

# CONJUNTO CANÓNICO

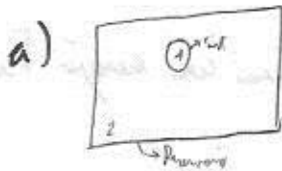
## INTRODUCCIÓN

- En el conjunto microeconómico:
  - Estamos despreciando la interacción con el exterior, que sigue la ley.
  - Los cálculos son muy difíciles a medida que la cosa se complica un poco.
- Consideraremos un número de copias extraordinariamente grande de nuestro sistema, que utilizaremos como reservorio.
- Hay dos posibles tratamientos:
  - a) Sistema + reservorio forman un conjunto microeconómico (método del objeto canónico)
  - b) Sistema + reservorio forman un conjunto típico de muchos sistemas. Estudiamos la distribución estadística de la energía (método de distribución grand-canónica)

ambos son equivalentes

## FUNCION DE PARTICION

- Veremos que esta función tiene toda la información del sistema (igual que el volumen en el microeconómico).



$$E = E_{1(n)} + E_{2(n)} + E_{int} \quad (E_{2(n)} \gg E_{1(n)})$$

Toda la energía contiene  
Dada, un tria legible en n  
del sistema!

Consideramos al sistema como ideal  $\Rightarrow E_{int} = 0$

Las características de nuestro sistema se verán dadas por el  $n$ -do coeficiente del sistema, que dan la misma información que el  $n$ -do coeficiente del reservorio

$$\Omega(E_{2(n)}) = \Omega(E_2 - E_{1(n)})$$

$\hookrightarrow E_{1(n)} \ll E_2 \Rightarrow$  Dicho desarrollo es válido

$$\ln \Omega(E_{2n}) \approx \ln \Omega(E_1) - \left. \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E_{1n}} \right|_{E_{2n}=E_1} E_{1n} + \dots$$

Como estamos en un microcanónico,  $S = k \ln \Omega$

$$\Downarrow$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{k} \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right) = \frac{1}{kT}$$

Así,  $\Omega(E_{2n}) = \text{cte.} \cdot e^{-\frac{E_{1n}}{kT}}$

De ahora adelante, simplificar,  $E_{1n} \equiv E_n$

Como  $\mathcal{P} \propto \Omega \Rightarrow \mathcal{P}_n \propto e^{-\frac{E_n}{kT}}$

Así, normalizado  $\mathcal{P}_n$ :

$$\mathcal{P}_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_s e^{-\frac{E_s}{kT}}}$$

(se suele poner  $\beta \equiv \frac{1}{kT}$ )

De ahora adelante denotaremos  $Q(\beta) = \sum_s e^{-\frac{E_s}{kT}}$ , función de partición canónica

(conocer de  $\Omega$ ,  $Q$  representa, de algún modo, un valor)  
 La función de partición es el valor, el número de estados, de sistema + reservorio (a el mismo estado)

h) Tenemos conjunto  $N$  de sistemas, con  $N$  muy grande

La energía de cada sistema va fluctuando, y habrá  $n_i$  sistemas con energía  $E_i$ , a igual.

Hay, así, dos ligaduras:

$$\sum_n n_n = N$$

energía total

$$\sum_n n_n E_n = U N$$

El número de distribuciones posibles, es, con estas ligaduras,

$$W(n_n) = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! \dots} = \frac{N!}{\prod_n n_n!} \rightarrow \text{Cuentas las distribuciones de los niveles de energía}$$

El valor más probable de la distribución es aquel que maximiza  $W(n_n)$ :

$$\delta W(\tilde{n}_n) = 0 \quad \text{valor más probable}$$

Como  $W$  es altísimo, trabajamos con  $\ln W$ :

$$\delta \ln W(\tilde{n}_n) = 0$$

Tomando  $\ln n! = n \ln n - n$ :

$$\delta \ln W(\tilde{n}_n) = \sum (1 + \ln \tilde{n}_n) \delta \tilde{n}_n = 0$$

