

4.1. DESCRIPCIÓN ESTADOS CUÁNTICOS EN ALGUNOS SISTEMAS

4.1.1. PARTÍCULA EN UNA CAJA (Gas ideal encerrado en una caja)

■ Analicemos el estado de una partícula encerrada en un cubo de lado $L=a$ formado por 6 paredes impenetrables; esto nos permitirá modelizar la situación de un gas ideal encerrado en una caja.

■ Supongamos que la partícula de masa m se mueve con un potencial:

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0 & (x,y,z) \in a \\ \infty & \text{resto} \end{cases} \xrightarrow[\text{+ extendemos resultados}]{\text{resolvemos en 1D}} U(x) = \begin{cases} 0 & x \in (0,a) \\ \infty & x \in \text{resto} \end{cases}$$

→ tal y como está definido nuestro potencial tendremos que $U(0), U(L) = \infty \Rightarrow \psi(0) = \psi(L) = 0$

■ Usando la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right] \psi = E\psi \Rightarrow \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \Rightarrow \psi(x) = A e^{-ikx} + B e^{ikx} \text{ con } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} > 0$$

(partícula viaja simultáneamente hacia derecha e izquierda)

→ aplicando condiciones de continuidad y contorno

$$\psi_n(x) = C_n \sin(k_n x); \quad C_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \Rightarrow \psi_{n_x, n_y, n_z}(\vec{r}) = C \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

donde C_n garantiza $\int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = |C_n|^2 \int_0^L \sin^2(k_n x) dx = 1$

$$\rightarrow \text{como } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad k_n = \frac{\pi n}{L} \Rightarrow \boxed{E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2, \quad n=1,2,\dots,\infty} \quad L=a$$

■ Tendremos por tanto que únicamente se calculen ondas estacionarias dentro de nuestra cavidad. Dado que en el interior de la caja la partícula no se encuentra sometida a ningún potencial y si consideramos la longitud de las caras del cubo como a_x, a_y, a_z :

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow \boxed{E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{n_x}{a_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{a_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{a_z} \right)^2 \right]} = \text{espectro discreto de energías (no degenerado).}$$

→ por tener la degeneración significa que en un mismo nivel de energía pueden coexistir diferentes estados del sistema. Por ejemplo $\vec{n} = \{ (2,1,1), (1,2,1), (1,1,2) \}$ tiene la misma energía $E = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$.

→ suponiendo que $a_x = a_y = a_z = a$, la distancia entre dos niveles consecutivos

$$k = \frac{\pi n}{a} \Rightarrow \Delta n = k_{n+1} - k_n = \frac{\pi}{a}; \quad \text{el volumen de un estado del sistema es finito en el formalismo cuántico, a diferencia del formalismo mecánica clásica (se encuentra representado por un punto de volumen nulo).}$$

niveles equiespaciados

→ el volumen en el espacio de los k 's de un estado del sistema es $(\pi/a)^3 = \frac{\pi^3}{a^3}$ y es una consecuencia de la indeterminación inherente a su naturaleza cuántica.

→ el n° de estados de partícula con energía menor que E coincide con el número de estados en el interior de una esfera de radio K

$$N(K) = \frac{4/3 \pi K^3}{(\pi/a)^3} \quad N(K) = \frac{V_{\text{esfera}}}{V_{\text{estado}}}$$

Como $n_i > 0$ (n° cuánticos positivos) \Rightarrow solo estados primer octante de la esfera; debemos introducir un factor $2^3 = 8$

$$\boxed{N(K) = \frac{4/3 \pi K^3}{(2\pi/a)^3} = \frac{1}{6\pi^2} K^3}$$

A la vista del resultado anterior, el volumen fásico en el espacio de energías: $\left[\begin{matrix} p = \hbar k \\ p = \sqrt{2mE} \end{matrix} \Rightarrow k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \right]$

$$\Gamma(E, V, N) = \frac{V}{6\pi^2} k^3 = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \right)^3 \Rightarrow \boxed{\frac{4\pi V}{3\hbar^3} (2m)^{3/2} E^{3/2} = \Gamma(E, V, N)}$$

