

Mecánica Estadística. Clase 12 - Sistemas cuánticos en el ensamble canónico y gran canónico.

Prof. Juan Mauricio Matera

28/04/2025

El ensamble canónico

Vamos ahora a intentar mostrar cómo recuperar el ensamble canónico a partir de la construcción que hicimos para el ensamble microcanónico en mecánica cuántica.

Principio de Máxima Entropía

Una forma de construir el estado que representa al ensamble canónico es considerar el estado que maximiza la entropía de von Neumann, compatible con la condición de que el valor medio de la energía tome un valor determinado. Como un estado estacionario ρ necesariamente conmuta con el Hamiltoniano, basta con determinar los autovalores de ρ como función de los autovalores de H , exactamente de la misma manera que lo haríamos con una distribución de probabilidades clásica. Como en ese caso, imponemos las restricciones sobre el valor medio de la energía $\text{Tr}\mathbf{H}\rho = \langle E \rangle$ y la normalización $\text{Tr}\rho = 1$ mediante multiplicadores indeterminados de Lagrange:

$$\frac{\partial}{\partial p_i} (S_{vn}(\rho) - \beta \text{Tr}\rho\mathbf{H} - \lambda \text{Tr}\rho) = 0$$

con $S_{vn}(\rho) = -\text{Tr} \rho \ln \rho = -\sum_i p_i \ln p_i$ la *entropía de von Neumann*. Luego,

$$-1 - \ln p_i - \beta E_i - \lambda = 0$$

y por lo tanto,

$$p_i = e^{-\beta E_i - \lambda - 1} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

Finalmente,

$$\rho = \frac{e^{-\beta\mathbf{H}}}{Z}$$

con $Z = \text{Tr}e^{-\beta\mathbf{H}}$ la *función de partición canónica*. El estado resultante tiene la forma de un *estado de Gibbs*. La entropía de von Neumann del estado resulta ser

$$S_{vn}(\rho) = \frac{1}{T} \langle \mathbf{H} \rangle + k \ln Z$$

Identificando esta cantidad con la *entropía termodinámica*, $\beta = \frac{1}{kT}$ y $U = \langle \mathbf{H} \rangle$ con la *energía termodinámica*, resulta que

$$-kT \ln Z = U - TS_{vn} = F$$

se identifica con la energía libre de Helmholtz del sistema.

De manera semejante, podemos agregar otras restricciones sobre valores medios de cantidades que conmuten con el Hamiltoniano del sistema. En particular, si consideramos un sistema que puede intercambiar partículas con su entorno,

$$\langle N \rangle = \text{Tr} \mathbf{N} \rho = N$$

Introduciendo un nuevo multiplicador de Lagrange obtenemos

$$\rho_{GC} = \frac{\exp(-\beta \mathbf{H} - \beta \mu \mathbf{N})}{\mathcal{Z}(\beta, \mu)}$$

con

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu) = \text{Tr} \exp(-\beta \mathbf{H} - \beta \mu \mathbf{N})$$

la *función de partición gran canónica*. De manera semejante a lo que ocurre con la función de partición canónica,

$$\Omega = -kT \ln \mathcal{Z}$$

resulta ser una cantidad equivalente al gran potencial termodinámico.

Tanto para la energía libre de Helmholtz como para el gran potencial termodinámico calculado con estas técnicas, encontramos que se satisfacen las relaciones entre variables termodinámica naturales y valores medios. Por ejemplo, verificamos que la derivada de la energía libre de Gibbs respecto a la temperatura resulta ser la *entropía de von Neumann*:

$$-\frac{\partial F}{\partial T} = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial T} + k \ln Z = kT \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[\frac{\mathbf{H}}{kT^2} e^{-\frac{1}{kT} \mathbf{H}} \right] + k \ln Z = \langle \mathbf{H} \rangle - k \ln Z = S_{vn}$$

