Ensambles

Lectura: M. Kardar Cap. 4; R. K. Pathria & D. Beale Caps. 3–4.

» Un sistema con osciladores armónicos clásicos

Supongamos N osciladores armónicos independientes tratados clásicamente.

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{1}{2} m \omega_i^2 q_i^2 + \frac{p_i^2}{2m} \right) \qquad \text{como } H = \sum H_i \text{ independientes, } Z = Z_1 Z_2 \cdots Z_N$$

$$Z_i = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i^2 q^2\right)} \frac{dq\, dp}{h} \qquad \text{1D}$$

Si los osciladores son todos iguales ($\omega_i = \omega$), y entonces $Z = \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^N$

$$F = -k_B T \ln Z = N k_B T \ln\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right), \quad \mu = \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_T = k_B T \ln\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right), \quad S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_N = N k_B \left[\ln\left(\frac{k_B T}{\hbar\omega}\right) + 1\right]$$

» Teorema de equipartición

Calculemos $\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle$ donde $H(p, q)$ es clásico y x_i es cualquiera de las coordenadas generalizadas ($\{q, p\}$).

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\int \left(x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right) e^{-\beta H} d\Gamma_N}{\int e^{-\beta H} d\Gamma_N} = \delta_{ij} k_B T$$

Si H es cuadrático en p, q, i.e., $H = \sum_j (A_j p_j^2 + B_j q_j^2)$

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} f k_B T \qquad f\text{: número de términos cuadráticos en } H.$$

» Teorema del virial

A partir de $\langle \sum q_i \dot{p}_i \rangle$, podemos comparar

$$\mathcal{V} = \left\langle \sum q_i F_i \right\rangle = -3Nk_B T = -2 \left\langle \sum \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = -2K$$

¿Quién es $\langle \sum q_i F_i \rangle$?

» Osciladores cuantizados

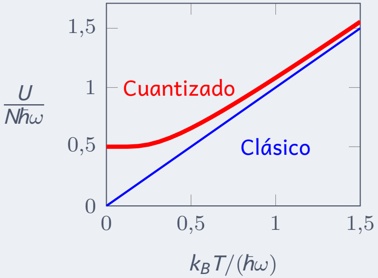
Si en lugar de N osciladores clásicos, suponemos que sus energías estás cuantizadas, $\epsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ ($n \in \mathbb{N}_0$).

$$Z = (Z_1)^N, \quad Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^n = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$Z = \frac{e^{-(N/2)\beta\hbar\omega}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^N}$$

$$F = Nk_B T \ln \left[\frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})\right]$$

$$U = N \left[\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \right]$$



» El Ensamble Gran Canónico

En este caso, suponemos que el sistema puede intercambiar partículas, además de calor.

$$N + N_{\mathcal{R}} = N^0, (N/N^0) \ll 1$$

$$E_s + E_{\mathcal{R}} = E^0, (E_s/E^0) \ll 1$$

$$P(N, s) \propto \Omega_{\mathcal{R}}(N^0 - N, E^0 - E_s)$$

$$\begin{aligned}\ln \Omega_{\mathcal{R}}(N^0 - N, E^0 - E_s) &= \ln \Omega_{\mathcal{R}}(N^0, E^0) + \left.\frac{\partial \ln \Omega_{\mathcal{R}}}{\partial N_{\mathcal{R}}}\right|_{N_{\mathcal{R}}=N^0}(-N) \\ &+ \left.\frac{\partial \ln \Omega_{\mathcal{R}}}{\partial E_{\mathcal{R}}}\right|_{E_{\mathcal{R}}=E^0}(-E_s) + \cdots \\ &\simeq \ln \Omega_{\mathcal{R}} + \frac{\mu_{\mathcal{R}}}{k_B T_{\mathcal{R}}} N - \frac{E_s}{k_B T_{\mathcal{R}}}\end{aligned}$$

$$P_{N,s} = \frac{e^{-\alpha N - \beta E_s}}{\sum_{r,s} e^{-\alpha N - \beta E_s}}, \quad \boxed{Z_{GC} = \sum_N e^{-\alpha N} \sum_{s|N} e^{-\beta E_s(N)}}$$

$$\alpha = -\mu/k_B T; \beta = 1/k_B T$$