

# Tarea 4 Mecánica Estadística

## Ensamble Canónico II

Profesor: Fernando Lund  
Auxiliar: Miguel Sepúlveda

**P1.-** Considere moléculas elongadas con momento angular  $I$ , y un momento dipolar  $\mu$ . La contribución de los grados de libertad rotacionales al hamiltoniano es

$$\mathcal{H}_{rot} = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) - \mu E \cos \theta$$

Donde  $E$  es la magnitud de un campo eléctrico en la componente  $Z$ , y  $\theta, \phi$  son los ángulos que describen la rotación en coordenadas esféricas.

1. Calcule la contribución de los grados de libertad a la función partición.
2. Obtenga la polarización promedio  $P = \langle \mu \cos \theta \rangle$  para cada dipolo.
3. Encuentre la polarizabilidad con campo nulo,  $\chi = \left. \frac{\partial P}{\partial E} \right|_{E=0}$
4. Calcule la energía rotacional por partícula en función de  $E$ , y comente en sus límites de alta y baja temperatura.
5. Dibuje la capacidad calórica rotacional por dipolo como función de la temperatura.

### **Pauta P1.-**

1. La función partición de una sola partícula se obtiene integrando en todo el rango de cada una de las variables. No tenemos que integrar en esféricas, ya que  $\phi$  y  $\theta$  son grados de libertad rotacionales, no espaciales. Esto significa que su volumen en el espacio de fases que ocupa una variación de estos ángulos es simplemente  $d\phi d\theta$ , ya que es un plano en vez de una esfera.

Así, la función partición para una sola partícula es

$$\begin{aligned}
Z_1^{rot} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \exp \left( - \frac{\left( \frac{1}{2I} \left( p_{\theta}^2 + \frac{p_{\phi}^2}{\sin^2 \theta} \right) - \mu E \cos \theta \right)}{k_b T} \right) d\phi d\theta dp_{\theta} dp_{\phi} \\
&= 2\pi (2\pi I k_b T)^{1/2} \int_0^{\pi} \exp(\mu E \cos \theta / k_b T) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-p_{\phi}^2 / 2I k_b T \sin^2 \theta) dp_{\phi} d\theta \\
&= 4\pi^2 I k_b T \int_0^{\pi} \exp(\mu E \cos \theta / k_b T) \\
&= \frac{8\pi^2 I (k_b T)^2}{\mu E} \sinh \left( \frac{\mu E}{k_b T} \right)
\end{aligned}$$

La contribución rotacional es entonces  $Z^{rot} = (Z_1^{rot})^N$ , y la función partición es  $Z_1 = (Z_1^{trans} Z_1^{rot})^N / N!$

2. La polarización promedio, usando el ensamble canónico, es

$$P = \mu \langle \cos \theta \rangle = \frac{Z_1^{trans}}{Z_1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \exp \left( - \frac{\left( \frac{1}{2I} \left( p_{\theta}^2 + \frac{p_{\phi}^2}{\sin^2 \theta} \right) - \mu E \cos \theta \right)}{k_b T} \right) \mu \cos \theta d\phi d\theta dp_{\theta} dp_{\phi}$$

Notemos que podemos tratar de encontrar alguna expresión dependiente de  $Z_1$  cuya derivada sea lo que está arriba. Al derivar la exponencial por  $E/k_b T$ , obtenemos la expresión de lo que se está integrando. Así:

$$\begin{aligned}
P &= \frac{Z_1^{trans}}{Z_1} k_b T \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\partial}{\partial E} \exp \left( - \frac{\left( \frac{1}{2I} \left( p_{\theta}^2 + \frac{p_{\phi}^2}{\sin^2 \theta} \right) - \mu E \cos \theta \right)}{k_b T} \right) d\phi d\theta dp_{\theta} dp_{\phi} \\
&= \frac{Z_1^{trans}}{Z_1} k_b T \frac{\partial Z_1}{\partial E} = k_b T \frac{\partial \ln Z_1}{\partial E} = - \frac{\partial F_1}{\partial E}
\end{aligned}$$