De la misma manera, derivando Ω respecto a μ y T obtenemos

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z} = \langle \mathbf{N} \rangle$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial \mu} - kT \ln \mathcal{Z} = S_{vn}$$

Hipótesis de termalización de autoestados

Una manera alternativa a trabajar con un estado mezcla $\rho_{E, \Delta E}$ consiste en asumir que el estado global es *puro* $|E\rangle\langle E|$, pero que el operador densidad ρ_A asociado a cualquier *subsistema de interés* es igual al que obtendríamos de la mezcla estadística:

$$\rho_A = \text{Tr}_{\bar{A}} |E\rangle\langle E| = \text{Tr}_{\bar{A}} \rho_{E, \Delta E}$$

Para motivar por qué esto sería así, observamos que si el sistema está compuesto por un conjunto de subsistemas elementales distinguibles S_1, S_2, \dots , en ausencia de interacciones, los estados de energía definida serían de la forma

$$|E\rangle = |E_1\rangle |E_2\rangle \dots$$

con $E = E_1 + E_2 + \dots$. Sin embargo, si los espectros son semejantes, el nivel de energía E tendrá en general una enorme degeneración. Si ahora tenemos en cuenta la existencia de una interacción débil entre las partes, los autoestados del sistema serán ahora *combinaciones lineales* de los estados $|E_1 E_2 \dots\rangle$ con amplitudes parecidas, y diferentes fases. Luego, los verdaderos autoestados serán aproximadamente de la forma

$$|\psi_k\rangle = \sum_{a_1, a_2, \dots} \chi_{k, a_1, a_2, \dots} \delta_{\Delta E}(E - E_{a_1} - E_{a_2} - \dots) |a_1\rangle |a_2\rangle \dots$$

con k un índice que indica cual de los autovectores seleccionamos, $\delta_{\Delta E}(x)$ una función que se anula para $|x| > \Delta E$ y $\chi_{k, a, b, \dots}$ los coeficiente complejos de la expansión en la base producto para los autoestados $|\psi_k\rangle$ del operador de interacción \mathbf{V} , proyectado al sector de energía correspondiente:

$$\tilde{\mathbf{V}}_E = \Pi_{E, \Delta E} \mathbf{V} \Pi_{E, \Delta E}$$

de manera que

$$\tilde{\mathbf{V}}_E |\psi_k\rangle = \delta E_k |\psi_k\rangle$$

con δE_k pequeñas correcciones a la energía debidas a la interacción. Si estas correcciones son *pequeñas* frente a ΔE , podemos despreciarlas. Sin embargo, el efecto de la interacción deja una huella en los estados estacionarios del sistema.

Si \mathbf{V} conmuta con un grupo de *permutaciones* $\{\mathcal{P}_\sigma\}$ tales que cualquier par de partes quedan conectadas por algún \mathcal{P}_σ , $|\psi_k\rangle$ tiene que ser además autoestado de esa permutación, y por lo tanto, los $\chi_{k,a_1,a_2,\dots}$ solo pueden diferir entre ellos en una fase.

En tal caso,

$$|\chi_{k,abc\dots}| = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{W}(E)}}$$

con $\mathcal{W}(E) = e^{S(E)/k}$ el número de microestados compatibles con la energía E en el sistema completo.

Consideremos ahora la *bipartición* de una de las partes con el resto. Si el Hamiltoniano de la parte es no-degenerado,

$$|\psi_k\rangle = \sum_{E_1} p_{E_1}^{1/2} |E_1\rangle |E - E_1\rangle_{\bar{1}}$$

con $E_1 \equiv a_1$ el estado en 1,

$$|E'\rangle_{\bar{1}} = \sum_{a_2, \dots} p_{E_1}^{-1/2} \chi_{k, E_1, a_2, a_3, \dots} |a_2\rangle |a_3\rangle \dots$$