Aplicamos el método de los multiplicadores de Lagrange:

$$\sum \delta \tilde{n}_i = 0$$

$$\sum E_n \delta \tilde{n}_n = 0$$

$$\left( \sum (1 + \ln \tilde{n}_n) \delta \tilde{n}_n \right) - \alpha \left( \sum \delta \tilde{n}_i \right) - \beta \left( \sum E_n \delta \tilde{n}_n \right) = 0$$

Así:

$$\ln \tilde{n}_n = \alpha - \beta E_n$$

$$\tilde{n}_n = \text{cte.} \cdot e^{-\beta E_n}$$

Los ctes se determinan con las ligaduras:

$$\tilde{U} = \frac{\sum E_n e^{-\beta E_n}}{\sum e^{-\beta E_n}}$$

igual que en el método a) en  $\tilde{n} = \langle n \rangle$

la función de partición!!!

Analizar la relación entre  $\tilde{m}_n$  y  $\langle n \rangle$ . Valiéndose que demuestran las igualdades entre:

$$P_n = \frac{\langle n^n \rangle}{N}$$

$$P'_n = \frac{\tilde{m}_n}{N}$$

para demostrar esto se utiliza el método de partec de silla. (En el capítulo 10.1 de Huang y en el 10.2 del Pathria)

Todo este razonamiento se puede hacer también para una sola partícula. Examen en la notación:

$z$ : una partícula

$Z$ : muchas partículas

para sistemas ideales,  $Z = z^N$

Notar que en  $Q$  no hemos considerado los sistemas continuos, donde varían o tienen indistinguibilidad.

Aquí, en realidad hay que usar  $Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\Omega} e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})} d\vec{q} d\vec{p}$

Mucha  
utilidad de saber  
(el  $h^3$  = volumen)

Aquí no hemos tenido en cuenta la degeneración de los estados cuánticos:

$$Z = \sum g_n e^{-\beta E_n}$$

$$P(E_n) = \frac{g_n e^{-\beta E_n}}{Z}$$

En el continuo es útil introducir la densidad de estados:

$$P(E) dE = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \underbrace{w(E) dE}_{\text{Densidad de estados (juego al papel de la degeneración)}}$$

(en esta integral  $w(E)$  incluye (véase 6.1))

con  $Z = \int e^{-\beta E} w(E) dE$

$w$  es en general  $w = \frac{d\Omega}{dE}$ ,  $w = \frac{dI}{dV}$

la  $w$  equivale a la  $w$  introducida en el capítulo microcanónico.

• Esto es útil porque, conocida  $Z$ , se puede hallar  $w(E)$ ; ya que  $Z$  es la transformada de Laplace de  $w$ . Si  $\beta \equiv \beta' + i\beta''$ : (sentido a todo  $\epsilon$ )

$$w(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} e^{(\beta' + i\beta'')E} Z(\beta' + i\beta'') d\beta'$$

o, de otra manera,

$$w(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{s' - i\infty}^{s' + i\infty} \frac{e^{sx}}{s^{n+1}} dx = \begin{cases} \frac{x^n}{n!} & \text{si } x \geq 0 \\ 0 & \text{caso contrario} \end{cases}$$

The logo for Zimatek features a stylized, blue, jagged waveform on the left side, resembling a signal or a pulse. To the right of the waveform, the word "Zimatek" is written in a large, blue, cursive script font.

Zimatek

# CONEXIÓN CON LA TERMODINÁMICA

Intentamos relacionar  $Z$  con la termodinámica.