Usualmente quedan expresiones en función de  $F$  como esta. Como sea que desarrollemos esto, obtendremos

$$P = - \frac{k_b T}{E} + \mu \coth \frac{\mu E}{k_b T}$$



Figura 1: Gráfico de  $P(T) = -1 + \coth 1/T$

3. La idea es usar la expansión de  $P$  cuando  $E \ll 0$ . Usamos que  $\coth(x) = 1/x + x/3 + \mathcal{O}(x^3)$ , obtenemos  $P = \mu^2 E / 3k_b T + \mathcal{O}(E^3)$ . Así

$$\chi = \left. \frac{\partial P}{\partial E} \right|_{E=0} = \mu^2 / 3k_b T$$

4. Calculamos el promedio de la energía rotacional de cada partícula. Hacemos lo mismo que en la parte 2. Notemos que al derivar por  $1/k_b T$ , la exponencial suelta toda la expresión de la energía multiplicando, con un  $-1$  adelante.

$$\begin{aligned} \epsilon_{rot} &= - \frac{\partial \ln Z_1^{rot}}{\partial 1/k_b T} \\ &= 2k_b T - \mu E \coth \frac{\mu E}{k_b T} \end{aligned}$$

Para  $Tk_b \gg \mu E$ , donde la energía térmica domina,  $\coth x \approx 1/x$ . En este caso,  $\epsilon_{rot} = k_b T$ . Notemos que es precisamente el aporte que harían dos grados de libertad cuadráticos extra a la energía por partícula, con cada una aportando  $k_b T/2$ .

Cuando la energía de la polarización domina,  $Tk_b \ll \mu E$ , tenemos que  $\coth x \approx x/3$ , y  $\epsilon_{rot} = 2k_b T - \mu E$ . Podemos interpretar esto como tener a los dipolos alineados con el campo eléctrico, y un aporte de  $k_b T$  gracias a la relevancia de los grados de libertad de la orientación.

5. La capacidad calórica rotacional es

$$c_{rot} = \frac{\partial \epsilon_{rot}}{\partial T} = 2k_b - k_b \left( \frac{\mu E / k_b T}{\sinh \mu E / k_b T} \right)$$

Notemos que en el fondo solo depende de la proporción entre los dos tipos de energía con los que estamos tratando.

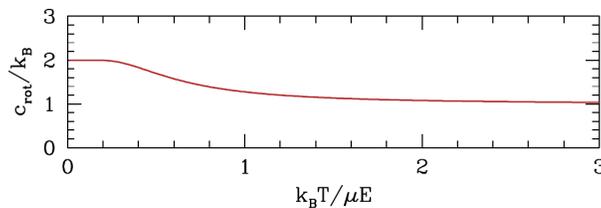


Figura 2: Gráfico de la capacidad calórica

**P2.-** Considere un polímero formado al conectar  $N$  moléculas con forma de disco en una cadena. Cada molécula puede estar alineada con su eje ancho, de largo  $2a$ , y con su eje corto, de largo  $a$ . La energía del monómero alineado con su eje corto es mayor por  $\epsilon$ . Es decir, la energía total es  $\mathcal{H} = \epsilon n$ , con  $n$  los monómeros alineados con su eje corto.

1. Calcule la función partición  $Z(T, N)$  del polímero.
2. Encuentre la probabilidad relativa de que un monómero esté alineado con su eje corto o largo.
3. Calcule el largo promedio,  $\langle L(T, N) \rangle$ .
4. Obtenga la varianza calculando  $\langle L(T, N)^2 \rangle$ .
5. ¿Que puede decir de la distribución para el largo de la cadena  $L(T, N)$ ?

$$Z_1 = 1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}$$

$$\Rightarrow Z = Z_1^N / N!$$

Otra forma es particionando sobre  $n$  para el sistema completo. Notando que las maneras de tener  $n$  partículas en el eje corto de un total de  $N$ , con todas indistinguibles, es  $\binom{N}{n}$ , valor que corresponde a la degeneración de la energía  $\epsilon n$ . Así obtenemos una suma binomial. Debemos también recordar descontar los estados equivalentes con  $N!$

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} e^{-\frac{n\epsilon}{k_b T}}$$

$$= \frac{1}{N!} \left( 1 + \exp\left\{-\frac{\epsilon}{k_b T}\right\} \right)^N$$

2.

$$p(E = 0) = \frac{1}{Z_1} = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}}$$

$$p(E = \epsilon) = \frac{1}{Z_1} = \frac{e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}}$$

