z_1 \propto \int e^{-\beta\varepsilon} \varepsilon^{d/\chi-1} d\varepsilon = \beta^{-d/\chi} \Gamma(d/\chi)$$

lo que determina el comportamiento de la función de partición con la temperatura.

Función de partición de un oscilador armónico

Vimos antes que vía un cambio de variables, el problema de un oscilador armónico, que involucra una dependencia en las coordenadas además de la dependencia en momentos, puede reescribirse con la misma estructura que un problema de una partícula libre en dimensión $2d$. La función de partición para el caso 1-d se expresa

$$Z_{1,1D} = \int \exp(-\beta\varepsilon(p, q)) \frac{dpdq}{h}$$

Para el caso 3D,

$$Z_{1,3D} = Z_{1,1D}^3$$

y en general, para dimensión D ,

$$Z_{1,D} = Z_{1,1D}^D$$

Como la energía se expresaba como $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{\omega^2 m}{2} q^2$, vía el cambio de variable $q \rightarrow \tilde{q} = m\omega q$, la integral para el caso 1D se expresa

$$Z_{1,1D} = \int \exp\left(-\frac{\beta}{2m}(p^2 + \tilde{q}^2)\right) \frac{dpd\tilde{q}}{m\omega h} = \frac{2\pi}{m\omega h} \int_0^\infty e^{-\frac{\beta}{2m}\xi^2} \xi d\xi$$

con $\xi = \sqrt{p^2 + \tilde{q}^2} = \sqrt{2m\varepsilon}$. Podemos entonces expresar la densidad de estados como

$$g(\varepsilon) = \frac{2\pi}{m\omega h} \xi \frac{d\xi}{d\varepsilon} = \frac{2\pi}{m\omega h} \sqrt{2m\varepsilon} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\varepsilon} = \frac{2\pi}{\omega h}$$

que resulta ser *constante*. Integrando explícitamente

$$Z_{1,1D} = \frac{g}{m} \int e^{-\frac{\beta}{2m}\xi^2} \xi d\xi = \frac{g}{\beta} = \frac{kT}{h\omega/(2\pi)}$$

Notamos además que para el oscilador D dimensional aplica la misma relación de dispersión, que es equivalente la del caso ultrarelativista ($\xi = 1$). La densidad de estados en dimensión D se expresa entonces

$$g(\varepsilon) = 2 \left(\frac{2^D \pi^D}{\Gamma(D)(\omega\hbar)^D} \right) E^{D-1}$$

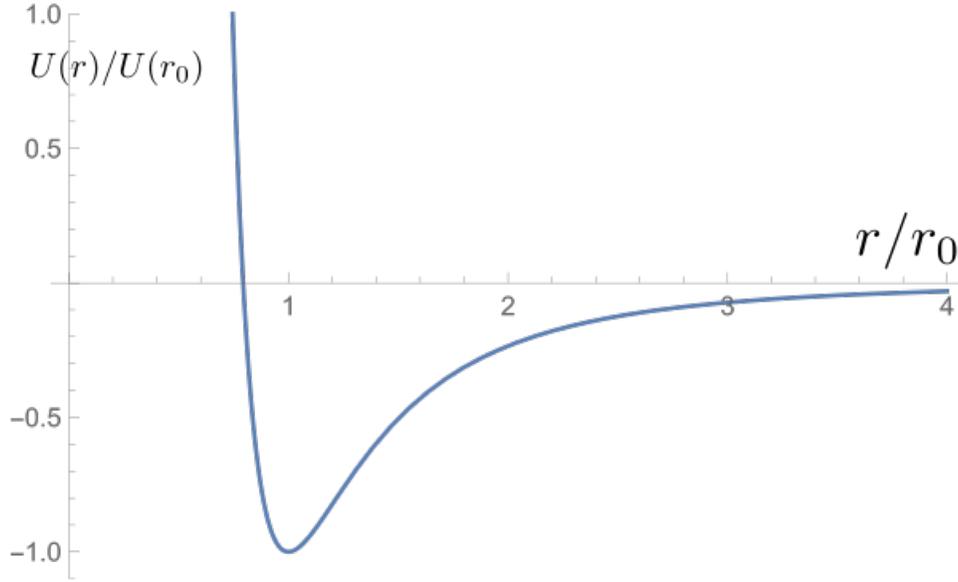


Figure 1: Esquema de potencial entre partículas. El potencial es repulsivo (tiene pendiente negativa) para $r < r_0$ y atractivo (pendiente positiva) para $r > r_0$, anulándose a grandes distancias.