= volumen fásico espacio energías

→ de manera trivial obtenemos la densidad de estados

$$\boxed{g(E, V, N) = \frac{\partial \Gamma(E, V, N)}{\partial E} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2}} \xrightarrow{D \text{ dimensiones}} \boxed{g(E, V, N) = \frac{a^D}{(\frac{D}{2}-1)! h^D} (2m\pi)^{D/2} E^{D/2-1}}$$

→ podemos comparar el volumen fásico anterior con el obtenido en el caso clásico

$$\Gamma(E, V, N) = \int_{H(\vec{r}, \vec{p}) \leq E} d\vec{r} d\vec{p} = V \int_{p \leq \sqrt{2mE}} d\vec{p} = \frac{4\pi V}{3} (2m)^{3/2} E^{3/2} \Rightarrow \Gamma(E, V, N) = \frac{\Gamma_{\text{clásico}}(E, V, N)}{h^3}$$

(como ya vimos en el tema 1)

(el volumen de un estado de partícula en el espacio fásico cuántico es h^3)

• esto se debe al principio de incertidumbre: $\Delta p \Delta q \sim h$ en cada dimensión $\Rightarrow \boxed{h^D \text{ en } D \text{ dimensiones}}$

Si tenemos un sistema de N partículas, debemos introducir en la medida del espacio en el límite clásico

$$d\vec{q}^N d\vec{p}^N \rightarrow \frac{d\vec{q}^N d\vec{p}^N}{h^{3N}}$$

4.1.2. OSCILADOR ARMÓNICO

Consideremos un oscilador armónico unidimensional, cuyo hamiltoniano puede escribirse como

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

De la Mecánica Cuántica, los autoestados y autovalores del hamiltoniano anterior son

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \Rightarrow \boxed{E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega}$$

ESPECTRO DISCRETO NO DEGENERADO
($n = 0, 1, 2, \dots$)

→ la distancia entre niveles de energía consecutivos en el espacio energético

$$\boxed{\delta_0 = \hbar \omega} \Rightarrow \text{niveles energía equiespaciados}$$

El volumen fásico (n° de niveles de energía por debajo de un valor dado)

$$\boxed{\Gamma(E, V, N) = \frac{E}{\hbar \omega} = \frac{2\pi E}{h \omega}}$$

$$\boxed{g(E, V, N) = \frac{\partial \Gamma(E, V, N)}{\partial E} = \frac{2\pi}{h \omega} = \frac{1}{\hbar \omega}}$$

$$\left(\Omega_0 = \Gamma(E) = \frac{1}{6} \left(\frac{E}{\hbar \omega} \right)^3 \right)$$

→ el resultado clásico

$$\Gamma_{\text{clásico}}(E, V, N) = \iint_{H \leq E} dq dp = \int_{-\sqrt{2mE}}^{\sqrt{2mE}} dp \int_{-\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2} - \frac{p^2}{m\omega^2}}}^{\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2} - \frac{p^2}{m\omega^2}}} dq = \frac{2\pi E}{\omega} \Rightarrow \Gamma(E, V, N) = \frac{\Gamma_{\text{clásico}}(E, V, N)}{h}$$

—NOTA—

Para el caso tridimensional $E_n = \left(n + \frac{3}{2}\right) \hbar \omega = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right) \hbar \omega$

4.2. LÍMITE VALIDEZ DE LA DESCRIPCIÓN CLÁSICA

El principio de correspondencia establece que la mecánica clásica es el límite de la Cuántica para elevados números cuánticos, cuando se hace despreciable el efecto de la cuantización de la acción

$$\hbar \rightarrow 0$$

→ en este caso los operadores canónicos conjugados conmutan

$$[q, p] = i\hbar \longrightarrow \lim_{\hbar \rightarrow 0} [q, p] = 0 \equiv \text{desaparece la incertidumbre cuántica inherente a la descripción de los estados dinámicos}$$

