Equivalente del teorema de Hellman-Feynman a temperatura finita

A. Cabrera y A. Calles

Departamento de Física, Facultad de Ciencias,
Universidad Nacional Autónoma de México
Apartado postal 70–646, 04510 México, D.F.

(Recibido el 4 de abril de 1989; aceptado el 9 de mayo de 1990)

Resumen. En el presente trabajo investigamos la forma en que varía la derivada de la energía interna, calculada de un promedio estadístico. cuando el hamiltoniano depende explícitamente de un parámetro. Se discute la posibilidad de que la derivada se pueda obtener tomando el promedio estadístico de la derivada del operador hamiltoniano respecto del parámetro. Esta posibilidad conduciría a la existencia del teorema de Hellman-Feynman a temperatura finita. Se demuestra que en muy buena aproximación a bajas temperaturas existe tal posibilidad.

PACS: 71.70.Ad

1. Introducción

En un artículo anterior [1] se obtuvo la condición que debe satisfacer la distribución del fondo en un gas de partículas para que la energía, calculada a temperatura finita, fuera un extremo. Este representaba la generalización de un teorema que se demostró a temperatura cero en gases de partículas [2]

La existencia de las condiciones que debe de satisfacer el fondo de las partículas justificada el uso del modelo de jalea deformable a temperatura cero y permitía el uso de un modelo equivalente para cuando la temperatura fuera distinta de cero. La relevancia de los modelos de jalea deformable estriba en que varios de los términos que aparecen en la expresión para la energía se cancelan, con la consecuente simplificación de los cálculos dentro de los esquemas, por ejemplo, tipo Hartree-Fock.

La justificación de los modelos de jalea deformable a $T = 0$ y $T \neq 0$ depende en forma crucial de la validez del teorema de Hellman-Feynman a $T = 0$. De igual forma se supuso válido el equivalente a este teorema a temperatura finita. Esto es que dado un hamiltoniano que depende de un parámetro η, para derivar su promedio estadístico $\langle \hat{H} \rangle_T$ se cumple que

$$\frac{\partial \langle \hat{H} \rangle_T}{\partial \eta} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \eta} \right\rangle_T . \tag{1}$$

La validez de esta ecuación, hasta donde sabemos, no está discutida en la literatura. La única referencia que hemos encontrado que hace uso explícito de una derivada de este tipo ha sido en un libro de Feynman [3].

En el presente trabajo hacemos ver que está lejos de ser obvio el cumplimiento de la ecuación (1), pues el parámetro aparece en varios lugares del promedio estadístico debido a que el operador $\hat{H}$ aparece en las exponenciales de la definición de promedio estadístico en el ensamble utilizado. A continuación hacemos una discusión sobre este punto.

Utilizando el ensamble canónico, la expresión para la energía es

$$U \equiv \langle \hat{H} \rangle_T = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}, \tag{2}$$

si $\hat{H} = \hat{H}(\eta)$, entonces $E_i = \langle i | \hat{H}(\eta) | i \rangle$ es también función de η; por lo tanto, la dependencia en el parámetro η está en tres partes de la Ec. (2).

Si derivamos U respecto de η, queda la siguiente expresión

$$\frac{\partial U}{\partial \eta} = \frac{1}{\left[\sum_i e^{-\beta E_i}\right]^2} \left\{ \sum_i e^{-i\beta E_i} \left[\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial \eta} e^{-\beta E_i} + \sum_i E_i(-\beta) \frac{\partial E_i}{\partial \eta} e^{-\beta E_i} \right.\right.$$
$$\left.\left. - \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \sum_i (-\beta) \frac{\partial E_i}{\partial \eta} e^{-\beta E_i} \right] \right\}, \tag{3}$$

que podemos reescribir como

$$\frac{\partial U}{\partial \eta} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \eta} \right\rangle_T + \beta \left[\langle \hat{H} \rangle_T \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \eta} \right\rangle_T - \left\langle \hat{H} \frac{\partial \hat{H}}{\partial \eta} \right\rangle_T \right], \tag{4}$$

para que se cumpla la ecuación (1), el segundo término debe ser cero. Nótese que cuando $T = 0$ este término explota ($\beta \to \infty$) dando lugar a una paradoja pues la ecuación (1) es exacta para $T = 0$.

El paréntesis cuadrado corresponde a la definición de la correspondiente función de correlación asociada a los operadores $\hat{H}$ y $\partial \hat{H} / \partial \eta$ (excepto por el signo).