con la suma sobre todos los estados del sistema $\bar{1} = \{2, 3, \dots\}$ con energía $E' = E - E_1$. Este estado es la superposición de $e^{S(E-E_1)}$ estados ortogonales, por lo que para estar normalizado,

$$p_{E_1} = \frac{e^{S(E')}}{W(E)}$$

Tomando la traza parcial sobre $\bar{1}$

$$\rho_1 = \text{Tr}_{\bar{1}} |\psi_k\rangle \langle \psi_k| = \sum_{E_1} p_{E_1} \frac{e^{S(E-E_1)}}{W(E)}$$

donde usamos que dos estados de $\bar{1}$ con valores diferentes de E' son ortogonales. Finalmente, como en el caso clásico,

$$S(E - E_1) \approx S(E) - \beta E_1 = \log(W(E)) - \beta E_1$$

con lo que

$$\rho_1 \propto \sum_E e^{-\beta E} |E\rangle \langle E| = e^{-\beta \mathbf{H}}$$

Notemos en este punto que si en lugar de conservar una única parte conservásemos más de una, el estado reducido resultaría degenerado, y por lo tanto la hipótesis falla. Sin embargo, si consideramos la mezcla estadística de estados de esta forma -esto es, estados tomados del ensamble microcanónico- el estado reducido resulta ser efectivamente de la forma

$$\rho_A = \text{Tr}_{\bar{A}} \rho_{micro} = \sum_{E_A} \sum_k |E_A, k\rangle \langle E_A, k| \frac{e^{-\frac{E_A}{kT}}}{W(E)} = \frac{e^{-\frac{\mathbf{H}_A}{kT}}}{Z}$$

con $\mathbf{H}_A = \sum_{E_A} \sum_k E_A |E_A, k\rangle \langle E_A, k|$ el Hamiltoniano asociado al subsistema A y $Z = \text{Tr} e^{-\frac{\mathbf{H}_A}{kT}}$ la correspondiente función de partición. Aquí $|E_A, k\rangle$ representan un conjunto de vectores ortogonales todos con energía E_A provenientes de la proyección de la traza parcial de los estados $|\psi_k\rangle$ en cada uno de los diferentes estados con energía total E .

Ejemplos de funciones de partición

Veamos ahora algunos ejemplos de cálculo para funciones de partición en sistemas cuánticos. Notamos que si el sistema se encuentra compuesto por sistemas no interactuantes con Hamiltonianos $\mathbf{H}_1, \mathbf{H}_2, \dots$, la función de partición se factoriza como

$$Z = Z_1 Z_2 \times \dots$$

con $Z_i = \text{Tr} \exp\left(-\frac{\mathbf{H}_i}{kT}\right)$ por lo que, como en el caso clásico, el problema se reduce a calcular la función de partición para una partícula.

Partícula en una caja

Como vimos al analizar el caso microcanónico, los niveles de energía para una partícula de masa m confinada en una caja cúbica de lado L tienen la forma

$$E_{\vec{n}} = \frac{\pi^2 \hbar^2 |\vec{n}|^2}{2mL^2}$$

con \vec{n} un vector de números enteros positivos. La función de partición se puede factorizar y expresarse como

$$Z = \left(\sum_n \exp(-\beta E_0)^n \right)^3$$

con $E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$. La suma consiste en términos positivos que decaen rápidamente para $n > 1/\sqrt{\beta E_0}$ por lo que a temperaturas bajas es posible evaluar la suma numéricamente. Por otro lado, para $\beta E_0 \ll 1$, podemos acotar la suma por la integral gaussiana

$$Z < \frac{1}{2} \int e^{-\beta E_0 n^2} dn = \sqrt{\frac{\pi}{4\beta E_0}} = \sqrt{L/\lambda(T)}$$

con

$$\lambda(T) = 2\pi\hbar/\sqrt{2mkT}$$

la *longitud de onda térmica* asociada al sistema. Esta aproximación es equivalente a la función de partición correspondiente al sistema clásico, con la elección $h = 2\pi\hbar$.

