

Ensamble canónico (Reichl)

Sistemas cerrados : pueden intercambiar calor con un baño térmico pero no partículas

microestados con *cualquier* valor para E , aunque $\langle E \rangle = U$ (muy precisa)

$\hookrightarrow$ **ensamble canónico**

$\rightarrow$ Descripción clásica

maximizamos

$$S = -k \int_{\Gamma} d\mathbf{X}^N \rho(\mathbf{X}^N) \ln[C^N \rho(\mathbf{X}^N)]$$

con los vínculos

$$\int_{\Gamma} d\mathbf{X}^N \rho(\mathbf{X}^N) = 1 \qquad \int_{\Gamma} d\mathbf{X}^N H(\mathbf{X}^N) \rho(\mathbf{X}^N) = U$$

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{C^N} \int_{\Gamma} d\mathbf{X}^N e^{-\beta H(\mathbf{X}^N)} \qquad \rho(\mathbf{X}^N) = \frac{1}{C^N Z_N(T, X)} e^{-\beta H(\mathbf{X}^N)}$$

$$\beta \equiv \frac{1}{kT}$$

$$F(T, X, N) = -kT \ln Z_N(T, X) \quad : \quad \text{relación fundamental}$$

Ensamble canónico

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{C^N} \int_{\Gamma} d\mathbf{X}^N e^{-\beta H(\mathbf{X}^N)} = \frac{1}{C^N} \int_{-\infty}^{\infty} dE g(E) e^{-\beta E}$$

$g(E)$: densidad de estados en Γ con energía E (“degeneración”)

$g(E) dE$: probabilidad de ... energía entre E y $E + dE$

$$\hookrightarrow \rho(E) = \frac{1}{C^N Z_N(T, X)} g(E) e^{-\beta E}$$

Equipartición de la energía (sistemas clásicos)

hamiltonianos cuadráticos en q_k, p_i

$x_1, \dots, x_n$: componentes de $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$

$$H(\mathbf{X}^N) = \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} \alpha_j x_j^2 \quad \alpha_j \neq 0$$

teorema de equipartición de la energía :

$$U = \frac{nkT}{2} \quad N c_X = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{X, N} = \frac{nk}{2}$$

Equipartición de la energía

$$U = \frac{nkT}{2} \quad N c_X = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{X,N} = \frac{nk}{2}$$

gas ideal : H involucra $3N$ impulsos lineales

$$Z_N(T, V) = \frac{V^N}{C^N} (2\pi mkT)^{3N/2} \quad (\text{ejercicio})$$

$$U = -\frac{\partial(\ln Z_N)}{\partial \beta} = \frac{3}{2} NkT \quad \checkmark \quad \rightarrow \quad c_V = \frac{3}{2} k \quad \checkmark$$

moléculas diatómicas clásicas : grados de libertad traslacionales + rotaciones
(presentes a T ambiente)

$$H \text{ (clásico) suma 2 términos cuadráticos por molécula} \quad \rightarrow \quad U = 5NkT/2$$

modos vibracionales : 2 términos cuadráticos más (¿por qué?) $\rightarrow U = 7NkT/2$

Ensamble canónico

Descripción cuántica

→ maximizar $S = -k \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$ con los vínculos $\text{Tr} \hat{\rho} = 1$ y $\text{Tr}(\hat{H}_N \hat{\rho}) = U$

multipl. Lagrange

α_o

α_E

... condición de máximo ...

$$\text{Tr} \left\{ \delta \hat{\rho} \left[(\alpha_o - k) \hat{I} + \alpha_E \hat{H}_N - k \ln \hat{\rho} \right] \right\} = 0 \quad (\text{ejercicio})$$

$\delta \hat{\rho}$ arbitraria :

(ejercicio)

$$Z_N(T, X) = \text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}_N} \right) \quad F(T, X, N) = -kT \ln Z_N(T, X)$$

$$\hookrightarrow \hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_N}}{\text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}_N} \right)} \quad \rightarrow \quad \rho_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z_N} \quad Z_N(T, X) = \sum_j g_j e^{-\beta E_j}$$

probabilidad de ocupar estado r

suma sobre energías

Ensamble canónico

$$\rho_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z_N} \quad \text{estados } r$$