Por este motivo vamos a hacer una discusión sobre la validez de la ecuación (1) y a resolver la aparente paradoja. Para ello, en la siguiente sección hacemos un desarrollo en la temperatura para funciones de correlación y en la Sec. 3 la aplicaremos al parentesis cuadrado de la Ec. (4). El desarrollo que presentamos en la Sec. 2, para la función de correlación de un par de operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ está hecho con el prejuicio de la aplicación que hacemos de la ecuación, para el teorema que demostramos en la referencia [1]. Con este prejuicio la función de correlación que desarrollamos es aplicable cuando el operador $\hat{A}$ contiene hasta operadores de dos partículas y el operador $\hat{B}$ hasta operadores de una partícula que corresponde, como se utiliza en la Sec. 3, a la forma de los operadores $\hat{H}$ y $\partial \hat{H} / \partial \eta$. Sin embargo, se puede demostrar que aunque la dependencia de $\hat{H}$ en el parámetro sea más complicada, las conclusiones generales respecto a la validez de la Ec. (1) se mantienen, y daría lugar a la existencia del teorema de Hellman-Feynman a temperatura finita.

2. Desarrollo en la temperatura de una función de correlación

Dados los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ se define la función de correlación como

$$\Gamma(\hat{A}, \hat{B}) = \langle \hat{A}\hat{B} \rangle_T - \langle \hat{A} \rangle_T \langle \hat{B} \rangle_T. \tag{5}$$

Estamos interesados en hacer un desarrollo en serie como función de la temperatura alrededor de $T = 0$.

Por conveniencia vamos a suponer que el operador $\hat{A}$ contiene operadores hasta de 2 partículas y que en cambio el operador $\hat{B}$ solo contiene operadores hasta de una partícula.

Entonces, de acuerdo con lo anterior, podemos escribir a los operadores de la siguiente manera

$$\hat{A} = \hat{A}^0 + \hat{A}^1 + \hat{A}^2, \tag{6}$$

$$\hat{B} = \hat{B}^0 + \hat{B}^1, \tag{7}$$

donde el superíndice indica el tipo de operador de partícula, por ejemplo,

$$\hat{A}^n = \sum A_{\nu_1\nu_2\ldots\nu_n\mu_1\mu_2\ldots\mu_n} \hat{a}^+_{\nu_1} \hat{a}^+_{\nu_2} \cdots \hat{a}^+_{\nu_n} \hat{a}_{\mu_1} \hat{a}_{\mu_2} \cdots \hat{a}_{\mu_n}, \tag{8}$$

son los elementos de matriz correspondientes al operador de n partículas calculados en la base $\phi_\nu(r)$ y $\hat{a}^+_\nu \hat{a}_\mu$ son los operadores de creación y de aniquilación de partículas: si $n = 0$ la expresión (8) se reduce a una constante.

Sustituyendo las ecuaciones (6) y (7) en la definición, Ec. (5), la función de correlación queda como

$$\begin{aligned} \Gamma(\hat{A}, \hat{B}) =& \langle \hat{A}^0 \hat{B}^0 \rangle_T - \langle \hat{A}^0 \rangle_T \langle \hat{B}^0 \rangle_T \\ &+ \langle \hat{A}^0 \hat{B}^1 \rangle_T + \langle \hat{A}^1 \hat{B}^0 \rangle_T - \langle \hat{A}^0 \rangle_T \langle \hat{B}^1 \rangle_T - \langle \hat{A}^1 \rangle_T \langle \hat{B}^0 \rangle_T \\ &+ \langle \hat{A}^1 \hat{B}^1 \rangle_T - \langle \hat{A}^1 \rangle_T \langle \hat{B}^1 \rangle_T + \langle \hat{A}^2 \hat{B}^0 \rangle_T - \langle \hat{A}^2 \rangle_T \langle \hat{B}^0 \rangle_T \\ &+ \langle \hat{A}^2 \hat{B}^1 \rangle_T - \langle \hat{A}^2 \rangle_T \langle \hat{B}^1 \rangle_T, \end{aligned} \tag{9}$$

la cual se reduce a

$$\Gamma(\hat{A}, \hat{B}) = \langle \hat{A}^1 \hat{B}^1 \rangle_T - \langle \hat{A}^1 \rangle_T \langle \hat{B}^1 \rangle_T + \langle \hat{A}^2 \hat{B}^1 \rangle_T - \langle \hat{A}^2 \rangle_T \langle \hat{B}^1 \rangle_T, \tag{10}$$

en virtud de que los operadores de cero partículas no contribuyen a los valores estadísticos, se mantienen como números, cancelándose exactamente las funciones de correlación donde intervienen.

