

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

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

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

(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)

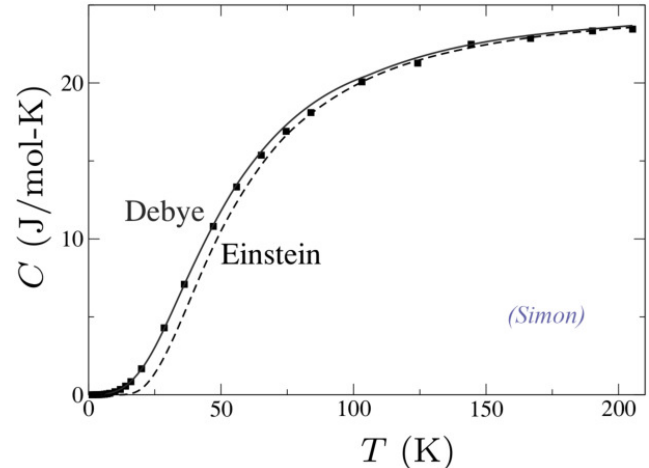
$$\hookrightarrow U = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} = 3NkT \quad c_v = 3k$$

(no importan los ω_i)

teorema de equipartición de la energía ✓

descripción satisfactoria para T altas

... a bajas T vale la cuántica : $c_v \rightarrow 0$



Ensamble canónico : Sólido cristalino

modelo de Einstein (cuántico) : $3N$ 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

$$\omega_i = \omega \quad (\forall i)$$

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

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

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

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

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

Ensamble canónico : Sólido cristalino

modelo de Einstein

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

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

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

satisface la 3ª ley ($S \rightarrow 0$ para $T \rightarrow 0$ - ejercicio)

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

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

$T \rightarrow 0$
 $(\beta \rightarrow \infty)$

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

$$T \rightarrow \infty \quad c_v \rightarrow 3k \checkmark$$

$(\beta \rightarrow 0) \quad T \rightarrow \infty$

Ensamble canónico : Sólido cristalino

Modelo de Debye evita la simplificación $\omega_i = \omega$ en

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i \left(\hat{n}_i + \frac{1}{2} \right)$$

osciladores en una red de dimensiones características $L_x, L_y, L_z \rightarrow$

$$\lambda \text{ permitidas : } \frac{2L_x}{m_x}, \frac{2L_y}{m_y}, \frac{2L_z}{m_z}, \text{ con } m_\alpha = 1, 2, \dots$$

vectores de onda $\mathbf{k}$, $k \equiv |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda \rightarrow$

relación de dispersión *lineal* 1D $\omega = ck$ c velocidad del sonido en el material

3D $\rightarrow$

$$\omega_i^2 = c^2 \left[\left(\frac{\pi m_{xi}}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{\pi m_{yi}}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{\pi m_{zi}}{L_z} \right)^2 \right]$$

(algunas ternas (m_{xi}, m_{yi}, m_{zi}) dan frecuencias repetidas)

ω_i discretas, pero ...

Ensamble canónico : Sólido cristalino

modelo de Debye

$$\omega_i^2 = c^2 \left[\left(\frac{\pi m_{xi}}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{\pi m_{yi}}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{\pi m_{zi}}{L_z} \right)^2 \right]$$

límite termodinámico $\leftrightarrow L_\alpha \rightarrow \infty \Rightarrow \omega_i$ variables continuas

(espacio ω) distancia entre coordenadas $\alpha : \pi c / L_\alpha \rightarrow$ volumen de c / modo : $(\pi c)^3 / V$

frecuencia de Debye ω_D : máxima posible $\rightarrow$

modos normales = $\frac{\text{vol. octavo de esfera de radio } \omega_D}{\text{volumen correspondiente a un estado}}$ ($\omega > 0$)

$$3N = \frac{\frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi \omega_D^3 \right)}{\frac{(\pi c)^3}{V}} \Rightarrow \omega_D^3 = \frac{18N\pi^2}{V} c^3 \quad (\text{si hubiera 1 solo modo con } c / \omega)$$

✓

3 modos normales con c / ω : 1 *longitudinal* y 2 *transversales* , con velocidades c_ℓ y c_t

Ensamble canónico : Sólido cristalino

modelo de Debye

$$3N = 2 \times \frac{\frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi \omega_D^3 \right)}{\frac{(\pi c_t)^3}{V}} + \frac{\frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi \omega_D^3 \right)}{\frac{(\pi c_\ell)^3}{V}} \Rightarrow \omega_D^3 = \frac{18N\pi^2}{V} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_\ell^3} \right)^{-1}$$

para $N(< \omega)$ con frecuencias menores que cualquier ω

$$N(< \omega) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi \omega^3 \right) \left[2 \frac{V}{(\pi c_t)^3} + 1 \frac{V}{(\pi c_\ell)^3} \right] = \frac{3N}{\omega_D^3} \omega^3 \Rightarrow dN(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 d\omega$$

$$\hookrightarrow Z_N(T, V) = \prod_{i=1}^{3N} \left[e^{-\beta \hbar \omega_i / 2} \sum_{n_i=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega_i})^{n_i} \right] = \prod_{i=1}^{3N} \left(\frac{e^{-\beta \hbar \omega_i / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} \right)$$

$$\hookrightarrow F(T, V, N) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{2} + kT \sum_{i=1}^{3N} \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega_i})$$

Ensamble canónico : Sólido cristalino

modelo de Debye

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

límite termodinámico ...