▷ $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$): $\rho \rightarrow 0$ para cq. estado **excepto el fundamental**

(ejercicio)

▷ $T \rightarrow \infty$ ($\beta \rightarrow 0$): $\rho \rightarrow \text{constante}$

todos los estados microscópicos **igualmente probables**

energía E_j :

$$P_j = g_j \times \frac{e^{-\beta E_j}}{Z_N}$$

g_j : número de estados (r) con $E_r = E_j$

Ensamble canónico : Fluctuaciones de la energía

descripción termodinámica : ¿ ensamble **microcanónico** o ensamble **canónico** ?

*mirá que **no** es lo mismo...*

$$Z_N = e^{-\beta F} = \text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}_N} \right) \qquad \text{Tr} \left\{ e^{\beta [F(T,X,N) - \hat{H}_N]} \right\} = 1$$

derivamos respecto a β

$$\text{Tr} \left\{ \left[\left(\frac{\partial \beta F}{\partial \beta} \right)_{X,N} - \hat{H}_N \right] e^{\beta (F - \hat{H}_N)} \right\} = 0$$

derivando otra vez ...

$$\text{Tr} \left\{ \left[\left(\frac{\partial^2 \beta F}{\partial \beta^2} \right)_{X,N} + \left(\left(\frac{\partial \beta F}{\partial \beta} \right)_{X,N} - \hat{H}_N \right)^2 \right] e^{\beta (F - \hat{H}_N)} \right\} = 0$$

$$\frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} = \langle E \rangle \equiv U \qquad \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = - \left(\frac{\partial^2 \beta F}{\partial \beta^2} \right)_{X,N} = - \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{X,N} = kT^2 N c_x$$

(extensiva : $U \propto N$)

$$\frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$$

límite termodinámico

Ensamble canónico : Fluctuaciones de la energía

$$\frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0 \quad \text{límite termodinámico}$$

fluctuaciones relativas de la energía muuuuuuuUUUUUUuuuuuuuy pequeñas ($N \rightarrow \infty$)

$\hookrightarrow$ estados con probabilidad no nula : $E \cong U$

ensamble canónico **equivalente** al microcanónico

(elijo el que me convenga)

físicamente : **previsible**

U, X, N fijos : ensamble microcanónico

T, X, N fijos : ensamble canónico

(representación entropía)

$\longleftrightarrow$

(representación de Helmholtz)

Revisión de los postulados de la termodinámica

P 1. *Existen estados de equilibrio caracterizados por U , V (X), y $\{N_j\}$*
(números de moles $\{n_j\}$)

P 2. *Existe S , función de U (creciente), X y $\{N_j\}$, que se maximiza en el equilibrio*

P 3. *La entropía de un sistema compuesto es aditiva, continua, derivable y creciente con U*

P 4. *La entropía se anula a medida que T se aproxima al cero absoluto*

ensamble canónico : a $T = 0$ solo se puebla el estado fundamental $\leftrightarrow$ microcanónico

$S = k \ln W \rightarrow$ degeneración del estado fundamental

$\hookrightarrow$ a lo sumo $W \sim N : \frac{S}{N} \rightarrow 0$ para $N \rightarrow \infty$

Ensamble canónico : Sólido cristalino

Descripción clásica

$$Z_N(T, X) = \frac{1}{C^N} \int_{\Gamma} d\mathbf{X}^N e^{-\beta H(\mathbf{X}^N)}$$

oscilaciones colectivas de una red cristalina : $3N$ osciladores acoplados

→ coordenadas normales : $3N$ osciladores desacoplados (modos normales)

$$H(\mathbf{X}^N) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{m\omega_i^2}{2} x_i^2 \right) \quad \rightarrow$$

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{x}^{3N} d\mathbf{p}^{3N} e^{-\beta \sum \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{m\omega_i^2}{2} x_i^2 \right)}$$