A muy bajas temperaturas alcanza con considerar los primeros dos términos de la suma, por lo que Z se comporta como un sistema de dos niveles. Combinando ambos resultados, la suma queda bien aproximada por

$$\sum_n \exp(-\beta E_0)^n \approx \tilde{Z} = \max\left(\sqrt{\frac{\pi}{4\beta E_0}} - 1/2, e^{-\beta E_0}(1 + e^{-3\beta E_0})\right)$$

Esta aproximación introduce un error menor a 10^{-4} , que es máxima cuando $\beta E_0 = 1$. De esta manera, con una excelente aproximación, el calor específico se comporta como en un gas clásico para temperaturas superiores a $T = \frac{1}{2mk} \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2$ mientras que a temperaturas más bajas, el comportamiento es semejante al del sistema de dos niveles que estudiamos antes.

Rotador rígido

De manera semejante, podemos tratar el caso de un rotador rígido en el régimen cuántico. En este caso, el Hamiltoniano tiene la forma

$$\mathbf{H}_{rot} = \frac{\mathbf{L}^2}{2I}$$

con $\vec{\mathbf{L}} = \vec{x} \times \vec{p}$ el vector momento angular. Sus componentes satisfacen las relaciones de conmutación

$$[\mathbf{L}_i, \mathbf{L}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \mathbf{L}_k$$

con ε_{ijk} el *símbolo de Levi-Civita*. Por otro lado, $[\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_i] = 0$, por lo que es posible encontrar una base de autoestados comunes para \mathbf{L}^2 -y por lo tanto, para el Hamiltoniano- y una componente de $\vec{\mathbf{L}}$, pero no para todas a la vez, ya que no conmutan entre ellas.

Para calcular la función de partición, necesitamos encontrar el espectro de \mathbf{L}^2 y el de las componentes $\vec{\mathbf{L}}_i$, que pueden deducirse del álgebra, como veremos a continuación.

El álgebra de momento angular

Elijamos una dirección en el espacio como eje z . La componente \mathbf{L}_z del vector \mathbf{L} satisface las relaciones de conmutación

$$[\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_\pm] = \pm \hbar \mathbf{L}_\pm$$

con $\mathbf{L}_\pm = \mathbf{L}_x \pm i\mathbf{L}_y$ operadores de *subida* y *bajada*. Estas relaciones de conmutación implican que si $|l_z\rangle$ es un autovector de \mathbf{L}_z con autovalor l_z ,

$$\mathbf{L}_z \mathbf{L}_\pm |l_z\rangle = \mathbf{L}_\pm \mathbf{L}_z |l_z\rangle + [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_\pm] |l_z\rangle = (l_z \pm \hbar) \mathbf{L}_\pm |l_z\rangle$$

con lo que o bien $\mathbf{L}_\pm |l_z\rangle$ son otros autovectores con autovalores $l_z \pm \hbar$, o bien $l_z \pm \hbar = 0$. De esta manera, el espectro de \mathbf{L}_z consiste de múltiplos enteros de \hbar , dentro de un cierto intervalo $l_z = m\hbar$ con $|m| \leq l$. Esto implica que si l es *finito*, $2l$ tiene que ser un número entero.

En términos de \mathbf{L}_z y \mathbf{L}_\pm , \mathbf{L}^2 se expresa como

$$\mathbf{L}^2 = \mathbf{L}_z^2 + \mathbf{L}_- \mathbf{L}_+ + \mathbf{L}_z$$

que conmuta con \mathbf{L}_z . Como \mathbf{L}_x y \mathbf{L}_y conmutan con \mathbf{L}^2 , también lo hacen \mathbf{L}_\pm , y por lo tanto, \mathbf{L}^2 toma el mismo valor para todos los estados generados $|l_z = m\hbar\rangle \propto \mathbf{L}_+^{m+l} |l_z = l\rangle$:

$$\mathbf{L}^2 |l_z = m\hbar\rangle = \mathcal{N}_m \mathbf{L}_+^{m+l} |l_z = -l\hbar\rangle = \mathcal{N}_m \mathbf{L}_+^{m+l} \mathbf{L}^2 |l_z = -l\hbar\rangle = \lambda \mathcal{N}_m \mathbf{L}_+^{m+l} |l_z = -l\hbar\rangle = \lambda |l_z = m\hbar\rangle$$

con \mathcal{N}_m una constante de normalización y λ el autovalor de \mathbf{L}^2 sobre el autoestado con l_z máximo $|l_z = l\rangle$. Aplicando \mathbf{L}^2 a este autoestado encontramos

$$\mathbf{L}^2 |l_z = l\hbar\rangle = l(l+1)\hbar^2 |l_z = l\hbar\rangle$$

lo que implica que si $\mathbf{L}^2 |\psi\rangle = l(l+1)\hbar^2 |\psi\rangle$, $|\psi\rangle$ es una combinación lineal de $2l+1$ autovectores de \mathbf{L}_z con autovalores $l_z = m\hbar$, $|m| \leq l$.

Estos resultados valen para cualquier conjunto de operadores que satisfagan las relaciones de conmutación. En particular, si $\vec{\mathbf{L}} = \vec{\mathbf{x}} \times \vec{\mathbf{p}}$, encontramos que el espectro de \mathbf{L}^2 contiene una única copia de cada sector con l entero, y ninguna con l semi-entero. Podemos ver esto buscando las autofunciones del operador en la base de coordenadas

$$\mathbf{L}^2 = \mathbf{x}^2 \mathbf{p}^2 - (\vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{x}})(\vec{\mathbf{x}} \cdot \vec{\mathbf{p}})$$

que en coordenadas esféricas se expresa como

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} - \hbar^2 \frac{1}{\sin(\theta)^2} \frac{\partial}{\partial \phi^2}$$

cuyas autofunciones son los llamados *armónicos esféricos* $Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos(\theta)) e^{im\varphi}$ con $P_l^m(x)$ los *polinomios asociados de Legendre*¹.

Evaluación de la función de partición

De lo anterior encontramos que el espectro de \mathbf{L}^2 consiste de los valores $\hbar l(l+1)$, con l enteros no negativos, cada uno con una degeneración $g_l = 2l+1$. Luego,

$$Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2IkT} l(l+1)}$$

que se parece mucho a la función de partición de la partícula en una caja (1D) vía el remplazo $mL^2 \rightarrow I$. La diferencia está en el término extra con $l=0$, y en el factor $e^{l \frac{\hbar^2}{2IkT}} (2l-1)$ que afecta a todos los términos. Podemos

¹Una manera alternativa de llegar a la misma conclusión es notar que las funciones de onda en la representación de coordenadas deben ser funciones analíticas, y que estas pueden ser expandidas como suma de polinomios homogéneos de grado l . Pero estos polinomios son espacios propios del operador \mathbf{L}^2 con autovalor $\hbar^2 l(l+1)$

calcular la suma siguiendo la misma estrategia que antes. Para $\tilde{\beta} = \frac{\hbar^2}{2IkT} \ll 1$, podemos estimar la suma por la integral

$$Z_{rot} \approx \int_0^\infty (2l+1)e^{-\frac{\hbar^2}{2IkT}l(l+1)} dl$$

que puede calcularse en forma exacta vía el cambio de variables $l = \frac{u-1}{2}$, de manera que

$$Z_{rot} \approx \int_0^\infty 2ue^{-\tilde{\beta}\frac{u^2-1}{4}} du = \frac{1}{\tilde{\beta}}$$

resulta una integral gaussiana. Reemplazando $\tilde{\beta}$ por su valor, vemos que este resultado coincide exactamente con el resultado para el rotador *clásico*