Escribo  $Z = e^{-\beta\phi}$ , con  $\phi$  una función a determinar. Así,  $\frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{\beta(\phi - \mathcal{H})} d\mathbf{q} d\mathbf{p} = 1$   
(igualo  $Z$  y divido)

Derivo respecto a  $\beta$ : (supongo  $\phi = \phi(\beta)$ )

$$0 = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \left[ \phi - \mathcal{H} + \beta \frac{\partial \phi}{\partial \beta} \right] e^{\beta(\phi - \mathcal{H})} d\mathbf{q} d\mathbf{p}$$

$$0 = \frac{1}{N!h^{3N}} \left[ \phi + \beta \frac{\partial \phi}{\partial \beta} - \int \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{q} d\mathbf{p} \right] e^{\beta\phi} = 0$$

$\langle \mathcal{H} \rangle = U$

$$U = \phi + \beta \frac{\partial \phi}{\partial \beta} \quad (\text{no confundir de logaritmo!!})$$

Ahora bien, sabemos de Termodinámica que  $U = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta}$  (  $\beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = \frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = \frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial T} \frac{1}{kT} = -kT \frac{\partial F}{\partial T}$  )

Así,  $\phi = F$ , salvo un dato. Por tanto:

$$\boxed{F = -kT \ln Z}$$

(con  $\phi$  sustituido  $Z$ , hallar  $F$ , sabemos una ecuación fundamental, y tenemos toda la termodinámica)

$$p.g.: \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = -P \Rightarrow P = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{N,T}$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = \mu \Rightarrow \mu = -kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{V,T}$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -S \Rightarrow S = k \ln Z + kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$U = F - TS = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V, N}$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = k \beta^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{V, N}$$

Vamos a estudiar el efecto del calor y el trabajo en la estructura microscópica:

$$P = - \frac{\sum \frac{\partial E_n}{\partial V} e^{-\beta E_n}}{\sum e^{-\beta E_n}} = - \sum \frac{\partial E_n}{\partial V} \left( \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \right)$$

$\downarrow$   
 Demos 2

$\text{"} \phi_n = \frac{1}{N} \sum \langle n_n \rangle$

$$-P dV = \frac{1}{N} \sum \langle n_n \rangle dE$$

Así, al realizar un trabajo, según la 1ª expresión varía las energías pero no las poblaciones.

Pero la 2ª expresión, que no habla de calores, varía las poblaciones de los niveles pero no sus energías.

Zimatek

# FLUCTUACIONES

- Queremos ver si los cálculos en ambos conjuntos son los mismos. Es decir, si coincide más y valor más probable. Es decir, si  $\frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E \rangle^2} \rightarrow 0$
- Esto justificaría el haber hecho los cálculos entre  $E$  y  $E + \Delta$ . Y es que en el canónico nos movemos entre  $0$  y  $E$ , pero si la fluctuación es muy pequeña, el sistema está siempre en  $E$ .

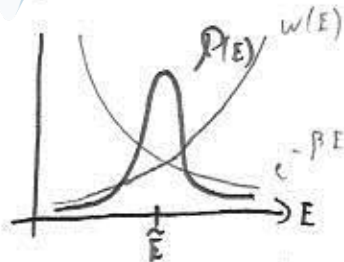
$$\langle E \rangle = U = \frac{\sum g_n E_n e^{-\beta E_n}}{\sum g_n e^{-\beta E_n}}$$

Ahora,  $\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\langle E^2 \rangle + \langle E \rangle^2$

Así,  $\frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E \rangle^2} = \frac{\frac{\partial U}{\partial \beta}}{U^2} = kT \frac{C_V}{U^2} \sim \frac{1}{N} \rightarrow 0$  porque  $N$  es muy grande

- Es decir, la fluctuación tiende a 0. Este resultado es general para cualquier reservorio.
- Abordemos ahora lo que es principio de curso imparcial de forma probabilística:  $P(E)$  tiene un máximo.

