

Trabajo práctico N° 4b

Oscilador Armónico - Teorema de Equipartición de la Energía - 29/04/19

Avanzamos ahora sobre el oscilador armónico como otro ejemplo práctico que puede tratarse con facilidad tanto en el ensemble canónico como en el microcanónico, y en el caso cuántico y clásico. Nos servirá también para introducir un tipo de integral que aparecerá en forma repetida en la práctica, y un teorema muy importante.

Problema 1.

a) [Integral Gaussiana]. Será más fácil recordar el valor de la integral gaussiana ($I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\pi/a}$) en las aplicaciones que siguen si la resolvemos explícitamente ahora. Se trata de uno de esos problemas que se hace más sencillo haciéndolo inicialmente más complicado: comience calculando $(I_1)^2$ (no olvide usar las coordenadas polares).

b) [Función Γ]. Definimos a la función gama como $\Gamma(n+1) \equiv n! = \int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx$, $n > -1$. Muestre que: i. $\Gamma(1) = 1$; ii. $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$; iii. calcule $\Gamma(3/2)$ usando que $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = -dI_1/da$ y con ello muestre que $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$.

Problema 2. [Teorema de equipartición de la energía]. Sea un sistema clásico para el que preciso $6N$ coordenadas e impulsos generalizados para describir a uno cualquiera de sus microestados. El hamiltoniano de este sistema tiene la particularidad de que puede escribirse como una suma de M términos, cuadráticos en algunas de estas coordenadas o impulsos. Notamos a estas/os por el conjunto $\{x_1, x_2, \dots, x_M\}$, siendo el conjunto $\{y_j\}$ su complemento (que suponemos pertenece a un conjunto acotado en el espacio de las fases). Entonces,

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^M h_i = \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} a_i x_i^2,$$

donde a_i son constantes positivas (serán la inversa de la masa o del momento de inercia si x_i es un impulso, o a la constante de restitución si se trata de una posición).

- Encontrar la función de partición canónica $\mathcal{Z}_C(\beta, N)$ para este sistema. Evaluar la energía media $\langle H \rangle$, y con ello encontrar el teorema de equipartición de la energía.
- Para obtener este resultado ¿es necesario que las partículas sean idénticas? ¿Cambiaría en algo si las constantes a_i fueran en realidad funciones $a_i(\{y_j\})$? ¿Deben contarse estas variables suplementarias y_j al aplicar el teorema?
- Mostrar que las fluctuaciones en la energía serán despreciables para un sistema macroscópico. Con ello, los resultados encontrados deberán ser válidos también en el ensamble microcanónico.
- Encontrar la entropía y el calor específico del sistema ¿vale el teorema a bajas temperaturas?

Un sistema de osciladores armónicos distinguibles. Además de ser un ejemplo simple, éste constituye el primer modelo que estudiaremos para describir los grados de libertad vibracionales de un cristal. Cuando calentamos un sólido aislante, ¿a dónde se guarda la energía que le transferimos? Einstein supuso (1907) que cada uno de los N átomos del cristal, de masa m , estaba ligado a su posición de equilibrio por un potencial armónico, de modo que cada átomo podía vibrar con la *misma* frecuencia ω en tres

direcciones perpendiculares. La energía tiene entonces una parte elástica y otra cinética. El hamiltoniano asociado a este modelo puede escribirse

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} m \omega^2 \hat{\mathbf{r}}_i^2 + \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}_i^2 \right).$$

Problema 3.

- a) Calcule la función partición del oscilador armónico en el ensamble canónico $\mathcal{Z}_C(\beta, N)$ en la aproximación clásica.
- b) A partir de $\mathcal{Z}_C(\beta, N)$ calcule la energía media, la entropía y el calor específico.
- c) Establecer una condición sobre la temperatura para la validez de la aproximación clásica.

Problema 4. Resolveremos ahora el oscilador armónico cuántico en el ensamble microcanónico. Los autoestados del sistema pueden escribirse como $|n_1, n_2, \dots, n_{3N}\rangle$, con n_j el número cuántico asociado al oscilador *unidimensional* j-ésimo.