$$Z_{clásica} = \frac{2IkT}{\hbar^2}$$

donde $\frac{\hbar}{2\pi} \rightarrow \hbar$. Para temperaturas bajas ($\tilde{\beta} < 1$), podemos aproximar la suma infinita por sus primeros dos términos y obtenemos

$$Z_{rot} \approx 1 + 3e^{-2\tilde{\beta}}$$

Combinando ambos resultados, podemos aproximar Z_{rot} para todo valor positivo de $\tilde{\beta}$ como

$$Z_{rot} \approx Z_{aprox} \max\left(1 + 3e^{-2\tilde{\beta}}, \frac{2IkT}{\hbar^2} + \frac{1}{3}\right)$$

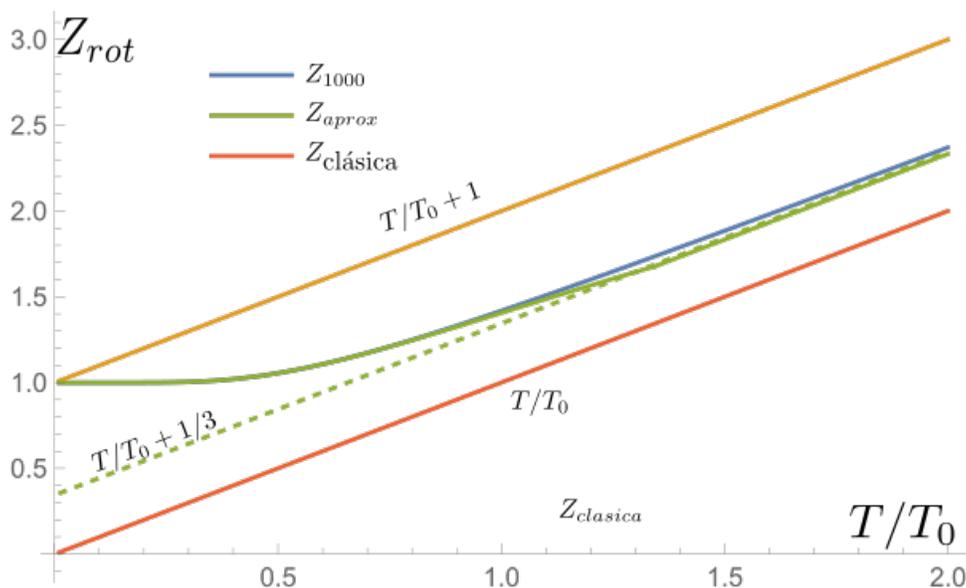


Figure 1: Comparación de las diferentes aproximaciones para Z_{rot} . $T_0 = \frac{\hbar^2}{2Ik}$ representa la escala de temperaturas en la que es posible despreciar los términos con $l > 1$. Z_{1000} representa la aproximación de Z_{rot} por sus primeros 1000 términos.

Oscilador armónico

Otro sistema que ya estudiamos previamente en el ensamble microcanónico es el oscilador armónico cuántico. Recordemos que el espectro de un oscilador unidimensional venía dado por

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

En este caso, la función de partición puede evaluarse explícitamente, ya que se reduce a la serie geométrica

$$Z_{osc} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega})^n = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega / 2}} = \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega / 2)}$$

A altas temperaturas ($\hbar \omega \beta = \frac{\hbar \omega}{kT} \ll 1$), el seno hiperbólico puede aproximarse por su argumento y

$$Z_{osc} = \frac{\hbar \omega}{kT}$$

como en el caso del oscilador clásico. En el límite opuesto, basta con considerar los primeros dos términos de la serie, con lo que

$$Z_{osc} \approx e^{-\beta \hbar \omega} 2 \cosh(\beta \hbar \omega)$$

La energía libre para un modo de oscilador se expresa entonces como

$$F = kT \ln\left(2 \sinh\left(\frac{\hbar \omega}{2kT}\right)\right)$$

Derivando una vez respecto a T obtenemos la entropía

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\hbar \omega}{2kT} \coth\left(\frac{\hbar \omega}{T}\right) - \frac{F}{T}$$

