Mec. Estadística Cuántica (MEQ)

04 nov. 2020

Clase 14

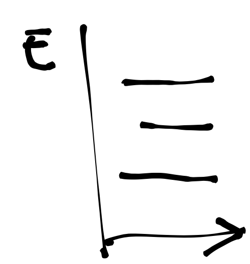
Bitácora

- Termodinámica
- Probabilidad
- Mec. Estad. Clásica
  - i concepto ensemble (estado)
  - ii microcanónico
  - iii canónico
  - iv grancanónico
  - v Otros: isotérmico-isobárico
  - vi Relaciones de expectación
  - vii Resumen.

MEQ

• Diferencias entre M Clás. y MQ

MQ
- → niveles discretos de energía



- → indistinguibilidad de partículas
  - ↳ un asunto de principio en MQ → bosones, → fermiones.
- → no existe el concepto de trayectoria
- → no se puede tener (medir) al mismo tiempo $\vec{q}$ y $\vec{p}$: ppio de incerteza Heisenberg.

↳ no podemos hablar de estados $(\vec{q}, \vec{p})$

↳ los estados están determinados por la función de onda $|\psi\rangle$: $\langle \vec{r}|\psi\rangle = \psi(\vec{r})$

vector de estado

$$\langle \vec{p}|\psi\rangle = \psi(\vec{p})$$

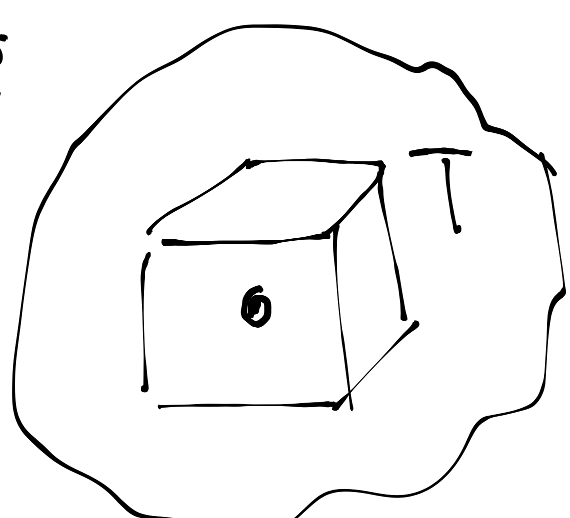
↳ Observables O son operadores $\hat{O}$

MC		MQ
$O(q,p)$	$\longrightarrow$	$\hat{O}$

- La MEC. tiene limitaciones, o sea falla, cuando se aplica a varios sistemas en condiciones "extremas". Eso motivó a desarrollar la MEQ

↳ en sist. donde los efectos cuánticos son clave.

Ejemplo:



$$E_{n_x,n_y,n_z} = \left(\frac{\pi \ldots}{2ma^2}\right)(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$$

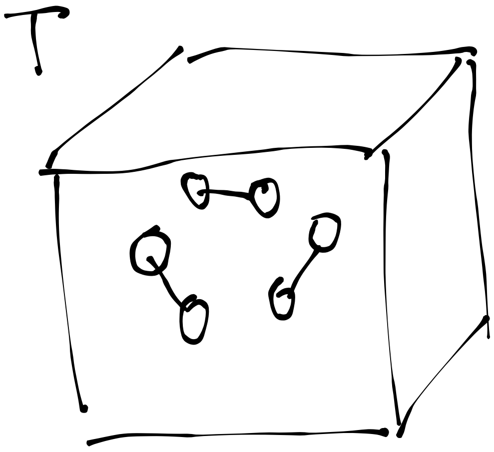
$$Z = \sum_{\{\text{estados}\}} e^{-\beta E_i}$$

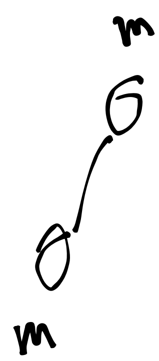
Un ejemplo típico donde falla la MEC son la molécula diatómica.

