Teorema del virial (clásico)

Consideremos H para un sist. de partículas confinadas.

Por ejemplo:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(q) \qquad \text{con } V(q) \xrightarrow[q_i \to \pm\infty]{} \infty$$

Calculemos

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\int d^{3N}p\, d^{3N}q \; x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H}}{\int d^{3N}p\, d^{3N}q \; e^{-\beta H}}$$

x es p o q

Pero

$$\int d^{3N}p\, d^{3N}q \; x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H} = -\frac{1}{\beta} \int d^{3N}p\, d^{3N}q \; x_i \frac{\partial}{\partial x_j}\left(e^{-\beta H}\right) =$$

$$= \underbrace{-\frac{1}{\beta} \int d^{3N}p\, d^{3N}q \; \frac{\partial}{\partial x_j}\left(x_i e^{-\beta H}\right)}_{=\,0} + \frac{1}{\beta} \int \underbrace{\frac{\partial x_i}{\partial x_j}}_{=\,\delta_{ij}} e^{-\beta H} d^{3N}p\, d^{3N}q$$

pues $H \xrightarrow[p_i \to \pm\infty]{} \infty$ y $V \xrightarrow[q_i \to \pm\infty]{} \infty$

y el integrando se anula en los bordes.

$$\Rightarrow \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \delta_{ij} \cancel{\frac{\int d^{3N}p\, d^{3N}q \; e^{-\beta H}}{\int d^{3N}p\, d^{3N}q \; e^{-\beta H}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle x_i \partial_j H \rangle = kT \delta_{ij}}$$ Teo. del virial

Si $x_i = x_j = q_i$ y $V = V(q_1, \dots q_{3N})$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^{3N} \left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle = 3NkT$$

$$\Rightarrow \left\langle -\sum_{j=1}^{N} \underline{r}^{(j)} \cdot \underline{F}^{(j)} \right\rangle = 2 \underbrace{\frac{3}{2} NkT}_{\propto \langle E_{cin} \rangle}$$

Si tomamos $x_i = x_j = q_i$

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = -\langle q_i \dot{p}_i \rangle = kT$$

Para $x_i = x_j = p_i$

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \langle p_i \dot{q}_i \rangle = kT$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle p_i \dot{q}_i \rangle = -\langle q_i \dot{p}_i \rangle}$$ (Clausius)

<u>Teorema de equipartición</u>

Tomemos un hamiltoniano cuadrático en la coord. x_j

$$H = H'(q_i, p_i) + \alpha_j x_j^2$$ ← sin convención de la suma

↑ todas las coord. menos x_j.

$$\Rightarrow \langle H \rangle = \langle H' \rangle + \alpha_j \langle x_j^2 \rangle$$

$$\langle \alpha_j x_j^2 \rangle = \frac{\alpha_j \int d^{3N}p \, d^{3N}q \; x_j^2 e^{-\beta(H' + \alpha_j x_j^2)}}{\int d^{3N}p \, d^{3N}q \; e^{-\beta(H' + \alpha_j x_j^2)}} =$$

$$= \alpha_j \frac{\cancel{\int \left(\prod_{i \notin x_j} dp_i dq_j\right) e^{-\beta H'}} \int dx_j \, x_j^2 e^{-\beta \alpha_j x_j^2}}{\cancel{\int \left(\prod_{i \notin x_j} dp_i dq_j\right) e^{-\beta H'}} \int dx_j \, e^{-\beta \alpha_j x_j^2}} = \frac{\cancel{\alpha_j}}{2\beta \cancel{\alpha_j}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle \alpha_j x_j^2 \rangle = \frac{1}{2} kT}$$

Cada término cuadrático en H contribuye con $\frac{1}{2}kT$ a la energía media

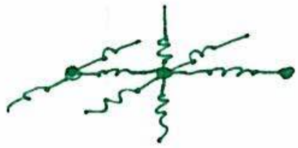
Ejemplos:

+ Gas ideal monoatómico $\quad H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \Rightarrow U = \frac{3}{2} NkT$

+ Gas de barras rígidas (moléculas diatómicas) 

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{2}\left(I_1 \omega_j^{(1)^2} + I_2 \omega_j^{(2)^2}\right) \Rightarrow U = \frac{5}{2}NkT$$

+ Sólido



$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} k q_i^2$$

en coord. de modos normales

$$\Rightarrow U = \frac{6}{2} NkT = 3NkT$$

$$\text{y} \quad c_v = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 3Nk \quad \text{indep. de } T$$

(Ley de Dulong y Petit, no válida para $T \to 0$)

Ejemplos de ensambles

Empecemos por ejemplos del ensamble canónico:

1) Paramagnetismo: Tenemos

$$H = -\sum_{i=1}^{N} \underline{\mu}_i \cdot \underline{H} = -\sum_{i=1}^{N} \mu H s_i \qquad s = \pm 1$$

mom. dipolar magnético de c/partícula

$$\Rightarrow Q = \sum_{\{s_i\}} e^{\sum_i \beta\mu H s_i} = \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2} \cdots \sum_{s_N} \prod_{i=1}^{N} e^{\beta \mu H s_i} =$$

$$= \sum_{s_1} e^{\beta\mu H s_1} \sum_{s_2} e^{\beta\mu H s_2} \cdots \sum_{s_N} e^{\beta\mu H s_N} =$$

$$= \left(\sum_{s=\pm 1} e^{\beta\mu H s}\right)^N = \left(e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}\right)^N = Q_1^N$$

(func. de partición de "1 partícula"

Notar que $\begin{cases} p_+ = \dfrac{e^{\beta\mu H}}{(e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H})} \\ p_- = \dfrac{e^{-\beta\mu H}}{(e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H})} \end{cases}$ son las prob. de hallar un spin + o un spin −.

$$\Rightarrow \quad F = -NkT \ln\left(e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}\right)$$

Pero $F = U - TS \quad \Rightarrow \quad F = F_0(T,V) - \underline{M} \cdot \underline{H}$

$$\Rightarrow \quad M = -\left.\frac{\partial F}{\partial H}\right|_T = N\mu \tanh(\beta\mu H)$$

Para $\beta\mu H \ll 1$: $\quad M \approx N\beta\mu^2 H$

y $\quad \boxed{\chi = \left.\frac{\partial M}{\partial H}\right|_T = \frac{N\mu^2}{kT}}$ Ley de Curie

2) Paramagnetismo clásico:

$$H = -\sum_{i=1}^{N} \underline{\mu}_i \cdot \underline{H} = -\mu H \sum_i \cos\theta_i$$

Nuevamente $\quad Q = Q_1^N \quad$ con

$$Q_1 = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} s\theta d\theta \, e^{\beta\mu H c\theta} = 2\pi \int_{-1}^{1} dc\theta \, e^{\beta\mu H c\theta}$$

$$= \frac{2\pi}{\beta\mu H}\left(e^{\beta\mu H} - e^{-\beta\mu H}\right)$$

Ahora puedo repetir el proceso de arriba, o calcular

$$M = N\langle \mu \cos\theta \rangle = N\mu \frac{\iint s\theta \, d\theta \, d\phi \, c\theta \, e^{\beta\mu H c\theta}}{\iint s\theta \, d\theta \, d\phi \, e^{\beta\mu H c\theta}} = \frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial H}(\ln Q_1)$$

3) Gas ideal molecular

$$H = H_{Trans} + H_{Rot} + H_{Vib} \qquad \text{(part. independientes)}$$

$$\Rightarrow \quad Q = Q_1^N \quad \text{con} \quad Q_1 = Q_T Q_R Q_V$$

y $\quad F = -NkT \ln Q_1 = -NkT\left(\ln Q_T + \ln Q_R + \ln Q_V\right) =$

$$= F_T + F_R + F_V \qquad \text{y} \quad C_V = -T \left.\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right|_V$$

La parte de traslación es igual a la del gas monoatómico.

+ <u>Rotación</u> :
$$\epsilon_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad \text{con degeneración } g_j = 2j+1$$
$$(j = 0, 1 \ldots)$$

Estos modos se excitan si $T > T_R$ con $kT_R = \frac{\hbar^2}{2I}$

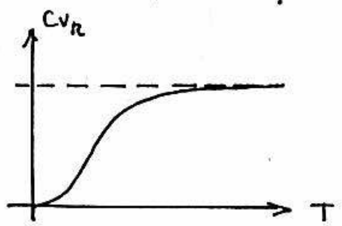
(T_R es del orden de una decena de K).

$$Q_R = \sum_j \overbrace{(2j+1)}^{g_j} e^{-\beta \hbar^2 j(j+1)/2I} \approx \int_0^\infty 2j \, e^{-\beta \hbar^2 j^2/2I} \, dj = \frac{2kIT}{\hbar^2}$$

Para $T \gg T_R$
$\Rightarrow j \gg 1$

$$\Rightarrow F_R = -NkT \ln\left(\frac{2kIT}{\hbar^2}\right) \quad \text{y} \quad C_{V_R} = Nk \quad \text{indep. de } T$$

En realidad:



Para T pequeño dominan los j chicos
$$Q_R \approx 1 + 3e^{-\beta \hbar^2/I}$$

+ <u>Vibración</u> :
$$\epsilon_n = \hbar\omega (n + 1/2)$$

con $kT_v = \hbar\omega$ ($T_v \approx 2000\,K$ para O_2).

$$Q_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^n \Rightarrow$$

$$Q_v = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$\Rightarrow F_v = -NkT \ln\left(\frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}\right) \quad \text{y} \quad C_{V_v} = Nk\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{\left(e^{\hbar\omega/kT} - 1\right)^2}$$