Como  $P(E) \propto w(E) e^{-\beta E}$



Así,  $\frac{\partial P(E)}{\partial E} = 0$ ;  $\left[ \frac{\partial w(E)}{\partial E} - w(E)\beta \right] e^{-\beta E} = 0$ ;  $\left. \frac{\partial \ln w(E)}{\partial E} \right|_{E=\tilde{E}} = \beta$

Como  $S = k \ln w(E)$ ,  $\frac{1}{k} \left. \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right) \right|_{E=\tilde{E}} = \beta \Rightarrow \boxed{\beta = \frac{1}{kT}}$  sea cual sea el sistema (beta habra que ponerlo con multiplicador de logaritmo)

- Comprobemos que la anchura de la Gausiana es  $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ , desarrollado a series de Taylor a  $\tilde{E}$  (valor más probable)



$$P(E) = \left( \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} - \beta \right) \Big|_{E=\bar{E}} + \frac{\partial}{\partial E} \left[ \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} - \beta \right] \Big|_{E=\bar{E}} (E - \bar{E}) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial E^2} \left[ \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} - \beta \right] \Big|_{E=\bar{E}} (E - \bar{E})^2 \dots$$

haciendo los cambios: ( $\bar{E} = U$ )

$$P(E) = \left( \frac{S}{k} - \frac{U}{kT} \right) - \frac{(E-U)^2}{2kT^2 C_V}$$

$$P(E) \propto e^{-\frac{(E-U)^2}{2kT^2 C_V}}, \text{ una Gaussiana de anchura } \sqrt{\frac{2kT^2 C_V}{V^2}} = \sqrt{\frac{1}{N}} :$$

$$= \sqrt{\frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E \rangle^2}} \Rightarrow \text{la fluctuación es la anchura de la Gaussiana}$$

Así, al ser un sistema extraordinariamente grande, la termodinámica no distingue entre el conjunto microcanónico y el canónico.

Zimatek

# EJEMPLOS DE APLICACIÓN DEL CONJUNTO CANÓNICO

El procedimiento es, en apariencia, sencillo:

$$\mathcal{H} \rightarrow Z \rightarrow F \Rightarrow \text{Magnitudes físicas del sistema}$$

## GAS IDEAL CLÁSICO

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (\text{si las partículas fueran diferentes, habría varios } m_i)$$

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta \sum \frac{p_i^2}{2m}} d^{3N} q d^{3N} p = \frac{1}{N! h^{3N}} V^N \prod_{i=1}^N \left( \int e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} 4\pi p_i^2 dp_i \right) =$$
$$= \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2\pi m kT)^{3N/2} = \frac{1}{N!} \left[ \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} \right]^N$$

$$F = -kT \ln Z = kT \ln N! - NkT \ln \left[ \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} \right]^N$$

Si hace falta utilizarlo,  $\ln N! = N \ln N - N$

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} \Rightarrow \underline{P \cdot V = NkT}$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = (\dots) = \text{fórmula de Sackur-Tetrode}$$

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = kT \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} \right]$$

$$U = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = (\dots) = \frac{3}{2} NkT \Rightarrow \underline{C_V = \frac{3}{2} Nk}$$

Si hay grados de rotación o vibración, las cosas cambian (cada  $U = \frac{1}{2} kT$  por grado de libertad)

La densidad de estados vale:

$$w(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\beta E} Z(\beta) d\beta = \frac{1}{N!} \underbrace{\left[ \frac{V}{h^3} (2\pi m)^{3/2} \right]^N}_{"A"} \frac{1}{2\pi i} \int \frac{e^{\beta E}}{\beta^{3N/2}} d\beta$$

esta integral es del tipo  $\int \frac{e^{ax}}{x^n} = \begin{cases} \frac{x^{n-1}}{(n-1)!} & x > 0 \\ 0 & \text{constante} \end{cases}$

Así,  $w(E) = A \frac{E^{\frac{3N}{2}-1}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}$

Con  $w(E) = \frac{\partial Z(E)}{\partial E}$ . Se puede comprobar que el cálculo de  $Z$  da lugar a la misma calculadora.