Gas ideal diatómico

bi

T





HCl, CO : heteronucleares

H_2, D_2, N_2 homonucleares

$O_2 \nearrow$ orto, $\searrow$ para

Calculamos en ensamble canónico, o sea encontramos $\mathcal{Z}$ de este sistema: N partículas de gas ideal : $\mathcal{Z} = \dfrac{Z^N}{N!}$

volumen V

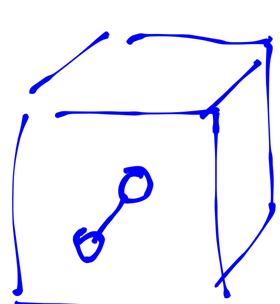
masa m.

y Hamiltoniano $\mathcal{H}(q,p)$.

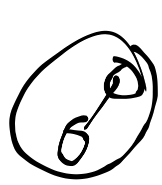
Z : func. partición de 1 molécula.

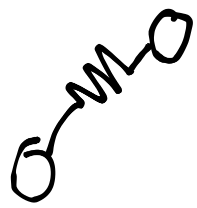
$$Z = \sum_{\{estados\}} e^{-\beta E_i}$$

T

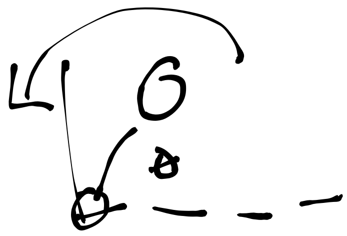


Grados de libertad.

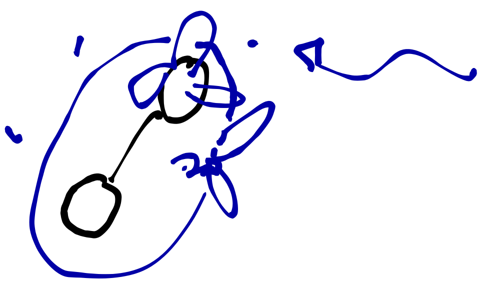
 : traslación como un todo : modo traslacional.



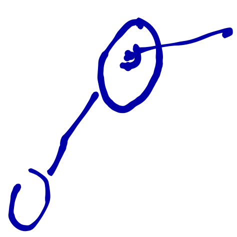
: modos vibracionales



modo rotacional.



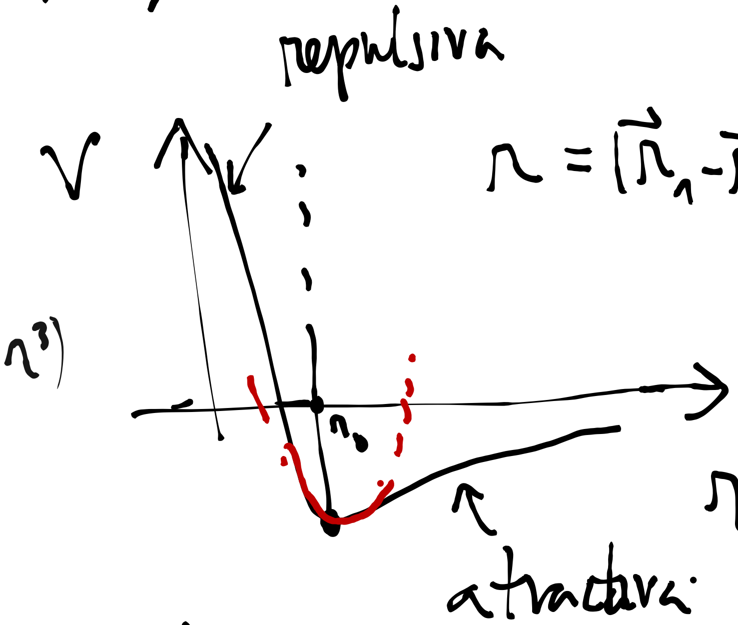
electrones : modos electrónicos } los despreciamos



núcleo: modos nucleares.

