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.

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

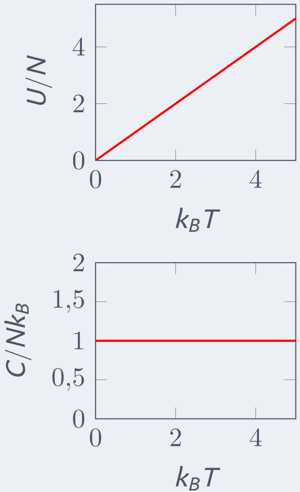
$$Z_i = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega_i^2 q^2 \right)} \frac{dq\, dp}{h} \qquad \text{1D}$$

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

$$F = -k_B T \ln Z = N k_B T \ln \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right), \qquad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_T = k_B T \ln \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}\bigg|_N = Nk_B\left[\ln\left(\frac{k_BT}{\hbar\omega}\right)+1\right]$$

$$U = \left\{\begin{array}{c}\dfrac{-\partial}{\partial\beta}\ln Z\\ F+TS\end{array}\right\} = -\frac{\partial}{\partial\beta}N\ln\left[\frac{k_BT}{\hbar\omega}\right] = \frac{\partial}{\partial\beta}N\ln\beta\hbar\omega = Nk_BT$$



Esto es un caso particular de un teorema más general.

» 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 ($\{q,p\}$).

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

Esto vale en general, para un gas clásico (interacciones incluidas), pero si H es cuadrático en p, q, i.e., $H = \sum_j (A_j p_j^2 + B_j q_j^2)$

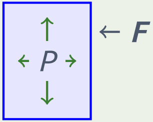
$$\langle H \rangle = U = \frac{1}{2} f k_B T \qquad f\text{: número de términos cuadráticos en } H.$$

» 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 $\langle \sum q_i F_i \rangle$?



En el caso de un gas ideal, i.e., sin interacciones, solo hay fuerza ejercida en el borde del volumen y teniendo en cuenta la relacion con la presión,

$$\mathcal{V}_0 = \int_{\partial V} -P\boldsymbol{r}\cdot\hat{n}\, dS = -P\int \nabla\cdot\boldsymbol{r}\, dV = -3P\int dV = -3PV \quad \rightarrow \quad PV = Nk_B T$$

» Osciladores cuantizados

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

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

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

$$F = \frac{N\hbar\omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

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