

Ensembles

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.

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

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

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

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

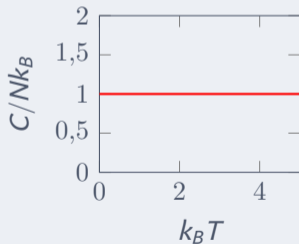
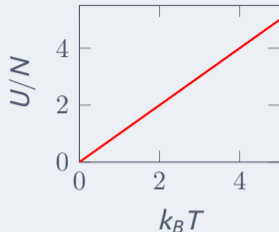
$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_N = Nk_B \left[\ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) + 1 \right]$$

$$U = \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ F + TS \end{array} \right\} = -\frac{\partial}{\partial \beta} N \ln \left[\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right] = \frac{\partial}{\partial \beta} N \ln \beta \hbar \omega = Nk_B T$$

La capacidad calorífica

$$C = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_N = Nk_B \quad \text{Ley de Dulong-Petit}$$

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 $(\{q, p\})$.

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

» Teorema de equipartición (cont.)

veamos el numerador, y separemos la integración en x_j

$$\begin{aligned} \int \left(x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right) e^{-\beta H} dx_j d\Gamma_{N, x \neq x_j} &= \int x_i \left(-\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial x_j} \left(e^{-\beta H} \right) dx_j d\Gamma_{N, x \neq x_j} \\ &= \int \left(-\frac{1}{\beta} x_i e^{-\beta H} \Big|_{\partial x_j} \right) d\Gamma_{N, x \neq x_j} + \frac{1}{\beta} \int e^{-\beta H} \frac{\partial x_i}{\partial x_j} d\Gamma_N = k_B T \delta_{ij} \int e^{-\beta H} d\Gamma_N \end{aligned}$$

Así,

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = k_B T \delta_{ij}$$

» Teorema de equipartición (cont.)

En particular, si x_i es un momento

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \langle p_i \dot{q}_i \rangle = K_B T \quad \rightarrow \quad \left\langle \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad \text{3D}$$

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

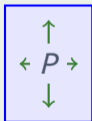
$$\langle H \rangle = U = \frac{1}{2} f k_B T \quad f: \text{número de términos cuadráticos en } H.$$

» 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 $\langle \sum q_i F_i \rangle$?



← F

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 relación con la presión,

$$\nu_0 = \int_{\partial V} -P \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{n}} dS = -P \int \nabla \cdot \mathbf{r} dV = -3P \int dV = -3PV \quad \rightarrow \quad PV = Nk_B T$$

» Osciladores cuantizados

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

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

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

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

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