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{p}_1^{\,2}}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^{\,2}}{2m_2} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$V(r) = V(r_0) + \cancel{V'(r_0)(r-r_0)}^{\,0} + \frac{1}{2}V''(r_0)(r-r_0)^2 + \mathcal{O}(r^3)$$



$r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$

luego $V(\vec{r}) \to U(r)$ armónico

$\vec{F} = f(r)\hat{r}$

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{p}_1^{\,2}}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^{\,2}}{2m_2} + U(r) = E_T$$

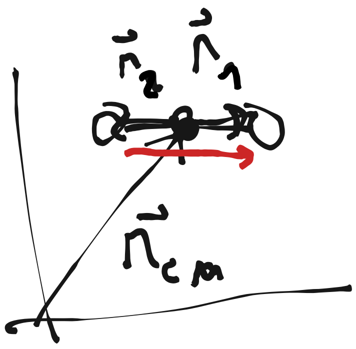
Procedemos como en curso de Mec. clásica: nos paramos en el

CM del sistema y reescribimos el Hamiltoniano:

(problema de 2 cuerpos con fuerza central)

$$\vec{r}_1 = \vec{r}_{CM} + \frac{m_2}{m_1+m_2}(\vec{r}_1-\vec{r}_2) \quad ; \quad \vec{r}_{CM} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1+m_2}$$

$$\vec{r}_2 = \vec{r}_{CM} - \frac{m_1}{m_2+m_1}(\vec{r}_1-\vec{r}_2)$$



$$\vec{r}_1-\vec{r}_2 = \vec{r}$$

$$\vec{V}_1-\vec{V}_2 = \vec{V}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$$

$$E_T = \frac{1}{2}(m_1+m_2)V_{CM}^2 + \frac{1}{2}\mu\vec{V}^2 + U(r)$$

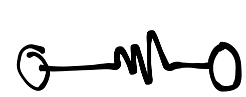
Como $|\vec{L}| = \mu r^2\dot{\theta}$ cte (fuerza central)

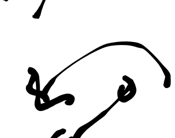
$$\vec{L} = \vec{r}\times\vec{p}$$

$$\therefore E_T = \frac{1}{2}(m_1+m_2)\vec{V}_{CM}^2 + U(r) + \left(\frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2}\right)$$

$$\dot{r} = |\vec{v}|$$

$$E_T = \left[\frac{1}{2}(m_1+m_2)\vec{V}_{CM}^2\right] + \left[\frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + U(r)\right] + \left[\frac{L^2}{2\mu r^2}\right]$$





$$\therefore \mathcal{H} = H_{tras} + H_{vib} + H_{rot}$$

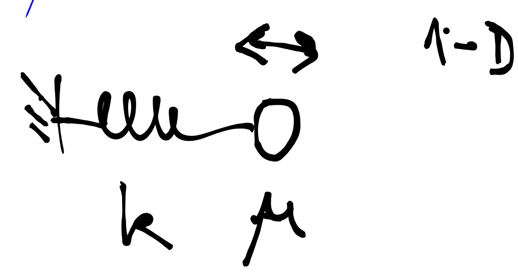
Para rotación hacemos aprox de rotor rígido: sup. vib. son pequeñas y pasamos de $r \to r_0$ fijo.

$$\therefore H_{rot} = \frac{L^2}{2\mu r_0^2} = \frac{L^2}{2 I_0}$$

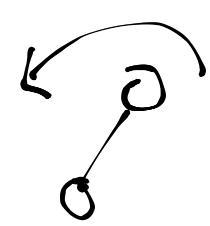
$$H_{tras} = \frac{1}{2}(m_1+m_2) V_{cm}^2$$

$$H_{vib} = \frac{1}{2}\mu \dot{r}^2 + \boxed{\frac{1}{2} k r^2}$$

$V(r)$



$$H_{rot} = \frac{\tilde{L}^2}{2I}$$



$$\mathcal{H} = H_{tras} + H_{vib} + H_{rot}.$$

Calcular $Z = \sum e^{-\beta E}$

$$Z = Z_{tras} \cdot Z_{vib} \cdot Z_{rot}$$

- Z_{tras} :

$$Z_{tras} = V\left(\frac{2\pi(m_1+m_2)k_BT}{h^2}\right)^{3/2}$$

- $Z_{vibr.}$: $\mathcal{H}_{vib}$: $\mathcal{H}$ de un oscilador armónico cuántico

$$\boxed{\begin{aligned} \varepsilon_{vib} &= \left(n+\tfrac{1}{2}\right)h\nu \\ \varepsilon_{vib} &= \left(n+\tfrac{1}{2}\right)\hbar\omega \end{aligned}} \quad ; \quad \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

deg: 1 estado por cada nivel.