De tal forma que la función de correlación, Ec. (5), se reduce a la suma de funciones de correlación de orden menor, que en el producto implican operadores de 2 y 3 partículas,

$$\Gamma(\hat{A},\hat{B}) = \Gamma(\hat{A}^1,\hat{B}^1) + \Gamma(\hat{A}^2,\hat{B}^1), \tag{11}$$

$$\Gamma(\hat{A}^1,\hat{B}^1) \equiv \langle \hat{A}^1,\hat{B}^1\rangle_T - \langle \hat{A}^1\rangle_T\langle \hat{B}^1\rangle_T, \tag{12a}$$

$$\Gamma(\hat{A}^2,\hat{B}^1) \equiv \langle \hat{A}^2,\hat{B}^1\rangle_T - \langle \hat{A}^2\rangle_T\langle \hat{B}^1\rangle_T. \tag{12b}$$

Sustituyendo el corespondiente operador, Ec. (8), en estas últimas ecuaciones de correlación tenemos que para la ecuación (12a)

$$\Gamma(\hat{A}',\hat{B}') = \sum A_{\nu_1\mu_1}B_{\nu_2\mu_2}\left[\left\langle \hat{a}^+_{\nu_1}\hat{a}_{\mu_1}\hat{a}^+_{\nu_2}\hat{a}_{\mu_2}\right\rangle_T - \left\langle \hat{a}^+_{\nu_1}a_{\mu_1}\right\rangle_T\left\langle \hat{a}^+_{\nu_2}\hat{a}_{\mu_2}\right\rangle_T\right], \tag{13}$$

haciendo los desarrollos en los promedios estadísticos hasta orden cero en perturbaciones la función (13) queda como

$$\Gamma(\hat{A}^1,\hat{B}^1) = \sum A_{\nu_1\nu_2}B_{\nu_2\nu_1}\eta_{\nu_1}\Big(1-\eta_{\nu_2}\Big), \tag{14}$$

con η_{ν_1} la función de distribución de Fermi

$$\eta_{\nu_1} = \frac{1}{1+e^{\beta(\epsilon_{\nu_1}-\mu)}}, \tag{15}$$

de igual forma para la ecuación (12b)

$$\begin{aligned}\Gamma(\hat{A}^2,\hat{B}^1) = \sum & A_{\nu_1\nu_2\mu_1\mu_2}B_{\nu_3\mu_3} \\ & \times\left[\left\langle a^+_{\nu_1}\hat{a}^+_{\nu_2}\hat{a}_{\mu_1}\hat{a}_{\mu_2}\hat{a}^+_{\nu_3}\hat{a}_{\mu_3}\right\rangle_T - \left\langle \hat{a}^+_{\nu_1}\hat{a}^+_{\nu_2}\hat{a}_{\mu_1}\hat{a}_{\mu_2}\right\rangle_T\left\langle \hat{a}^+_{\nu_3}\hat{a}_{\mu_3}\right\rangle_T\right],\end{aligned} \tag{16}$$

la cual después de hacer los promedios estadísticos en la misma aproximación que la función (16) toma la forma

$$\begin{aligned}\Gamma(\hat{A}^2,\hat{B}^1) \approx \sum\Big[&(A_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_1} - A_{\nu_1\nu_2\nu_1\nu_3})B_{\nu_3\nu_2} \\ &+ (A_{\nu_1\nu_2\nu_2\nu_3} - A_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_2})B_{\nu_3\nu_1}\Big]\eta_{\nu_1\nu_2}(1-\eta_{\nu_3}).\end{aligned} \tag{17}$$

Para hacer el desarrollo en serie en función de la temperatura usamos la aproximación de Sommerfeld para la distribución de Fermi

$$\eta_\nu = \Theta(\mu - \epsilon_\nu) - \frac{\pi^2}{6\beta^2}\delta'(\mu - \epsilon_\nu) + \cdots \tag{18}$$

la que sustituida en las funciones de correlación, ecuaciones (14) y (16), y quedándonos con los términos hasta β^{-2} resulta

$$\begin{aligned}\Gamma(\hat{A}^1, \hat{B}^1) \approx \sum A_{\nu_1\nu_2} B_{\nu_2\nu_1} \Big\{ &\Theta(\mu - \epsilon_{\nu_1})\,[1 - \Theta(\mu - \epsilon_{\nu_2})] \\ &- \frac{\pi^2}{6\beta^2}\left[\delta'(\mu - \epsilon_{\nu_1})(1 - \Theta(\mu - \epsilon_{\nu_2}) - \Theta(\mu - \epsilon_{\nu_1})\delta'(\mu - \epsilon_{\nu_2})\right]\Big\},\end{aligned} \tag{19}$$