## OSCILADORES ARMÓNICOS

Ejercicios con modelo clásico:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2$$

$$Z = \left( \frac{1}{h} \int e^{-\beta \mathcal{H}_i} dq dp \right)^N ; \text{ con } \mathcal{H}_i = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2$$

$$Z = \left[ \frac{1}{h} \int e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp \int e^{-\frac{\beta}{2} m \omega^2 q^2} dq \right]^N = \left[ \frac{1}{h} \left( \frac{\pi}{\beta/2m} \right)^{1/2} \left( \frac{\pi}{\beta \frac{1}{2} m \omega^2} \right)^{1/2} \right]^N$$

$\int e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

$$= \left( \frac{1}{\beta h \omega} \right)^N = Z$$

Así,  $F = -KT \ln Z = -NKT \ln \frac{1}{\beta h \omega} = NKT \ln \beta h \omega = NKT \ln \frac{h \omega}{KT} = -NKT \ln \frac{KT}{h \omega}$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = NK \left[ \ln \frac{KT}{h \omega} + 1 \right]$$

$$U = F + TS = NkT \quad (\text{como ya sabemos por el pto. de equilibrio})$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk$$

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \ln \frac{kT}{\hbar \omega}$$

$$\text{La densidad de estados vale } w(E) = \frac{1}{2\pi i} \int e^{-\beta E} z(\beta) d\beta = \frac{1}{2\pi i} \left( \frac{1}{\hbar \omega} \right)^N \int \frac{e^{-\beta E}}{\beta^N} d\beta$$

$$= \left( \frac{1}{\hbar \omega} \right)^N \frac{E^{N-1}}{(N-1)!} = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \Rightarrow \Sigma(E) = \left( \frac{1}{\hbar \omega} \right)^N \frac{E^N}{N!}$$

$$\text{Como } N-1 \approx N, S = k \ln w(E) = k \ln \Sigma(E)$$

El modelo cuántico es más complejo. En el modelo de Einstein, suponemos que las oscilaciones en las 3 direcciones son independientes; siendo cada átomo independiente de los demás. Así, para  $N$  átomos, tenemos  $3N$  osciladores independientes.

Matemáticamente, el espectro de frecuencias es  $n(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_E)$  Exclusión de Einstein  $\rightarrow$  Todos los osciladores oscilan a la una frecuencia

Se introduce una temperatura característica de Einstein  $\Theta_E \equiv \frac{\hbar \omega_E}{k}$

Para cristales diatómicos (o polatómicos), el modelo falla p.p.  $w$  es más

$$\text{De él se deriva } \epsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \Rightarrow Z = z^N = \left[ \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega} \right]^N = \left[ \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega} \right]^N$$

$$= \left( \frac{e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right)^N = \left( \frac{1}{2 \ln \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right)} \right)^N$$

Multiplicar y dividir por  $e^{\frac{1}{2} \beta \hbar \omega}$

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln \frac{1}{2 \ln \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right)} = NkT \ln \left( 2 \ln \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right) \right)$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = - \frac{\partial}{\partial T} \left[ -NkT \ln \left( \frac{e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right) \right] = Nk \left[ \frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right]$$

Claramente diferente de la fórmula clásica (también válida si  $T \gg \Theta_E$ )

$$A_{r; U} = F_{TS} = N \left[ \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right]$$

Ver que a T bajas,  $U \rightarrow \frac{1}{2} N \hbar \omega$ : existe energía de punto cero (NEC)

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = NK (\beta \hbar \omega)^2 \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \neq NK$$

de hecho,  $C_V = C_V(T, \omega)$

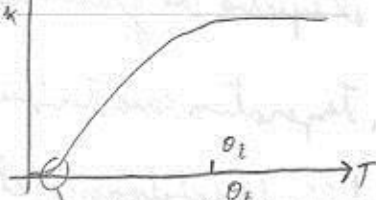
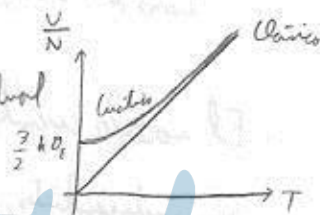
Tomando  $N \rightarrow 3N$   
 $\omega = \omega_E$  se llega inmediatamente al modelo de Einstein:

$$U = \frac{3}{2} N \hbar \omega_E + \frac{3 N \hbar \omega_E}{e^{\beta \hbar \omega_E} - 1}$$

$$U = \frac{3}{2} N K \theta_E + \frac{3 N K \theta_E}{e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1}$$

$$C_V = 3 N K \frac{e^{-\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \frac{\theta_E^2}{T^2} \frac{C_V}{\frac{N}{3K}}$$