$$F(T, V, N) = \frac{9N\hbar}{2\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^3 + \frac{9NkT}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

$$\hookrightarrow U = \left(\frac{\partial \beta F}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

$$x = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

$$U = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + \frac{9N}{\omega_D^3} \frac{(kT)^4}{\hbar^3} \int_0^{\theta/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1}$$

$$\theta \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k}$$

temperatura de Debye

diamante: 3000 K Al: 400 K Pb: 90 K

$$\hookrightarrow c_v = \frac{9}{\omega_D^3} \frac{k^4 T^3}{\hbar^3} \int_0^{\theta/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

$$\underset{T \rightarrow 0}{\sim} \frac{12}{5} \frac{k\pi^4}{\theta^3} T^3 \quad \text{(ejercicio)}$$

(ejercicio : predicción para altas T coincide con la clásica)

coincide con experimentos

Moléculas diatómicas: hidrógeno (Balian)

gas diatómico : rotadores rígidos 2 átomos puntuales a distancia fija

T ambiente : grados de libertad electrónicos y de vibración no excitados

grados de libertad *traslacionales* : partícula cuántica en una caja (3D) de lado a

$$\rightarrow \varepsilon_{k,\ell,m} = \frac{h^2}{8ma^2}(k^2 + \ell^2 + m^2) \quad (k, \ell, m \in \mathbb{N})$$

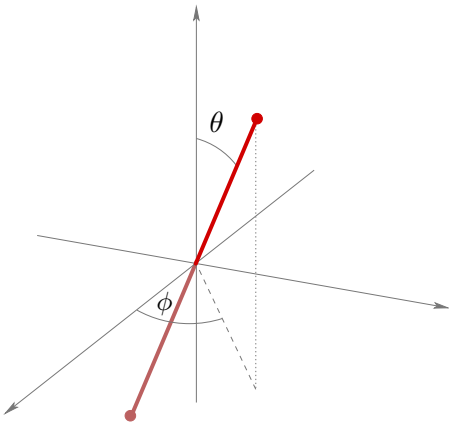
masa atómica $\sim 10^{-23}$ g , $a = 1$ cm $\rightarrow (\Delta\varepsilon)_{\text{contiguos}}$ para $T \simeq 10^{-14}$ K

$\hookrightarrow$ a T_{amb} puede calcularse clásicamente

energía cinética de un rotador clásico

$$K = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} \quad (\text{momento de inercia } I)$$

$$\text{masas } m_1 \text{ y } m_2 \text{ separadas } r_o \rightarrow I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_o^2$$



Moléculas diatómicas: hidrógeno

rotador cuántico :

$$\epsilon_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad \rightarrow \quad \text{degeneración } g_j = 2j+1$$

temperatura rotacional $\Theta \equiv \hbar^2/(2Ik)$

$$\hookrightarrow \quad \text{función partición por molécula} \quad Z_1 = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\Theta/T}$$

$\rightarrow$ si $T \gg \Theta$, $x = j(j+1)\Theta/T$ se vuelve continua :

$$Z_1 \approx \frac{T}{\Theta} \int_0^{\infty} dx e^{-x} = \frac{T}{\Theta} \quad (\text{ejercicio})$$

$\rightarrow$ si $T \ll \Theta$

$$Z_1 \approx 1 + 3e^{-2\Theta/T} + 5e^{-6\Theta/T} + \dots \quad (\text{sobra})$$

$$\text{energía media por molécula} \quad \bar{\epsilon} = -\frac{\partial(\ln Z_1)}{\partial\beta}$$

(ejercicio)

$\hookrightarrow$

$$\cdot \quad T \gg \Theta : \quad \bar{\epsilon} = kT$$

$$\cdot \quad T \ll \Theta : \quad \bar{\epsilon} = k\Theta \left[6e^{-2\Theta/T} - 18e^{-4\Theta/T} + \dots \right]$$

Moléculas diatómicas: hidrógeno

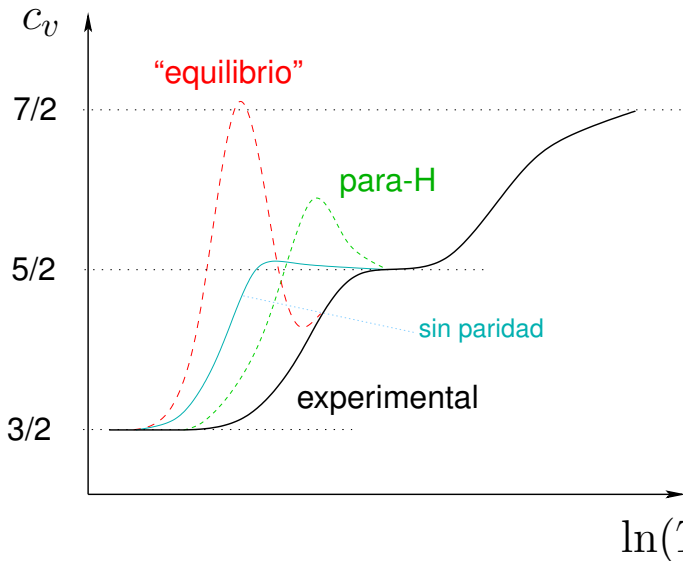
$$\bar{\epsilon} = -\frac{\partial(\ln Z_1)}{\partial\beta} \rightarrow \begin{aligned} & \cdot T \gg \Theta : \bar{\epsilon} = kT \\ & \cdot T \ll \Theta : \bar{\epsilon} = k\Theta \left[6e^{-2\Theta/T} - 18e^{-4\Theta/T} + \dots \right] \end{aligned}$$

↪ calores específicos ...

(ejercicio)

$$\cdot T \gg \Theta : c_v = k$$

$$\cdot T \ll \Theta : c_v = k \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \left[12e^{-2\Theta/T} - 72e^{-4\Theta/T} + \dots \right]$$



H₂ : valores **predichos** sobreestiman mucho

los datos experimentales

→ no consideramos espín 1/2 de los núcleos ...