$$Z_{vib} = \sum_{\{estad\}} e^{-\beta\varepsilon_i^{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})}$$

$$\boxed{Z_{vib} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}} \xrightarrow[\text{si } kT \gg \hbar\omega]{} \frac{k_BT}{\hbar\omega}$$

la termodinámica la obtenemos de

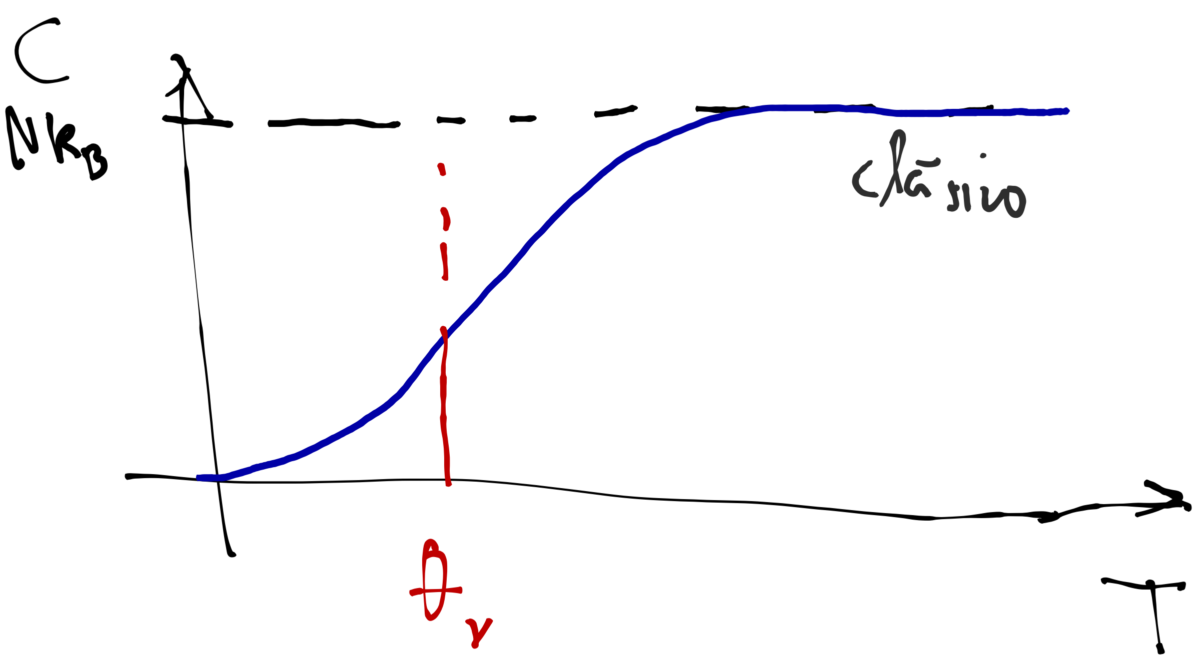
$$E_{vib} = N k_B T^2 \frac{\partial \ln Z_{vib}}{\partial T} = N k_B \left(\frac{\theta_\nu}{2} + \frac{\theta_\nu}{e^{\frac{\theta_\nu}{T}} - 1} \right)$$

$$\theta_\nu = \frac{h\nu}{k_B} \quad : \text{temp. vib}$$

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = N k_B \left(\frac{\theta_\nu}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_\nu}{T}} - 1\right)^2}$$

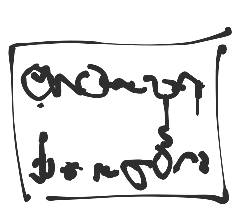
$T \ll \theta_\nu$, $T \to 0$: $\sim e^{-\frac{\theta_\nu}{T}}$

$T \gg \theta_\nu$: $N k_B$



θ_ν está entre 10^3 y 10^4 K

Einstein: un sólido es un conjunto de osciladores armónicos de la misma frecuencia ν