3. Una manera de hacer este problema es notar que  $L = \sum_i \langle l_i \rangle = N \langle l \rangle$ , donde  $l$  es el largo promedio por partícula. El valor de  $\langle l \rangle$  es simple al particionar por largo:

$$\langle l \rangle = \sum_{l=a, 2a} p(l)l = ap(a) + 2ap(2a)$$

$$= a \frac{2 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}}$$

Otra manera de hacerlo es notando que  $\langle L(T, N) \rangle = \langle 2aN - an \rangle = 2aN - a \langle n \rangle$ . El problema se reduce a calcular el número promedio de partículas en el eje corto. Notemos que el número de partículas en el eje corto es simplemente su probabilidad por el total de partículas, obtenemos

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= p(E = \epsilon)N = \frac{N e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}} \\ \Rightarrow \langle L(T, N) \rangle &= aN \left( 2 - \frac{e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}} \right) \\ &= aN \left( \frac{2 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}} \right) \end{aligned}$$

Otra manera de hacer la pregunta es usando que

$$-k_b T \frac{\partial}{\partial \epsilon} \ln Z = \frac{1}{N!} \sum_{n=0}^N n \binom{N}{n} e^{-\frac{n\epsilon}{k_b T}} \equiv Z \langle n \rangle$$

4. Podemos desarrollar esto particionando sobre el largo

$$\begin{aligned} \langle L^2 \rangle &= \left\langle \left( \sum_i l_i \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_i l_i^2 + \sum_{i,j} l_i l_j \right\rangle \\ &= \sum_i \langle l_i^2 \rangle + \sum_{i,j, i \neq j} \langle l_i \rangle \langle l_j \rangle \end{aligned}$$

Para la segunda suma, tenemos  $N^2$  términos cruzados, y tenemos que descontar los  $N$  donde  $i = j$ . Todas las multiplicaciones son iguales a  $\langle l \rangle^2$

$$\langle L^2 \rangle = N \langle l^2 \rangle + N(N-1) \langle l \rangle^2$$

El valor de  $\langle l^2 \rangle$  es

$$\langle l^2 \rangle = a^2 p(a) + (2a)^2 p(2a) = a^2 \frac{4 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}}$$

Así

$$\langle L^2 \rangle = Na^2 \frac{4 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}} + N(N-1) \left( a \frac{2 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}} \right)^2$$

La varianza la calculamos como siempre

$$\begin{aligned} \text{Var}L &= \langle L^2 \rangle - \langle L \rangle^2 \\ &= N \langle l^2 \rangle + N(N-1) \langle l \rangle^2 - N^2 \langle l \rangle^2 = N(\langle l^2 \rangle - \langle l \rangle^2) \\ &= N \left( a^2 \frac{4 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}} - \left( a \frac{2 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}} \right)^2 \right) \\ &= Na^2 \frac{e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}}}{\left( 1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_b T}} \right)^2} \end{aligned}$$

5. Con  $N \gg 1$ , la distribución del largo se aproxima a una gaussiana con promedio  $\langle L \rangle$  y varianza  $\langle L^2 \rangle$ . Notemos que cuando  $T \rightarrow 0$ , la varianza se va a 0, lo que nos indica la relación de las fluctuaciones con la energía térmica, y el promedio a  $2Na$ , con todos los componentes alineados en la mínima energía. Para  $T \rightarrow \infty$ , la proporción entre la raíz de la varianza y  $L$  es  $1/\sqrt{N}$ , es decir, que la desviación estándar se va a 0 en el límite termodinámico. En ambos dominios tenemos el mismo resultado para la varianza, como debería ser.

**P3.-** El oxígeno molecular tiene un spin magnético neto,  $\vec{S}$ , cuantizado por  $S_z = -1, 0, 1$ . El hamiltoniano de un gas ideal con  $N$  moléculas de este tipo, con un campo magnético  $\vec{B} = B\hat{z}$  es

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \mu B S_i^z$$

Tome las coordenadas espaciales como confinadas a un volumen  $V$ . Ignore los demás grados de libertad.

