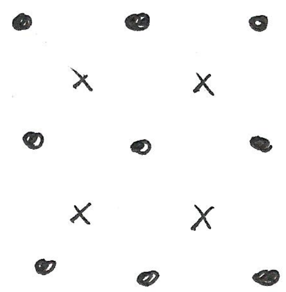
⑦ Intersticiales de Frenkel

Una red cristalina perfecta está formada por N átomos de la misma especie. Si se extraen m átomos de sus lugares [$1 \ll m \ll N$] y se los coloca en posiciones intersticiales se obtienen m defectos del tipo Frenkel. N', el nº de posiciones intersticiales es del orden de N. Si W es la energía necesaria para formar un defecto, hallar $\langle \bar{E} \rangle = W \langle m \rangle$ y muestra que $\langle m \rangle \approx \sqrt{NN'}\, e^{-\frac{\beta W}{2}}$

Resolver el problema en el ensamble MC y en el canónico

En el caso de los intersticiales de Frenkel, los átomos emigran a las posiciones intersticiales de la red o vértices de la red dual, con un coste energético W (del orden de la energía de cohesión

Ej:

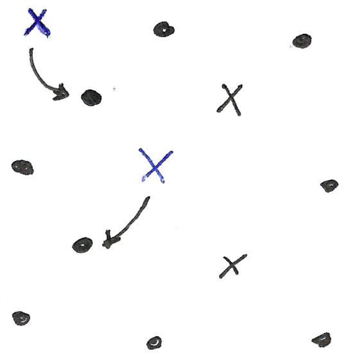


A $T=0$

N átomos en los N vértices de la red

Los N' vértices de la red dual están vacíos

A $T>0$



Tenemos m vacantes en la red original y m átomos en los intersticios

El nº de vértices y de intersticios es fijo, N y N' resp. (N puede ser igual que N')

• En el conjunto microcanónico → E y N fijos (N: átomos) fijo

$S = k \ln \Omega$, donde Ω es el nº de microestados compatibles con un dado macroestado (E, N, N', m) ⇒ fijo N'

$$\Omega = \underbrace{\binom{N}{m}}_{\substack{\text{distribución de } m \text{ vacantes sobre}\\ \text{los } m \text{ vértices de la red original}}} \underbrace{\binom{N'}{m}}_{\substack{\text{distribución de } m \text{ átomos en}\\ \text{los } N' \text{ vértices de la red dual}}} = \Omega(E(m), N, N') \quad \mu\text{-estados con energía } E = Wm$$

$$S = k \ln\left[\binom{N}{m}\binom{N'}{m}\right] = k\ln\binom{N}{m} + k\ln\binom{N'}{m}$$

$$S \underset{\uparrow}{\approx} k\left\{N(\ln(N)-\cancel{1}) - m(\ln(m)-\cancel{1}) + N'(\ln(N')-\cancel{1}) - m(\ln(m)-\cancel{1}) - (N-m)(\ln(N-m)-\cancel{1}) - (N'-m)(\ln(N'-m)-\cancel{1})\right.$$

Aprox de Stirling

$$\approx k\{N(\ln N) - 2m\ln m + N'\ln N' - (N-m)\ln(N-m) - (N'-m)\ln(N'-m)\}$$

$$dU \underset{\uparrow}{=} dE = TdS + \delta W \Rightarrow \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N$$

En el conjunto MC E fijo

$$\Rightarrow \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N = \left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_N \underbrace{\left(\frac{\partial m}{\partial E}\right)_N}_{\frac{1}{W}} = \frac{1}{W}\left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_N$$

NOTAR QUE SI N ESTÁ FIJO N' TAMBIÉN, PUES HAY UNA RELACIÓN DIRECTA ENTRE VÉRTICES DE LA RED CRISTALINA Y LOS INSTERTICIOS $N' \propto N$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_{N,N'} = -k\left\{2(\ln(m)+\cancel{1}) - \ln(N-m) - \cancel{1} - \ln(N'-m) - \cancel{1}\right\}$$

$$= k\left\{\ln\left[\frac{(N-m)(N'-m)}{m^2}\right]\right\} \underset{\uparrow}{\approx} k\ln\left(\frac{NN'}{m^2}\right) = \frac{W}{T} \Rightarrow$$