→ Hay una energía residual



→ Ajusta bastante bien, energía residual va a  $T^3$

Debye propone en espectro  $n(\omega) = c \omega^2$  (para las ondas acústicas son longitudes que el material, que extrapolan en longitud óptica)  
↳ Se va a introducir una  $\omega_D$

$$\text{Definición } \theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k}$$

Para evitar divergencia, definimos una  $\omega_D$  máxima (Frecuencia de Debye, cantidad del cristal)  
↳  $\omega_D$  es la frecuencia de la cual no vibra

$$x = \frac{\hbar \omega}{kT}$$

$$\int_0^{\omega_D} n(\omega) d\omega = 3N \Rightarrow \frac{c}{3} \omega_D^3 = 3N \Rightarrow c = \frac{9N}{\omega_D^3}$$

$$n(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2$$

Un modelo más realista es

$$U = \sum_i \epsilon_i(w)$$

↓  
Suma para un conjunto de frecuencias

- Esto se estudió mediante la teoría de ondas cuánticas (Born). De todas formas, la teoría de Debye da una precisión altísima, y a bajas temperaturas coincide con la de Born.
- Si el sólido tiene más interacción (p.ej., sólidos magnéticos), aparecen picos superpuestos a la curva general.

### PARAMAGNETISMO

- Consideramos lo que se denomina espín paramagnético ideal (no hay interacción entre los momentos). En dicho caso, cumplen lo que se conoce como ley de Curie ( $\chi = \frac{C}{T}$ ) o la de Curie-Weiss ( $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ ).

•  $\epsilon = g \mu_B B m$  ( $\Rightarrow$  consideramos  $\epsilon$ , no hay que incluir  $h$ )  
( $m \in \{-J, \dots, J\}$ )

$$Z = \sum_m g_m e^{-\beta \epsilon_m} = \sum_{m=-J}^J e^{-\beta g \mu_B B m} = \sum_{m=-J}^J e^{-\frac{\theta}{T} m} = \frac{e^{\frac{\theta}{T} J} - e^{-\frac{\theta}{T} J}}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}$$

$$= \frac{e^{\frac{\theta}{T} J} - e^{-\frac{\theta}{T} (J+1)}}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}} = \frac{\ln \left[ \frac{\theta}{T} \left( \frac{2J+1}{2} \right) \right]}{\ln \left[ \frac{\theta}{2T} \right]} = \frac{\ln \left( \frac{2J+1}{2J} x \right)}{\ln \left( \frac{x}{2} \right)} = Z$$

$\theta = \frac{g \mu_B B}{k}$   
 $x = \frac{\theta}{T}$

$$Z = \left( \frac{\ln \frac{2J+1}{2J} x}{\ln \frac{x}{2}} \right)^N$$

La energía vale  $U = \int_0^{\omega_0} \epsilon(\omega) n(\omega) d\omega$ , con

$$\epsilon(\omega) = \frac{V(\omega)}{N} = \frac{1}{2} \hbar \omega \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

↑ longitud de onda de Planck de frecuencia  $\omega$  (calculada antes)

$$U = \frac{qN}{\omega_0} \int_0^{\omega_0} \left( \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) \omega^2 d\omega = \left[ \begin{array}{l} x = \frac{\hbar \omega}{kT}; \omega = \frac{kT}{\hbar} x \\ d\omega = \frac{kT}{\hbar} dx \end{array} \right] =$$

$$= \frac{q}{8} N k \theta_D + 9 N k T \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{v,N} = 9 N k \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{4x^3}{e^x - 1} dx + 9 N k T \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \frac{d}{dT} \left[ \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right]$$