(osciladores independientes)

$$= \prod_{i=1}^{3N} \underbrace{\left[\frac{1}{h} \int dp_i dx_i e^{-\beta \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{m\omega_i^2}{2} x_i^2 \right)} \right]}_{\text{"particiones individuales" } z_i}$$

siempre puede factorizarse Z_N en sistemas independientes

Ensamble canónico : Sólido cristalino

“particiones individuales”

$$z_i = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \int_{-L/2}^{+L/2} dx e^{-\beta \frac{m\omega_i^2}{2} x^2}$$

$$\hookrightarrow \int_{-\infty}^{+\infty}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$z_i = \frac{1}{h} \sqrt{2\pi m kT} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m\omega_i^2}} = \frac{2\pi}{h\omega_i} kT$$

(ejercicio)

$$Z_N = \prod_{i=1}^{3N} z_i \quad \rightarrow \quad F = -kT \ln Z_N = -kT \sum_{i=1}^{3N} \ln z_i$$

(ejercicios)

$$\hookrightarrow U = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} = - \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \ln(1/\beta)}{\partial \beta} = 3NkT$$

$$c_v = 3k$$

(no importan los ω_i)

¡claaaaaaaaaaaaaro! : teorema de equipartición de la energía ✓

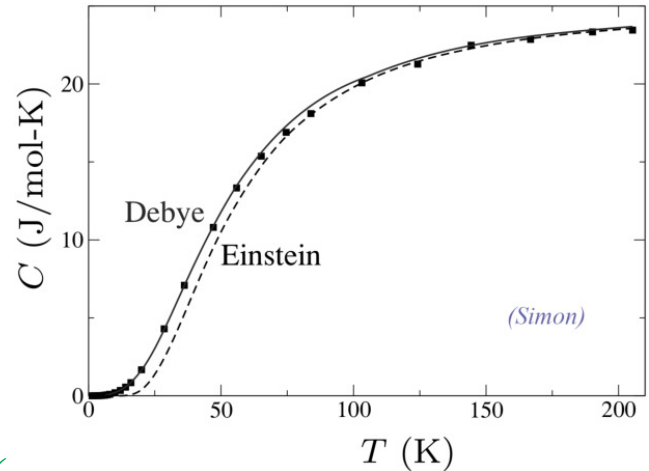
Ensamble canónico : Sólido cristalino

$$c_v = 3k \quad (\text{constante con } T)$$

descripción satisfactoria para T altas

... pero para bajas T

vale la cuántica : $c_v \rightarrow 0$



a T altas : “distribución de presencia” clásica ✓

probabilidad de encontrar a la partícula clásica :

$$P_{\text{clás}}(x) \propto \frac{1}{|v(x)|} = \frac{1}{+\omega \sqrt{x_o^2 - x^2}}$$

x_o : punto de retorno clásico

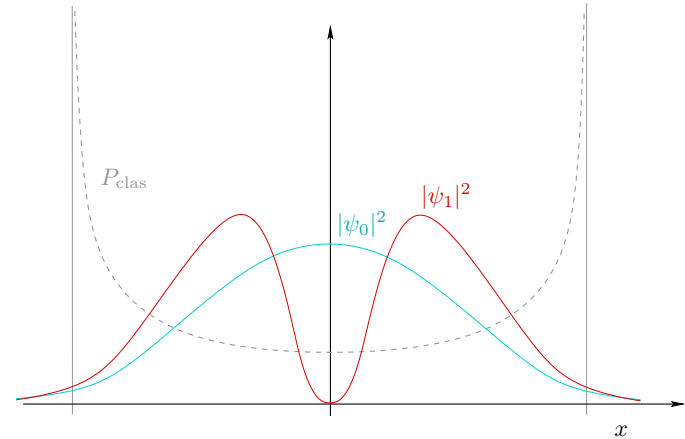
→ probabilidad cuántica : $|\psi_n(x)|^2$