1. Calcule la función partición  $Z(T, N, V, B)$ .
2. Calcule las probabilidades de que una partícula tome los valores de  $S_i^z$  0, 1, y  $-1$  a temperatura  $T$ .
3. Encuentre el momento dipolar magnético promedio  $\langle M \rangle / V$ , con  $M = \mu \sum_i^N S_i^z$ .
4. Encuentre la susceptibilidad magnética con campo nulo  $\chi = \left. \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial B} \right|_{B=0}$

**P3 Pauta.-**

1. La función partición de una sola partícula es

$$\begin{aligned}
 Z_1 &= \sum_{S^z=-1,0,1} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \exp\left(\frac{1}{k_b T} \left(\frac{p^2}{2m} - \mu B S^z\right)\right) d^3 p d^3 x \\
 &= V \sqrt{\frac{2mk_b T}{\pi}}^3 \sum_{S^z=-1,0,1} \exp\left(-\frac{\mu B S^z}{k_b T}\right) \\
 &= V \sqrt{\frac{2mk_b T}{\pi}}^3 \left(\exp\left(\frac{\mu B}{k_b T}\right) + 1 + \exp\left(-\frac{\mu B}{k_b T}\right)\right) \\
 \Rightarrow Z &= Z_1^N / N!
 \end{aligned}$$

2. Lo hacemos como siempre. Calcular el caso favorable es simplemente volver a calcular  $Z_1$  pero sin considerar los demás casos.

$$\begin{aligned}
 p(S^z = 0) &= \frac{1}{Z} \sum_{S^z=0} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \exp\left(\frac{1}{k_b T} \left(\frac{p^2}{2m} - \mu B S^z\right)\right) d^3 p d^3 x \\
 &= \frac{1}{Z} V \sqrt{\frac{2mk_b T}{\pi}}^3 \\
 &= \frac{1}{\exp\left(\frac{\mu B}{k_b T}\right) + 1 + \exp\left(-\frac{\mu B}{k_b T}\right)} \\
 p(S^z = 1) &= \frac{1}{Z} \sum_{S^z=1} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \exp\left(\frac{1}{k_b T} \left(\frac{p^2}{2m} - \mu B S^z\right)\right) d^3 p d^3 x \\
 &= \frac{1}{Z} V \sqrt{\frac{2mk_b T}{\pi}}^3 \left(\exp\left(\frac{\mu B}{k_b T}\right)\right) \\
 &= \frac{\frac{\mu B}{k_b T}}{\exp\left(\frac{\mu B}{k_b T}\right) + 1 + \exp\left(-\frac{\mu B}{k_b T}\right)} \\
 p(S^z = -1) &= \frac{1}{Z} \sum_{S^z=-1} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \exp\left(\frac{1}{k_b T} \left(\frac{p^2}{2m} - \mu B S^z\right)\right) d^3 p d^3 x \\
 &= \frac{1}{Z} V \sqrt{\frac{2mk_b T}{\pi}}^3 \left(\exp\left(\frac{-\mu B}{k_b T}\right)\right) \\
 &= \frac{\frac{-\mu B}{k_b T}}{\exp\left(\frac{\mu B}{k_b T}\right) + 1 + \exp\left(-\frac{\mu B}{k_b T}\right)}
 \end{aligned}$$

3.

$$\begin{aligned}\frac{\langle M \rangle}{V} &= \frac{\mu}{V} \sum_i^N \langle S_i^z \rangle \\ &= \frac{\mu N}{V} \frac{\exp\left(\frac{\mu B}{k_b T}\right) - \exp\left(-\frac{\mu B}{k_b T}\right)}{\exp\left(\frac{\mu B}{k_b T}\right) + 1 + \exp\left(-\frac{\mu B}{k_b T}\right)}\end{aligned}$$

4. Simplificamos a funciones hiperbólicas y derivamos:

$$\begin{aligned}\left. \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial B} \right|_{B=0} &= \mu N \left. \frac{\partial}{\partial B} \frac{2 \sinh\left(\frac{\mu B}{k_b T}\right)}{2 \cosh\left(\frac{\mu B}{k_b T}\right) + 1} \right|_{B=0} \\ &= \frac{\mu^2}{k_b T N} \left. \frac{2 \cosh\left(\frac{\mu B}{k_b T}\right) \left(2 \cosh\left(\frac{\mu B}{k_b T}\right) + 1\right) - 4 \sinh^2\left(\frac{\mu B}{k_b T}\right)}{\left(2 \cosh\left(\frac{\mu B}{k_b T}\right) + 1\right)^2} \right|_{B=0} \\ &= \frac{2 \mu^2 B}{3 k_b T}\end{aligned}$$