- a) Muestre que sus autovalores asociados son $E(n_1, \dots, n_{3N}) = \frac{3}{2} N \hbar \omega + R \hbar \omega$, en donde $R(E, N)$ debe ser un entero. La degeneración de la energía $W(E, N)$ es simplemente el número de formas distintas de escribir R como suma de $3N$ enteros n_i .
- b) Calcule la entropía $S(E)$. Para ello usar el argumento de Ehrenfest, el cual establece que la degeneración de la energía es equivalente a determinar el número de formas distintas de poner R bolitas *indistinguibles* en $3N$ cajas indistinguibles (pudiendo entrar más de una bolita por caja). *Ayuda:* Note que el número de configuraciones puede obtenerse considerando la mezcla de R bolitas (denotadas por \bullet) dispuestas en fila con $3N - 1$ paredes internas de correspondientes a las $3N$ “cajas” (denotadas por $|$). Por ejemplo, para $N = 2$ partículas (6 osciladores unidimensionales) y una energía correspondiente a $R = 5$, el autoestado $|1, 0, 2, 1, 0, 1\rangle$ puede representarse así: $\bullet || \bullet \bullet | \bullet || \bullet$.
- c) Calcule la energía media del sistema y el calor específico como función de la temperatura. ¿Cuál es la temperatura característica del modelo? ¿Cómo es su comportamiento a temperaturas bajas y a altas respecto de la temperatura característica? Grafique estas cantidades y compare con otros resultados obtenidos en esta práctica y la anterior.¹

Problema 5. En la teoría vimos que en el ensamble canónico la función de partición canónica es:

$$\mathcal{Z}_C = \left(\frac{1}{2 \sinh[1/2\beta\hbar\omega]} \right)^{3N}$$

- a) Verifique que la energía media coincide con la obtenida en el ensamble microcanónico en el ejercicio anterior

¹Notar que la energía por oscilador puede escribirse como $\frac{E}{3N} = \frac{1}{2} \hbar \omega + \langle n \rangle \hbar \omega$, donde la cantidad $\langle n \rangle$ es el número de excitaciones que tiene en promedio un dado oscilador que se puede escribir como

$$\langle n \rangle \equiv \frac{1}{\exp[\frac{\hbar\omega}{k_B T}] - 1}$$

También la entropía puede expresarse en términos de $\langle n \rangle$.

- b) Cuántos osciladores se encontrarán, a la temperatura T , en el estado excitado correspondiente al número cuántico m ? Observe qué sucede con ese número conforme crece m .
- c) **Opcional-Fluctuaciones térmicas y cuánticas*. Del curso de mecánica cuántica sabemos que el ancho típico de la función de onda de un oscilador armónico en el estado n (el tamaño de las fluctuaciones de la posición en torno al valor medio) se corresponde con la desviación media cuadrática $(\Delta X)^2 \equiv (\langle n | (\hat{X} - \langle n | \hat{X} | n \rangle)^2 | n \rangle) = ((n + 1/2) \frac{\hbar}{m\omega})$. Para un sistema a temperatura T la misma expresión seguirá siendo válida reemplazando a n por $\langle n(T) \rangle$ (Como siempre $\langle \dots \rangle$ nota el promedio estadístico, realizado con el operador \hat{D}). Cuando la distancia característica $(\langle (\Delta X)^2 \rangle)^{\frac{1}{2}}$ es del orden de la separación entre los átomos del cristal, el cristal se funde. Analizar cualitativamente cómo se comporta $\langle (\Delta X)^2 \rangle$ con T . Entender en base a la expresión para $(\Delta X)^2$, por qué el He es el único elemento de la tabla periódica que permanece líquido aún a $T = 0$.