Sistema de dos partículas acopladas

Consideremos ahora un sistema compuesto por dos partículas de masas m_1 y m_2 acopladas por un potencial central de interacción $U(r)$ de la forma mostrada en la figura:

El potencial es repulsivo a distancias menores a $r = r_0$, y atractivo a distancias mayores, apagándose *rápidamente*, de manera que a distancias $r \gg r_0$, el sistema de dos partículas no interactúa con las partículas que forman otro sistema semejante.

Para tratar este sistema, conviene realizar un cambio de coordenadas, de manera de desacoplar el movimiento del centro de masa del movimiento relativo:

$$\vec{R}_{cm} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{M} \quad (1)$$

$$\vec{P}_{cm} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \quad (2)$$

$$\vec{r}_{rel} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \quad (3)$$

$$\vec{p}_{red} = \frac{\mu}{m_1} \vec{p}_2 - \frac{\mu}{m_2} \vec{p}_1 \quad (4)$$

con $M = m_1 + m_2$ la masa total, y $\mu = (m_1^{-1} + m_2^{-1})^{-1}$ la *masa reducida*. Se puede verificar que este cambio de coordenadas corresponde a una *transformación canónica*, de manera que conserva la medida del espacio de las fases.

En estas coordenadas, el Hamiltoniano del sistema se expresa como

$$H = \frac{1}{2M} |\vec{P}_{cm}|^2 + \frac{1}{2\mu} |\vec{p}_{red}|^2 + U(|\vec{r}_{rel}|)$$

De esta manera, la función de partición canónica de una partícula se factoriza en una parte asociada al movimiento de centro de masa, y otra al movimiento relativo:

$$Z_1 = Z_{tras} Z_{rel}$$

Consideremos ahora la contribución de Z_{rel} . Como las coordenadas relativas se comportan como una partícula en un potencial central, tiene sentido descomponer el Hamiltoniano en una contribución *radial* y otra *angular*. Para

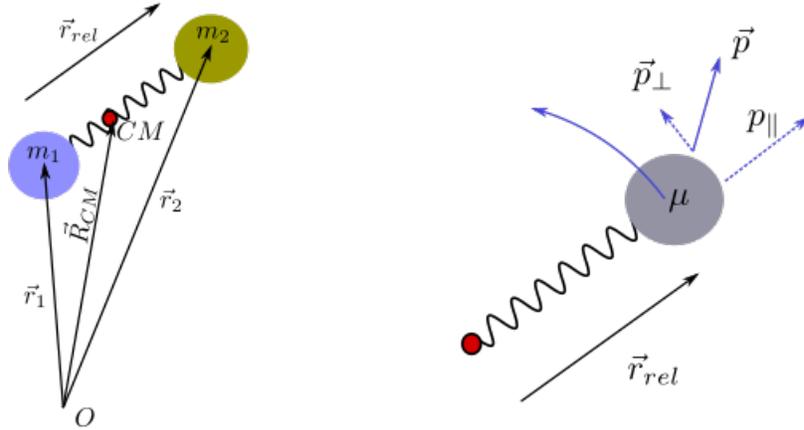


Figure 2: Separación de variables para el movimiento de centro de masa y el movimiento relativo. El movimiento relativo sigue la dinámica del movimiento de una partícula en un potencial central, con una masa igual a la masa reducida del sistema.

eso, expresamos

$$H_{rel} = \frac{1}{2\mu} p_r^2 + U(r) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2}$$

con $\vec{L} = \vec{r}_{rel} \times \vec{p}_{red}$ el *momento angular* del sistema, $r = |\vec{r}_{rel}|$ la distancia entre las partículas y p_r la componente de \vec{p}_{red} en la dirección de \vec{r}_{rel} .

A temperaturas bajas, podemos esperar que la probabilidad de que las partículas se encuentren a distancias $r \neq r_0$ es muy baja, lo que permite *desarrollar* H_{rel} en torno a ese valor. Luego,

$$H_{rel} \approx \frac{1}{2\mu} |p_{rad}|^2 + \frac{\mu\omega^2}{2} (r - r_0)^2 + \frac{|\vec{L}|^2}{2I}$$

con $I = \mu r_0^2$ el *momento de inercia* del sistema y $\mu\omega^2 \approx U''(r)$. La aproximación aplica si $|\langle r^2 \rangle / r_0^2 - 1| \ll 0$, y $U''(r) \gg \frac{\langle |\vec{L}|^2 \rangle}{I^2 r_0^2}$

En tal caso, podemos escribir

$$Z_{rel} \approx Z_{vib} Z_{rot}$$

con $Z_{vib} = \frac{2\pi kT}{h\omega}$ la función de partición de un oscilador armónico de frecuencia ω y Z_{rot} la función de partición asociada a un *rotador rígido* de momento de inercia I .