→ así pues, la incertidumbre en el conocimiento del estado mecánico de la partícula verifica

$$\Delta p \Delta q \gg \hbar$$

Consideremos un gas de partículas independientes en una caja de volumen V a temperatura T

$$\bar{E} = \frac{\bar{p}^2}{2m} \approx \frac{\bar{p}^2}{2m} + \frac{3}{2} k_B T \quad \Rightarrow \quad \boxed{\bar{p} = \sqrt{3mk_B T}}$$

\hbar : equipartición energía

→ pudiendo así identificar que $\Delta p = \bar{p} = \sqrt{3mk_B T}$

→ dividimos la caja en cubos de igual tamaño para cada una de las partículas \Rightarrow distancia media entre partículas $\bar{l} = \Delta x = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$

→ el límite de la validez de la Mecánica Clásica queda:

$$\Delta p \Delta x = \sqrt{3mk_B T} \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \hbar \quad \Rightarrow \quad \boxed{\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \frac{\hbar}{\sqrt{3mk_B T}}} = \text{la aproximación clásica es válida a densidades suficientemente pequeñas } \left(\frac{N}{V} \ll \dots\right) \text{ y/o temperaturas suficientemente altas } (T \gg \dots)$$

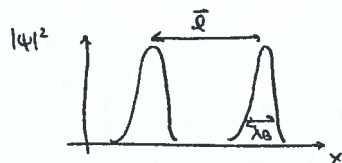
su validez depende de la relación o el balance $\rho - T$

Introduciendo la longitud de onda de De Broglie λ_B (longitud de onda asociada a una partícula de masa m con energía $\frac{3}{2} k_B T$)

$$\lambda_B = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}}$$

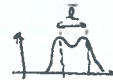
→ podemos reescribir la desigualdad anterior en términos de λ_B :

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}} \Leftrightarrow \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \lambda_B \Leftrightarrow \boxed{\bar{l} \gg \lambda_B} = \text{aproximación clásica válida cuando la distancia media entre partículas muy superior a la anchura del paquete de ondas asociado a cada partícula } (\sim \lambda_B)$$



• en este caso tendremos partículas distinguibles

no degeneración (no se solapan)
entidades separadas (posiciones y momentos bien definidos)



• fuera de dicho límite \Rightarrow partículas indistinguibles } caso degenerado
necesaria descripción cuántica

Aún cuando usamos la mecánica clásica debemos tener presente que los microestados del sistema tienen en realidad un volumen fásico finito

→ la medida física clásica debe ser sustituida por su expresión en el límite clásico de la mecánica cuántica

$$\boxed{dq dp \xrightarrow{\text{clásica}} \frac{dq dp}{h^3} \text{ (lim. clásico)}}$$

→ en el límite clásico sí recuperamos los integrales en el espacio fásico no canónico:

$$\boxed{\sum_{\text{(cuántica)}} \longrightarrow \int \frac{dq dp}{h^3} \text{ (lim. clásico)}}$$

4.3. POSTULADOS MECÁNICA ESTADÍSTICA CUÁNTICA

■ Sea un sistema macroscópico que interacciona débilmente con su entorno, siendo su energía aproximadamente constante

$$E \leq E_n \leq E + \Delta \quad \text{con } \Delta \ll E$$

siendo E_n = energía del n -ésimo microestado.

■ Sea H el hamiltoniano del sistema y $\{|\phi_n\rangle\}$ la base ortonormal de estados formada por los autoestados del mismo

$$H|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$$

evidentemente, cualquier estado del sistema se puede escribir como

$$|\Psi\rangle = \sum_n C_n |\phi_n\rangle$$

$C_n(t)$ y ϕ_n = funciones de onda del entorno si consideramos sistema + entorno; el estado global es el producto de las funciones de onda de ambos
 n = conjunto de números cuánticos que especifican los dos autoestados de un cierto conjunto completo de observables (operadores dinámicos) compatibles

PRIMER POSTULADO

POSTULADO DE IGUALDADES A PRIORI: La probabilidad del microestado n -ésimo del sistema es

$$|C_n|^2 = \begin{cases} 1 & E \leq E_n \leq E + \Delta \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