Identificamos entonces

$$U = TS + F = \frac{\hbar \omega}{2} \coth\left(\frac{\hbar \omega}{2kT}\right) = \frac{\hbar \omega}{2} \frac{1 + e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

Esta expresión coincide con el valor medio de la energía:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \hbar \omega (n + 1/2) e^{-\beta \hbar \omega (n + 1/2)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

Por otro lado, derivando la entropía respecto a T , obtenemos el calor específico

$$T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\hbar^2 \omega^2}{kT^2 4 \sinh^2(\beta \hbar \omega / 2)} = k \left(\frac{\hbar \omega Z}{kT}\right)^2$$

donde usamos que $\coth'(x) = \sinh(x)^{-2}$. A altas temperaturas, el factor elevado al cuadrado tiende a 1, y se recupera el comportamiento del oscilador clásico, compatible con el principio de equipartición. Para temperaturas por debajo de la *temperatura de activación* $T_0 = \frac{\hbar \omega}{k}$, el calor específico se suprime exponencialmente con un factor $\frac{T_0^2 e^{-T_0/T}}{T^2}$

Modelo para la molécula diatómica

Como vimos para el caso clásico, podemos esperar que en un gas formado por partículas sin estructura, el calor específico a presión constante tenga un valor de $c_p = \frac{5}{2}R = 20.7863 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$. Este resultado se observa rigurosamente para gases nobles como el He o el Xe , para temperaturas de hasta 6000K. Por otro lado, en gases formados por moléculas diatómicas como el N_2 o el O_2 , se observa que el calor específico crece en *escalones*. Para el O_2 por ejemplo, a 100K c_p toma un valor de alrededor de $29.15 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \approx 7/2R$, pero cerca de los 200K comienza a crecer, hasta alcanzar un $c_p \approx 44.38 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \approx 10R$ a 4000K. Como el oxígeno hierve a temperaturas del orden de 90K a presión atmosférica, y comienza a disociarse por encima de los 4000K, podemos considerar que en todo este rango la molécula se comporta aproximadamente como compuesta de dos partículas puntuales, vinculadas por una interacción elástica, que puede rotar sobre cualquier eje de simetría perpendicular al eje que une a las partículas.