Rotador rígido

Un rotador rígido representa un sistema que puede rotar respecto a un eje fijo, y que tiene un momento de inercia I respecto a ese eje. El Hamiltoniano del sistema se expresa como

$$H_{rot} = \frac{|\vec{L}|^2}{2I}$$

con \vec{L} su *momento angular*. Podemos construir su función de partición canónica a partir del modelo anterior, notando que la función de partición global se expresaba como

$$Z_{rel} = \int \int e^{-\beta H_{rel}} \frac{d^3 p d^3 r}{h^3}$$

La idea ahora es descomponer la medida de integración de manera que para cada vector \vec{r} , la integral en \vec{p} se factorice en una integral sobre la componente paralela a \vec{r} y otra en la dirección transversal:

$$Z_{rel} = \int \int e^{-\beta H_{vib}} Z_{rot}(r) \frac{dp_{\parallel} dr}{h}$$

con

$$Z_{rot}(r) = 4\pi r^2 \int e^{-\beta \frac{|\vec{p}_{\perp}|^2 r^2}{2I(r)}} \frac{d^2 p_{\perp}}{h^2}$$

donde usamos que $|\vec{L}| = |\vec{p}_{\perp}| |\vec{r}|$, y por lo tanto,

$$H_{rot} = \frac{|\vec{p}_{\perp}|^2 r^2}{2I(r)}$$

Expresando la integral en coordenadas polares $\vec{p}_{\perp} = p_{\perp}(\cos(\phi), \sin(\phi))$, podemos evaluar la integral directamente como

$$\begin{aligned} Z_{rot}(r) &= \frac{4\pi r^2}{h^2} \int e^{-\frac{p_{\perp}^2 r^2}{2I(r)}} 2\pi p_{\perp} dp_{\perp} \\ &= \frac{8\pi^2 I(r)}{h^2 \beta} \int_0^{\infty} e^{-u} u du = 2 \frac{I(r) kT}{(h/(2\pi))^2} \end{aligned}$$

donde utilizamos el cambio de variables $u = \frac{p_{\perp} r}{\sqrt{I(r)/\beta}}$.

Notamos que con este procedimiento, Z_{rot} depende cuadráticamente de r vía I , *sin haber introducido ninguna aproximación*.

Observamos que el factor de rotaciones contribuye a la energía libre con un término

$$F_{rot} = -NkT \ln((2\pi)^2 I kT/h^2)$$

Derivando respecto a T encontramos la contribución a la entropía:

$$S_{rot} = -\frac{\partial F_{rot}}{\partial T} = Nk \ln((2\pi)^2 I kT/h^2) + nk$$

y derivando nuevamente, encontramos la contribución al calor específico:

$$c_V = -\frac{T}{N} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = Nk$$

que según el *teorema de equipartición* contribuye como dos grados de libertad cuadráticos.

Modos normales

Supongamos que tenemos un sistema de osciladores acoplados

$$H(\vec{p}, \vec{q}) = \sum_i \frac{p_i^2 + m^2 \omega_0^2(x)^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \kappa_{ij} x_i x_j$$

Es posible descomponer el sistema en unas nuevas coordenadas *canónicas* \vec{x}' , \vec{p}' , de manera que el sistema queda representado por un conjunto de *modos normales* independientes:

$$H(\vec{p}') = \sum_k \frac{(p'_k)^2 + m^2 \tilde{\omega}_k^2 (x'_k)^2}{2m}$$

con

$$p'_k = \sum_i W_{k,i} p_i$$

y

$$x'_k = \sum_i W_{k,i} x_i$$

la correspondiente transformación de coordenadas. $W = (W^t)^{-1}$ es una *transformación ortogonal* que diagonaliza la matrix $\kappa_{ij} + \delta_{ij}\omega_j$, y $\tilde{\omega}_\alpha$ son sus correspondientes autovalores. Al ser una transformación ortogonal, su determinante es 1 y por lo tanto, preserva el elemento de volumen en el espacio de fases.