$$\begin{aligned}\Gamma(\hat{A}^2, \hat{B}^1) = \sum F_{\nu_1\nu_2\nu_3} \Big\{ &\Theta(\mu - \epsilon_{\nu_1})\Theta(\mu - \epsilon_{\nu_2})\,[1 - \Theta(\mu - \epsilon_{\nu_3})] \\ &- \frac{\pi^2}{6\beta^2}\left[\delta'(\mu - \epsilon_{\nu_1})\Theta(\mu - \epsilon_{\nu_2})(1 - \Theta(\mu - \epsilon_{\nu_3})\right] \\ &+ \Theta(\mu - \epsilon_{\nu_1})\delta'(\mu - \epsilon_{\nu_2})\,[1 - \Theta(\mu - \epsilon_{\nu_3}))] \\ &- \Theta(\mu - \epsilon_{\nu_1})\Theta(\mu - \epsilon_{\nu_2})\delta'(\mu - \epsilon_{\nu_3})\Big\},\end{aligned} \tag{20a}$$

$$F_{\nu_1\nu_2\nu_3} = (A_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_1} - A_{\nu_1\nu_2\nu_1\nu_3})B_{\nu_3\nu_2} + (A_{\nu_1\nu_2\nu_2\nu_3} - A_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_2})B_{\nu_3\nu_1}, \tag{20b}$$

la contribución a temperatura cero de las funciones escalón $\Theta(\mu - \epsilon_\nu)$ es equivalente a integrar hasta el radio de Fermi y poner uno en el integrando de tal forma que se cancelan todas las contribuciones $1 - \Theta(\mu - \epsilon_\nu)$, en particular esto significa que los términos asociados a temperatura cero no contribuyen y finalmente las funciones de correlación (19) y (20) nos quedan

$$\Gamma(\hat{A}^1, \hat{B}^1) = \sum A_{\nu_1\nu_2} \frac{\pi^2}{6\beta^2}\Theta(\mu - \epsilon_{\nu_1})\delta'(\mu - \epsilon_{\nu_2})B_{\nu_2\nu_1} \tag{21a}$$

$$\Gamma(\hat{A}^2, \hat{B}^1) = \frac{\pi^2}{6\beta^2}\sum F_{\nu_1\nu_2\nu_3}\Theta(\mu - \epsilon_{\nu_1})\Theta(\mu - \epsilon_{\nu_2})\delta'(\mu - \epsilon_{\nu_3}). \tag{21.b}$$

Entonces el desarrollo en temperatura para la función de correlación hasta el término T^2 toma la forma

$$\begin{aligned}\Gamma(\hat{A}, \hat{B}) \approx \frac{\pi^2}{6}K_B^2 T^2 \Big\{ &\sum A_{\nu_1\nu_2} B_{\nu_2\nu_1}\Theta(\mu - \epsilon_{\nu_1})\delta'(\mu - \epsilon_{\nu_2}) \\ &+ \sum F_{\nu_1\nu_2\nu_3}\Theta(\mu - \epsilon_{\nu_1})\Theta(\mu - \epsilon_{\nu_2})\delta'(\mu - \epsilon_{\nu_3})\Big\}.\end{aligned} \tag{22}$$

El primer término que contribuye es T^2 y los siguientes que contribuyen son en potencias pares de la temperatura.

3. El Teorema de Hellman-Feynman a temperatura finita

Como vimos en la Sec. 1 la derivada de la energía con respecto al parámetro η queda de la forma

$$\frac{\partial U}{\partial \eta} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \eta} \right\rangle_T - \beta \Gamma \left(\hat{H}, \frac{\partial \hat{H}}{\partial \eta} \right), \tag{23}$$

donde en el segundo término hemos usado la definición de función de correlación, ecuación (5) de la sección anterior. Esta función de correlación es muy pequeña comparada con el primer término de la Ec. (23) por varias razones. Independientemente de la temperatura, el significado de la función nos indica que si los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$, en la Ec. (5), tienden a ser independientes, el valor de la función de correlación debe de dar un valor pequeño. Si los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ son estrictamente independientes, la función $\Gamma(\hat{A}, \hat{B})$ debe ser cero.

Por otro lado, cuando tomemos los valores de expectación en una base de partícula independiente, al no contener correlación, si se hace un cálculo a orden cero en teoría de perturbaciones, este también dará un valor pequeño para la función de correlación.