Problemas para ser resueltos con ayuda de una computadora. Podemos instruir a una computadora para que resuelva las ecuaciones de movimiento de un sistema de partículas interactuantes, discretizando el tiempo en forma conveniente. Para un sistema clásico debemos tratar con las ecuaciones de Newton. El problema que veremos a continuación ² es un ejemplo de esta técnica, llamada *Dinámica Molecular*. Se trata de N partículas interactuando de a pares con un potencial de *Lennard-Jones*; las unidades fueron elegidas de tal modo que los parámetros de este potencial son $\sigma = 1$, $\epsilon = 1$, la masa de las partículas es $m = 1$; $k_B = 1$ y notamos la densidad con ρ . Con esos valores, la energía potencial mínima del potencial Lennard Jones es $v_{min} = -1$. La temperatura *se define* a través de la energía cinética media por molécula $\langle K \rangle$: $T \equiv \frac{2}{3k_B} \langle K \rangle$. Con relativa facilidad, en una simulación podemos iniciar al sistema en una configuración que nosotros elegimos, y medir cómo relaja el sistema hacia el equilibrio. Como un ejemplo práctico de lo visto en esta guía, estudiaremos al sistema a temperaturas lo suficientemente bajas como para que las moléculas hayan cristalizado (es decir, la posición media de las partículas conforma una red regular de tres dimensiones). Si la energía del sistema no es la mínima (recordemos que este es un sistema clásico, por lo que a temperatura 0 no hay energía cinética alguna), la posición instantánea de cada partícula oscilará en torno a esta posición media, y con ella su velocidad, energía cinética y potencial.

Problema 6. Relajación y equipartición. Las condiciones fueron definidas de manera que el sistema está aislado térmicamente (ensamble microcanónico), con $N = 1372$, $\rho = 1024$. Elegimos la condición inicial (es decir, el microestado al tiempo en el que comenzamos la simulación $t = 0$) de una manera muy peculiar: todas las partículas se encuentran en su posición de equilibrio. Además, todas tienen exactamente el mismo módulo de velocidad $v_i(t = 0) = v_0$. Tomamos v_0 de tal manera que $T_0 \equiv T(t = 0) \equiv \frac{2}{3k_B} K_i = 0,4$; sin embargo, las direcciones de \mathbf{v}_i son elegidas aleatoriamente. El programa a utilizar es el “*dinmol**” (el asterisco se refiere a que hay tres nombres distintos para el programa, dependiendo de si utilizara una versión compilada en Windows o Linux). Los archivos de entrada —que deben incluirse en el mismo directorio en que largamos el programa— son tres: “*tramos*”, “*dat*”, y “*datos.estructura*”. Para correr el programa, desde una terminal Linux o DOS ejecutar la sentencia *dinmol* <dat >out*; con estos parámetros una corrida demora del orden de cinco minutos (el tiempo exacto depende de qué máquina utilice). Encontrará los resultados de la simulación relevantes en el archivo “*magn_inst.out*”. *Breve diccionario*: en el archivo “*magn_inst.out*”, TEMP se corresponde a la temperatura. ENE es la energía total, UTOT a la energía potencial, y XKIN a la energía cinética; en todos los casos, estos son valores *por partícula*.

²gentileza de G. Fabricius y la cátedra de *Simulaciones Computacionales en Física del Sólido*

- a) ¿Cuántas unidades de tiempo le lleva al sistema llegar a una situación de equilibrio?
- b) Grafique la energía total instantánea, la energía cinética, la energía potencial (por partícula en todos los casos), y la temperatura como función del tiempo. Explique el comportamiento de estas curvas.
- c) Modificando el archivo “dat” podrá cambiar la velocidad inicial de las partículas. En la sexta fila, la tercera cantidad contando desde la izquierda (en el archivo original debe leerse “0.4”), se corresponde a T_0 calculada, como dijimos, a partir de esa velocidad inicial. Haga corridas con $T_0 = 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6; 3,2$. Para cada corrida, tome el valor medio de la energía potencial (contando solamente a partir de tiempos en los que el sistema ha equilibrado), $\langle E_p \rangle$, y de la energía cinética por partícula, $\langle K \rangle$. Grafique $\langle E_p \rangle$ vs. T , y en base al gráfico extrapole el valor de $E_{P_{min}}$ cuando $T \rightarrow 0$ (el valor de la energía potencial de una partícula en el mínimo del potencial de Lennard Jones). Grafique luego $\langle E_p - E_{P_{min}} \rangle$ vs. $\langle K \rangle$, y compare con lo que espera si se cumple el teorema de equipartición. *Ayuda: tenga la precaución de cambiar los nombres a los archivos de salida luego de una corrida, o de largar cada corrida en un directorio distinto. De lo contrario los viejos archivos de salida serán re-escritos por las nuevas corridas.*