Vía esta descomposición, podemos expresar la función de partición de sistema como

$$Z = \prod_k Z_k$$

con

$$Z_k = \frac{kT}{\omega_k h / (2\pi)}$$

Notar que no introducimos un factor de indistinguibilidad $1/N!$ ya que cada modo está en principio perfectamente identificado.

Consideremos ahora el caso concreto para un sistema de N osciladores en una dimensión, acoplados entre primeros vecinos

$$\kappa_{ij} = m\Omega_0^2 \frac{\delta_{i,j-1} + \delta_{i,j+1}}{2}$$

salvo en los extremos, en donde no hay vecinos. Podemos *diagonalizar* la interacción vía la transformación

$$x_m(t) = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{k=1}^N A_n(t) \sin(\pi \frac{mn}{N})$$

$$p_m(t) = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{k=1}^N \Pi_n(t) \sin(\pi \frac{mn}{N})$$

con lo que reemplazando en el Hamiltoniano,

$$H = \sum_n \left(\frac{\Pi_n^2}{2m} + \frac{m(\omega^2 + \Omega_0^2 \cos(\pi n/N))}{2} A_n^2 \right)$$

Prueba: Notar primero que, escribiendo el $\sin(x) = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$ la suma se puede escribir como

$$\sum_{i=1}^N \sin(\pi ni/N)^2 = \frac{-1}{4} \sum_{i=1}^N (z^n - z^{-n})^2 = \sum_i \frac{2 - z^{2i} - z^{-2i}}{4}$$

con $z = e^{i\pi/N}$. La suma sobre el término constante da $N/2$, mientras que la suma sobre las potencias de $z^{\pm 2}$ resulta en

$$\sum_{i=1}^N (z^2)^i = z^2 \frac{1 - (z^{\pm 2})^N}{1 - (z^{\pm 2})}$$

pero $z^{\pm 2} = e^{\pm i2\pi/N} \neq 1$ mientras que $z^{2N} = e^{\pm i2\pi} = 1$, por lo que la suma se anula.

De manera semejante, es fácil probar que dos modos con diferente n son ortogonales:

$$\sum_i \sin(in\pi/N) \sin(in'\pi/N) = \sum_i \frac{z_-^{2i} + z_-^{2i} - z_+^{2i} - z_+^{-2i}}{4}$$

con $z_{\pm} = e^{i(n \pm n')2\pi/N}$, de manera que todos los términos se anulan. De la misma manera, también podemos probar que

$$\sum_{i=1}^{N-1} \frac{m\Omega_0^2}{2} x_i x_j = \sum_n \frac{m\Omega_0^2}{2} A_n^2 \cos(\pi n/N)$$

Naturalmente, para que el sistema sea estable $\omega^2 > \Omega_0^2$ ya que de otro modo tendríamos modos *inestables*.

Introduciendo la frecuencia $\omega(n) = \sqrt{\omega_0^2 + \Omega_0^2 \cos(\pi n/N)}$ podemos calcular la función de partición como la exponencial de suma de logaritmos:

$$Z = \exp\left(\sum_n \ln Z_n\right)$$

con

$$Z_n = \frac{kT}{\omega(n)h/(2\pi)}$$

luego,

$$Z = \left(\frac{2\pi nT}{\omega_0 h}\right)^N \exp\left(\sum_n \ln(\omega(n)/\omega_0)\right)$$

Es interesante notar que la función de partición se factoriza en un término que depende de la temperatura y otro que depende de la interacción. Luego, la energía libre se expresa como