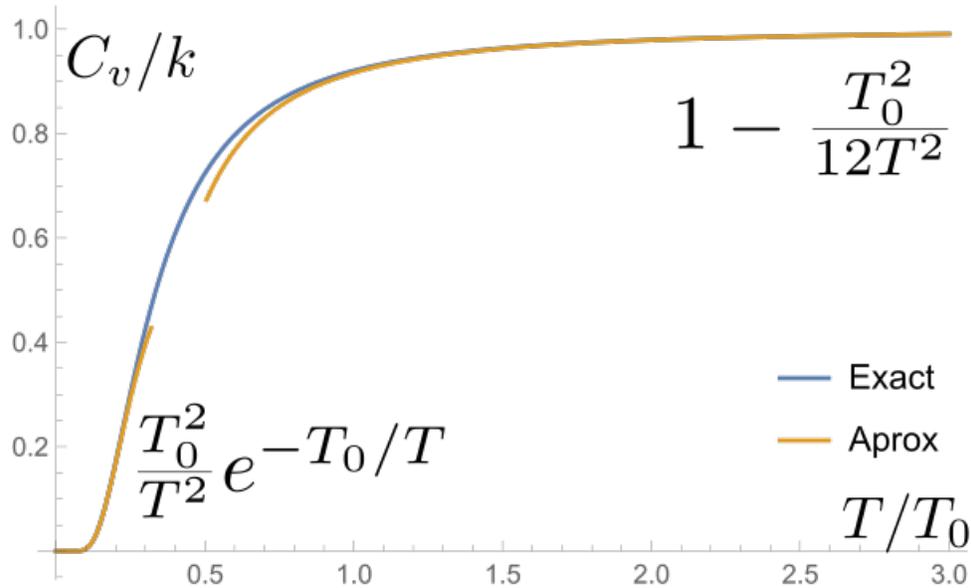


Figure 2: Calor específico para un oscilador

La masa de cada átomo de oxígeno por separado es de $m = 16\text{uma} \approx 2 \times 10^{-20}\text{kg}$, y están separados por una distancia de alrededor de $a = 1.46 \times 10^{-10}\text{m}$, de manera que su momento de inercia es del orden de

$$I = ma^2/2 \approx 2.13 \times 10^{-40}\text{kgm}^2$$

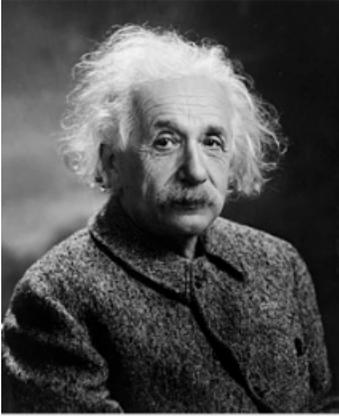
La temperatura de activación para la contribución rotacional resulta entonces

$$T = \frac{\hbar^2}{2Ik} \approx 1.87 \times 10^{-6}\text{K}$$

lo que a partir del principio de equipartición, explica el valor de $c_p \approx 7/2R$ a bajas temperaturas. El valor de $9/2R \approx 37.4 \frac{\text{Joule}}{\text{molK}}$ se alcanza para alrededor de los 1800K, con lo que podemos estimar la frecuencia asociada al oscilador en $\frac{\omega}{2\pi} \approx k1800\text{K}/\hbar \approx 38 \times 10^{12}\text{Hz}$. Estas frecuencias corresponden a longitudes de onda del orden de $2\pi c/\omega \approx 7.87\mu\text{m}$, esto es, a radiación en la región infrarroja del espectro electromagnético. A temperaturas más altas, los efectos de las anarmonicidades y la eventual disociación explican la contribución extra al calor específico.

Resultados similares se obtienen para el nitrógeno y otras moléculas diatómicas como el hidrógeno. Moléculas politómicas como el Dioxido de Carbono CO_2 el agua H_2O o el metano CH_4 poseen calores específicos mayores, debido al mayor número de grados de libertad.

Modelo del sólido de Einstein



Albert Einstein

1879-1955

A partir del resultado para un oscilador cuántico, y el análisis que hicimos antes para un sistema de átomos en una red periódica, siguiendo a Einstein, es posible construir un modelo elemental de sólido. El modelo no da cuenta de muchas características importantes, como sus propiedades elásticas, o las contribuciones debidas a los electrones de conducción, pero sí reproduce razonablemente el comportamiento del calor específico a altas y bajas temperaturas.

La idea del modelo es que cada átomo en la red cristalina de un sólido interactúa con el potencial promedio de todos los átomos vecinos, con un comportamiento armónico tridimensional. A altas temperaturas, podemos aplicar directamente el principio de equipartición para estimar el calor específico molar en un valor de $3R$. A bajas temperaturas, este calor específico está modulado por el factor $\left(\frac{T_0}{T} e^{-T/T_0}\right)^2$ que encontramos para un oscilador individual, que se anula exponencialmente, y en forma universal, en el límite $T \rightarrow 0^2$. En los sólidos reales, se observa que efectivamente el calor específico se anula a bajas temperaturas y en forma universal, pero con no en forma exponencial, sino como una ley de potencias.

²Para el caso de un sólido, la temperatura de activación se suele denominar *temperatura de Einstein*, y es el único parámetro libre del modelo.