 $\rightarrow$ N osciladores indep. de frec. ν

• Z_{rot}:

$$Z_{rot} = \sum_{\{estados\}} e^{-\beta E_{rot}}$$

$$\check{\mathcal{H}}_{rot}|\psi\rangle = \mathcal{E}_{rot}|\psi\rangle$$

$$\Rightarrow \mathcal{E}^{j}_{rot} = \frac{\hbar}{2I_0} j(j+1) \quad \text{con} \quad \underbrace{-j, -j+1, \dots, 0, 1, \dots, j-1, j}_{\text{degeneración } (2j+1)}$$

$$Z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)\, e^{-\beta \frac{\hbar}{2I_0} j(j+1)}$$

$\mathcal{E}_j$

- Clasicamente $\quad Z^{clas}_{rot} = \dfrac{2 I k_B T}{\hbar^2} \Rightarrow C_V^{cl} = k_B T$

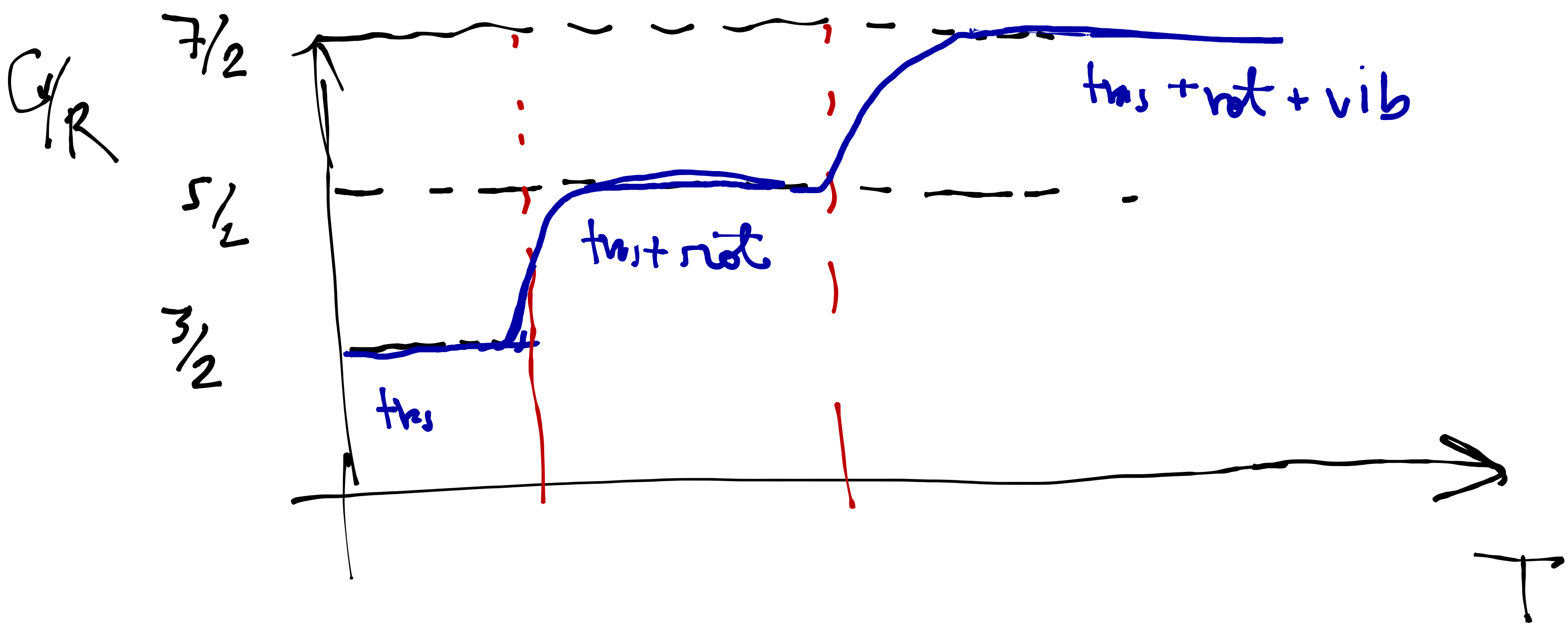
- Cuanticamente:
  - Para $T \gg \theta_{rot}$ (alta temp) $\qquad \theta_{rot} = \left(\dfrac{\frac{\hbar}{2I_0}}{k_B}\right)$