$$F = -kT \ln(Z) = NkT \ln\left(\frac{h\omega_0}{2\pi kT}\right) - Ts_0$$

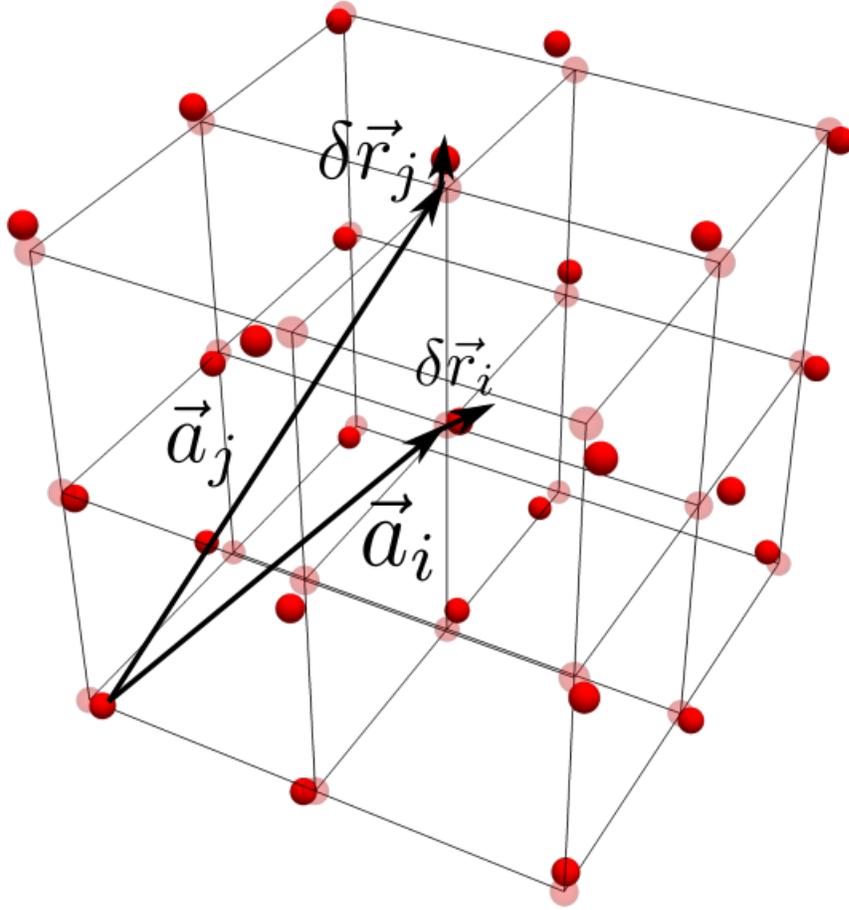
con

$$s_0 = k \sum_n \ln\left(\sqrt{1 + \frac{\Omega_0^2}{\omega_0^2} \cos(\pi n/N)}\right)$$

Luego, la interacción contribuye a la entropía, pero no al calor específico, que sigue la prescripción del *teorema de equipartición*.

Modelo de sólido

Consideremos ahora un arreglo de partículas que interactúan con un potencial como el que usamos para discutir el sistema de dos partículas acopladas. Si la energía por partícula es lo bastante baja, estas deberán *acomodarse* de manera que la distancia entre ellas $|\vec{r}_{ij}|$ o bien sea mucho mayor a r_0 , o bien sea tan próxima a r_0 como sea posible. Supongamos que en el camino a minimizar la energía, las partículas se acomodan en torno a los *odos* de una red cúbica de lado r_0 :



En torno a un nodo de la red, el potencial producido por el resto de los nodos puede aproximarse por las contribuciones de los primeros vecinos, cada uno de los cuales, produce un potencial de interacción aproximadamente cuadrático. Conviene realizar un cambio de variables, de manera que la partícula i -ésima tenga la posición

$$\vec{r}_i = \delta\vec{r}_i + \vec{a}_i$$

con \vec{a}_i la posición de uno de los nodos.

La energía de interacción entre dos vecinos se puede aproximar entonces como

$$U(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \approx -U_0 + m \frac{\omega^2}{2} \left(\frac{\vec{a}_i - \vec{a}_j}{|\vec{a}_i - \vec{a}_j|} \cdot (\delta\vec{r}_i - \delta\vec{r}_j) \right)^2 = -U_0 + m \frac{\omega^2}{2} r_0^2 (\delta x_{i,\mu} - \delta x_{j,\mu})^2$$

con $\delta x_{i,\mu}$ la componente del vector $\delta\vec{r}_i$ en la dirección de $\vec{a}_i - \vec{a}_j$.

Sumando todas las contribuciones,

$$U = -6NU_0 + \frac{m\omega^2}{2} \sum_{ij,\mu=x,y,z} (\delta x_{i,\mu} - \delta x_{j,\mu})^2$$

de manera que el problema se factoriza en tres problemas de osciladores acoplados a primeros vecinos como el que discutimos antes¹. En este caso, $\Omega_0 = \omega$, con lo que los modos tienen frecuencias

$$\omega(n) = \omega(1 - \cos(\pi n/N))$$

Que las frecuencias resulten positivas habla de la estabilidad de la solución.

¹Excepto por un término de borde $\frac{m\omega^2}{2}(x_1^2 + x_N^2)$. Este término introduce contribuciones de orden $1/N$, que hacen que exista un modo con frecuencia exactamente 0, que corresponde al movimiento del centro de masa.