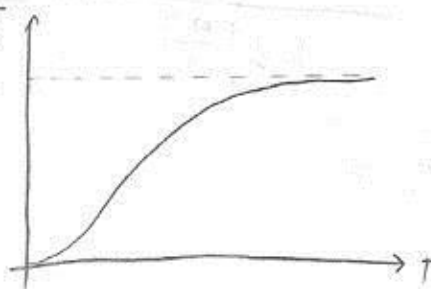
(aprox.  $x \gg 1$ )

$$C_v = 9 N k \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Ahora, a  $T$  pequeña:  $\frac{\theta_D}{T} \rightarrow \infty$   $\Rightarrow \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \approx \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{\pi^4}{15}$

$x \gg 1$

entonces,  $C_v \approx 9 N k \frac{\pi^4}{15} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \propto T^3$ , que es lo que se ve experimentalmente



Este modelo también es simple, pues  $n(\omega)$  se ha supuesto continuo, pero hay todo un espectro de frecuencias discretas.

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln \frac{\sinh \frac{2J+1}{2J} x}{\sinh \frac{1}{2J} x} \quad (\text{Vala para cualquier } J, \text{ sea orbital o de spin; siempre que no haya interacción entre vecinos})$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N, \mu, V} = -\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{N, \mu, V} \frac{\partial x}{\partial T} = Nk \left[ \ln \sinh \frac{2J+1}{2J} x - \ln \sinh \frac{1}{2J} x \right] + \underbrace{NkT \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{1}{T}}_{\times Nk} \cdot J$$

$$\cdot \left[ \frac{\partial \ln Z}{\partial x} \right]$$

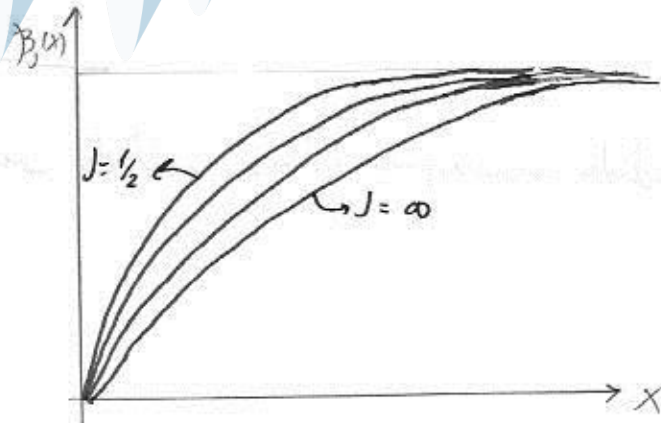
" "

$\beta_J(x)$  (función de Brillouin)

$$S = Nk \left[ \ln \sinh \frac{2J+1}{2J} x - \ln \sinh \frac{1}{2J} x - x \beta_J(x) \right]$$

$\beta_J(x)$  da información acerca del comportamiento del parámetro de orden.

$$\beta_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{coth} \left[ \frac{2J+1}{2J} x \right] - \frac{1}{2J} \operatorname{coth} \left[ \frac{1}{2J} x \right]$$



Ver anexo sobre valores límite

• Sigue:  $U = F - TS = -NJ \mu_B B \beta_J(x)$

es, el valor único de  $\beta_J(x)$  nos habla de la región crítica, que será a la región de ordenación  $\Rightarrow \beta \sim P.O.$



• Como  $U = U(B, T)$ , la temperatura a la que se satura depende de  $B$

•  $M = - \left( \frac{\partial F}{\partial B} \right)_{N, T} = N J g \mu_B \mathcal{B}_J(x) = M$  (contrastable con los resultados experimentales)

Esto permite medir de forma macroscópica el valor de una magnitud microscópica como es  $J$ .