Ensamble canónico : Sólido cristalino

$T \rightarrow 0$: predominan estados con bajo n

probabilidades **muy** diferentes

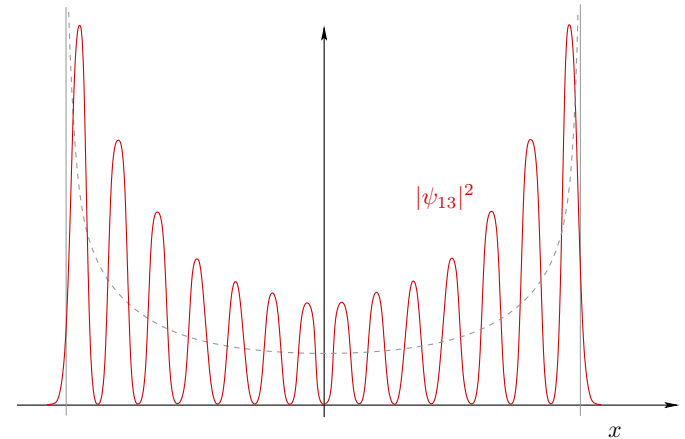
$\hookrightarrow$ descripciones no coinciden



estados con n mayor :

$|\psi_n(x)|^2$ más parecida a $P_{\text{clás}}(x)$

ambas descripciones adecuadas a T altas



Ensamble canónico : Sólido cristalino

Modelo de Einstein

→ descripción cuántica : $3N$ osciladores desacoplados (distinguibiles)

autoenergías individuales :

$$E_i = \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_i \quad \leftrightarrow \quad \hat{H}_i = \hbar \omega_i \left(\hat{n}_i + \frac{1}{2}\right)$$

operador número

$$[\hat{H}_i, \hat{n}_i] = 0 \quad \hat{n}_i |n_i\rangle = n_i |n_i\rangle \quad \left(\hat{H}_i |n_i\rangle = E_i |n_i\rangle\right)$$

modelo de Einstein : $\omega_i = \omega$ ($\forall i$)

$$\hookrightarrow Z_N = \text{Tr} \left[e^{-\beta \hbar \omega \sum (\hat{n}_i + 1/2)} \right]$$

funciones de onda conjuntas para los $3N$ osciladores independientes : productos tensoriales

$$|n_1, n_2, \dots, n_{3N}\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_{3N}\rangle$$

Ensamble canónico : Sólido cristalino

modelo de Einstein

productos tensoriales ... (osciladores independientes)

$$Z_N = \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega \sum (n_i + 1/2)} = \prod_{i=1}^{3N} \left[e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_{n_i=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega})^{n_i} \right]$$

$$\langle n | m \rangle = \delta_{n,m}$$

$$\hookrightarrow Z_N(T, V) = \left(\frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right)^{3N}$$

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z_N(T, V) = \frac{3}{2} N \hbar \omega + 3NkT \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega})$$

$$F(T = 0) \neq 0 \quad (\text{Heisenberg})$$

ejercicio : con esta $F(T, V, N)$ se satisface la 3ª ley ($S \rightarrow 0$ para $T \rightarrow 0$)

Ensamble canónico : Sólido cristalino

modelo de Einstein

$$F(T, V, N) = \frac{3}{2} N \hbar \omega + 3 N k T \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega})$$

$$\hookrightarrow U = \left(\frac{\partial \beta F}{\partial \beta} \right)_{V, N} = \frac{3}{2} N \hbar \omega + \frac{3 N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad \left(\underset{T \rightarrow \infty}{\sim 3 N k T} \checkmark \right)$$

$$\hookrightarrow c_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{3 (\hbar \omega)^2}{k T^2} \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \quad \text{(ejercicio)}$$

$$T \rightarrow 0 \quad (\beta \rightarrow \infty) : \quad c_v \sim 3 k (\hbar \omega)^2 \frac{\beta^2}{e^{\beta \hbar \omega}} \quad (\rightarrow 0 \checkmark)$$

$T \rightarrow \infty \quad (\beta \rightarrow 0) : \text{tomar el límite con cuidado (L'Hôpital) ...}$ (ejercicio)

$$c_v \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 3k \checkmark$$