$N, N' >> m$

$$\ln\left(\frac{m^2}{NN'}\right) = -\beta W \Rightarrow \boxed{m = \sqrt{NN'}\, e^{-\frac{\beta W}{2}}}$$

$$\langle E\rangle = E = U(T) = W\, m(T) = W\sqrt{NN'}\, e^{-\frac{\beta W}{2}}$$

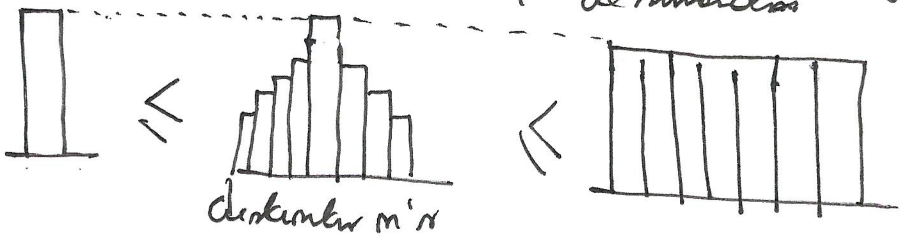
• En el conjunto canónico: T fijo y número de partículas fijos

$$Z_C = \sum_{\nu \leftarrow \text{Estados permitidos}} e^{-\beta E_\nu} = \sum_E \underbrace{g(E)}_{\substack{\text{degeneración de un estado de energía } E \\ \equiv \Omega(E(m), N, N') \text{ ya calculada}}} e^{-\beta E} = \sum_{m=0}^{\min\{N,N'\}} \binom{N}{m}\binom{N'}{m} e^{-\beta W m} \equiv \sum_{m=0} f_m$$

Las energías están rotuladas por m: $E = Wm$

Notamos que Z_C está acotado por el máximo que tome f_m:

$$\max_{m\in[0,\min\{N,N'\}]}\{f_m\} \cdot 1 \leq Z_C \leq \underbrace{\min\{N,N'\}}_{\text{nº de sumandos}} \max_{m\in[0,\min\{N,N'\}]}\{f_m\}$$



La termodinámica se introduce al tomar $\ln Z_C$ $\quad (F = kT \ln(Z_C))$

$$\Rightarrow \ln\left(\max_{m\in[0,\min\{N,N'\}]}\{f_m\}\right) \leq \ln(Z_C) \leq \ln\left(\underset{\sim N}{\min\{N,N'\}}\right) + \ln\left(\max_{m\in[0,\min\{N,N'\}]}\{f_m\}\right)$$

TÉRMINOS QUE VAN COMO $\ln\binom{N}{m} \simeq N\ln(N-1)\dots$

Ej: $N \sim 10^{22} \Rightarrow \ln N \sim 22 \ln(10)$ DESPRECIABLE

$$\Rightarrow \boxed{\ln(Z_C) \sim \ln(\max f_m)}$$

Hallo el máximo valor que puede tomar f_m: → Noto que es lo mismo maximizar f_m que $\ln f_m$

$$\left.\frac{\partial f_m}{\partial m}\right|_{m=m_{\max}} = 0 \Leftrightarrow \left.\frac{\partial(\ln f_m)}{\partial m}\right|_{m=m_{\max}} = 0$$

$$\frac{\partial \ln(f_m)}{\partial m} = \frac{\partial \ln}{\partial m}\binom{N}{m} + \frac{\partial}{\partial m}\ln\binom{N'}{m} + \frac{\partial \ln}{\partial m}\left[e^{-\beta W m}\right] \approx$$

Stirling, cuenta ya hecha

$$\approx \ln\left[\frac{(N-m)(N'-m)}{m^2}\right] - W\beta \approx \ln\left[\frac{NN'}{m^2}\right] - W\beta = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{m_{\max} = \sqrt{NN'}\, e^{-\frac{\beta W}{2}}}$$