• Como  $\chi = \mu_0 \frac{M}{B}$ , podemos comprobar la ley de Curie.

•  $x \gg 1 \Leftrightarrow T \ll \theta$ :  $\mathcal{B}_J(x) \approx 1 - \frac{1}{J} e^{-x}$

•  $x \ll 1 \Leftrightarrow T \gg \theta$ :  $\mathcal{B}_J(x) \approx \frac{J+1}{3J} x - \frac{(2J+1)^2 - 1}{4J(2J)^2} x^3 + \dots$   
*Recordar la serie (en desarrollo)*

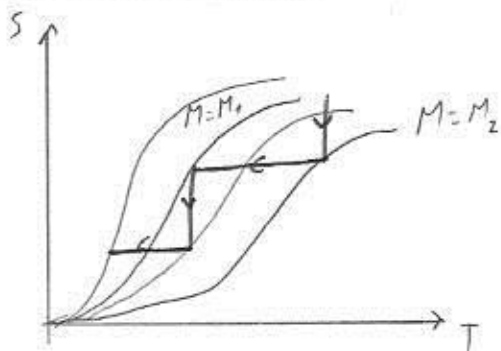
en, a bajas temperaturas  $M \approx N J g \mu_B$  (la magnetización de saturación)

a altas temperaturas  $M \approx N \frac{J(J+1)g^2 \mu_B^2 B}{3kT} \Rightarrow$  se cumple la ley de Curie

con  $C = N \frac{\mu_0 J(J+1)g^2 \mu_B^2}{3k}$

• De nuevo, se puede a partir de medidas macroscópicas determinar resultados microscópicos como  $J$  o  $N$ .

# DESIMANACIÓN ADIABÁTICA



- Mediante isotermas y adiabáticas se puede enfriar una sal paramagnética.
- El orden generado en el sistema se debe al campo  $\vec{B}$ .
- Se suele aplicar para bajar de 1K (a donde se llega mediante expansión adiabática de He).
  - ↳ Problema: introducir velocidades

• Tomamos:  $J = 1/2$   
 $g = 2$

• Como sólo hay 2 niveles separados por una energía  $\epsilon$

$$\frac{N_2}{N_1} \propto e^{-\frac{\epsilon}{kT_i}} = e^{-\frac{\theta}{T_i}} \quad (\text{e la isotermas las poblaciones varían por que a isotermas T})$$

en el proceso adiabático las poblaciones no varían. Así, si tras introducir el campo la diferencia

de energía es  $\Delta \epsilon = g\mu_B B$ :

$$\frac{N_2}{N_1} \propto e^{-\frac{\Delta \epsilon_i}{kT_i}} \quad \text{Al quitar el campo, queda } e^{-\frac{\epsilon}{kT_f}}$$

Como las poblaciones no varían,  $T_f = T_i \frac{k\theta}{g\mu_B B}$  ( $\theta = 0.01K$ ,  $T_i = 1K \Rightarrow T_f = 0.007K$ ,  $B = 1T$ )

• Esto tiene un límite: cuando las excitaciones propias del sistema son mayores que su temperatura.

# JACOBIANOS Y COORDENADAS GENERALIZADAS

La construcción de la mecánica estadística está basada en la formulación Hamiltoniana de la mecánica, que a priori es independiente de las coordenadas elegidas: NO hay que forzar jacobianos, pues las coordenadas anteriores retienen toda la esencial.

Esto, igualmente, es cierto siempre que las transformaciones de coordenadas  $q_i \rightarrow q'_i$  sean canónicas. Esto se cumple, por ejemplo, si tomamos  $p'_i \equiv \frac{\partial L}{\partial q'_i}$  (esto va a depender del Jacobiano)

Por otro lado, más técnicamente, el teorema de Liouville garantiza que bajo transformaciones canónicas el volumen en el espacio de las fases permanece invariante, y en mecánica estadística trabajamos con volúmenes en el espacio de las fases.

Zimatek