No obstante que pueda ser pequeño el valor de la función de correlación, comparada con el primer término de la ecuación (23), no es inmediato que para bajas temperaturas sea despreciable el segundo término pues como ya se indicó $\beta \to \infty$ como $T \to 0$.

En el análisis que se hizo en la Sec. 2 para la función Γ, se encontró que el desarrollo de la temperatura está dado por la Ec. (22), que particularizada para nuestro caso nos da

$$\Gamma \left(\hat{H}, \frac{\partial \hat{H}}{\partial \eta} \right) = \frac{\pi^2}{6} K_B^2 T^2 \Big\{ \sum F_{\nu_1 \nu_2} \Theta(\mu - \epsilon_{\nu_1}) \delta'(\mu - \epsilon_{\nu_2})$$
$$+ \sum F_{\nu_1 \nu_2 \nu_3} \Theta(\mu - \epsilon_{\nu_1}) \Theta(\mu - \epsilon_{\nu_2}) \delta'(\mu - \epsilon_{\nu_3}) \Big\}, \tag{24}$$

y multiplicada por la β nos queda una dependencia lineal en la temperatura

$$\beta \Gamma \left(\hat{H}, \frac{\partial \hat{H}}{\partial \eta} \right) = \frac{\pi^2}{6} K_B T \Big\{ \sum F_{\nu_1 \nu_2} \Theta(\mu - \epsilon_{\nu_1}) \delta'(\mu - \epsilon)_{\nu_2})$$
$$- \sum F_{\nu_1 \nu_2 \nu_3} \Theta(\mu - \epsilon_{\nu_1}) \Theta(\mu - \epsilon_{\nu_2}) \delta'(\mu - \epsilon_{\nu_3}) \Big\}. \tag{25}$$

Obsérvese que este término es proporcional a la derivada respecto de la energía de la delta de dirac que tiene como parte del argumento al potencial químico μ. Los valores típicos de este potencial son frecuentemente cercanos a la energía del nivel de Fermi. La energía del nivel de Fermi es del orden de 1 a 10 eV en la mayoría de los sistemas de interés [5]. Otra forma de expresar esta energía es hablando de la temperatura de Fermi ($\epsilon_F = K_B t_F$) correspondiente. Esta temperatura es del orden de 10^4 K. Las unidades de la derivada de la delta de Dirac [véase la Ec. (18)] son de $(\text{energía})^{-2}$ y la energía típica es del orden de la del nivel de Fermi (por el potencial químico). En términos de la temperatura de Fermi, la función (25) tienen una dependencia lineal en la T e inversa al cuadrado de 10^4 K. Esto es, la función de correlación que aparece en la ecuación (23) es completamente despreciable, comparada con el primer término, a temperatura ambiente ($T \simeq 300$ K).

Por otro lado, la aparente paradoja planteada en la introducción se resuelve al quedar finalmente una dependencia lineal en la temperatura.

Esto permite afirmar que al menos a temperaturas bajas ($T < 300$ K) existe el equivalente del teorema de Hellman-Feynman de temperatura cero. En particular, el uso de las ecuaciones de la referencia [3] de Feynman es esencialmente correcta con base en los resultados obtenidos.

La trascendencia de la existencia del teorema de Hellman-Feynman a temperatura finita es, entre otras cosas, su utilidad para justificar modelos como el de jalea deformable dependiente de la temperatura [4] para gases de partículas, pues simplifica grandemente los cálculos en teoría de muchos cuerpos y sus aplicaciones a estado sólido y materia condensada.

Agradecimientos

Los autores desean dar las gracias al Prof. Ramón Peralta-Fabi por sus comentarios con respecto a este problema.

Referencias

1. A. Cabrera y A. Calles, *Rev. Mex. Fís.* **33** (1987) 2.
2. M.A. Ortíz, R.M. Méndez-Moreno, A. Calles y E. Yépez, *Rev. Mex. Fís.* **29** (1982) 69.
3. R.P. Feynman, *Statistical Mechanics (A set of Lectures)*, Frontiers in Physics, The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., (1972), p. 7–8.
4. A.W. Overhauser, *Phys. Rev.* **167** (1968) 691; A.W. Overhauser, *Phys. Rev.* **3** (1971) 3173.
5. Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston (1976) 38.

Abstract. The possibility of a kind of Hellman-Feynman theorem at finite temperature is discussed. Using the cannonical ensembles, the derivative of the internal energy is obtained when it depends explicitly on a parameter. It is found that under the low temperature regime the derivative of the energy can be obtained as the statistical average of the derivative of the hamiltonian operator. The result allows to speak of the existence of the Hellman-Feynman theorem at finite temperatures.