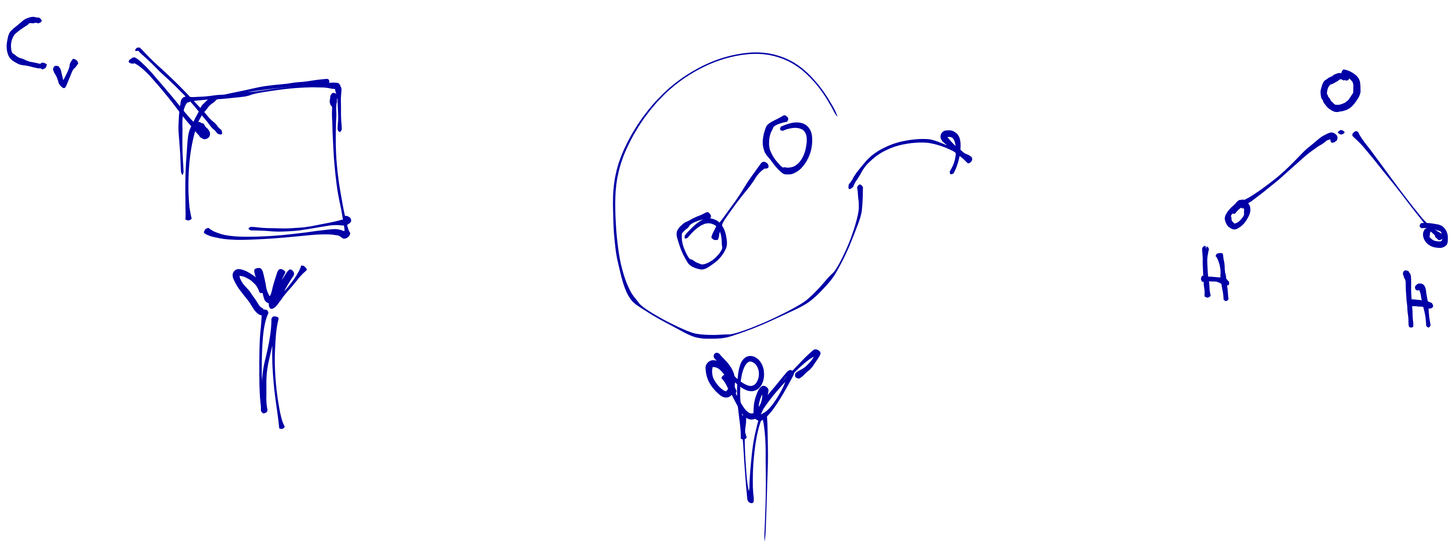
$$Z^{alta\,T}_{rot} \simeq \frac{T}{\theta_{rot.}} \Rightarrow C_V^{a} = N k_B$$

  - Para baja T: $T \ll \theta_{rot}$

$$Z_{rot} = 1 + 3e^{-\frac{\theta_{rot}}{T}} + 5e^{\frac{\theta_r}{T}} \dots$$

- En definitiva, para gas ideal diatómico, la capacidad calórica





- Usando teo. equipartición de energía,

$$\mathcal{H} = \underbrace{\left(\frac{\vec{p}_{cm}^{\,2}}{2(m_1+m_2)}\right)}_{3\cdot\left(\frac{1}{2}k_BT\right)} + \underbrace{\left(\frac{1}{2}\mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2}k r^2\right)}_{\frac{1}{2}k_BT \quad \frac{1}{2}k_BT} + \underbrace{\frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)}_{\frac{1}{2}k_BT \quad \frac{1}{2}k_BT}$$

$$\frac{3}{2}k_BT \quad + \quad k_BT \qquad + \quad k_BT$$

$$\Rightarrow \boxed{E = \tfrac{7}{2}k_BT \quad \therefore \quad C = \frac{7}{2}k_B}$$