SEGUNDO POSTULADO

POSTULADO FASES ALEATORIAS: No existe correlación entre las distintas fases (componentes) del estado cuántico

$$C_n^* C_m = 0 \quad \forall n \neq m$$

• Para que se verifique este postulado el sistema tiene que estar en contacto con el entorno. De lo contrario $E = \text{cte} \Rightarrow$ no es posible garantizar que los amplitudes de probabilidad no interfieran en cualquier instante de tiempo

• Este postulado implica que el estado de un sistema en equilibrio es una superposición incoherente de estados que no interaccionan entre sí y pueden considerarse de forma independiente \Rightarrow podemos hablar de una colectividad de sistemas en un mismo instante, cada uno con un estado $|\phi_n\rangle$.

4.4. PRIO. ENTROPÍA MÁXIMA: COLECTIVIDADES CUÁNTICAS

■ Sea un estado cuántico general de un sistema físico descrito por el operador densidad ρ = distribución de probabilidad $\{P_e\}$

ENTROPÍA DE ESTADÍSTICA DE SHANNON

■ Medida de la falta de información sobre el sistema definida positiva que respeta la propiedad de aditividad.

$$S = -k_B \sum_e P_e \ln P_e$$

PRIO ENTROPÍA MÁXIMA JAYNES

■ La distribución de probabilidad $\{P_e\}$ menos sesgada que podemos atribuir a una situación en la que hay ausencia de info es aquella que maximiza el funcional entropía

\rightarrow compatible con la 2ª Ley de la Termodinámica y con las condiciones generales de equilibrio y estabilidad

\rightarrow su aplicación conduce a las colectividades estadísticas

$$\delta S[P_e] = 0 \Leftrightarrow \delta L[P_e] = 0$$

4.4.1. COLECTIVIDAD MICROCANÓNICA

La distribución microcanónica es la probabilidad asociada a un conjunto de réplicas macroscópicamente equivalentes de un sistema aislado $E = \text{cte}$

$$P_E = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & E \leq E_0 \leq E + \delta E \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

= obtenido a partir del ppio de igualdad de probabilidades a priori

→ ¿Pero es esta la mejor distribución de probabilidad que podemos asignar a un sistema aislado? Es decir, ¿máxima de entropía?

La única info disponible acerca de la distribución de probabilidad de este tipo de sistemas es la establecida por la condición de normalización:

$$\sum P_E = 1$$

→ para obtener la distribución menos sesgada posible con la info anterior debemos maximizar la entropía $S = -k_B \sum P_E \ln P_E$ usando el método de los multiplicadores de Lagrange. Construyendo la Lagrangiana:

$$\underbrace{L[P_E]}_{\text{funcional}} = \underbrace{S[P_E]}_{\text{funcional}} - \underbrace{\alpha' \sum P_E}_{\text{restricciones}} \quad \text{con } \alpha' = \text{cte}$$

aplicando el ppio de máxima entropía de Jaynes:

$$\delta S[P_E] = 0 \Leftrightarrow \delta L[P_E] = 0$$

$$L = -k_B \sum P_E \ln P_E - \alpha' \sum P_E \rightarrow \delta L = \delta \left(-k_B \sum P_E \ln P_E - \alpha' \sum P_E \right) = 0 \Rightarrow -k_B \sum (\ln P_E + 1 + \alpha') \delta P_E = 0$$

$$\Rightarrow \ln P_E + 1 + \alpha' = 0 \Rightarrow P_E = e^{-1-\alpha'} = \text{cte} \quad \forall E \leq E_0 \leq E + \delta E$$

δP_E arbitrario

• Así podemos calcular el valor de la constante anterior a partir de la condición de normalización

$$\sum \text{cte} = 1 \Leftrightarrow \text{cte} = \frac{1}{\Omega} \Rightarrow P_E = \frac{1}{\Omega} \quad \Omega \text{ qda.}$$

CONEXIÓN CON LA TERMODINÁMICA

La conexión de esta colectividad con la termodinámica se establece a partir del ppio. de Boltzmann, que proporciona la ecuación fundamental del sistema en representación energética.

$$S(E, V, N) = -k_B \sum P_E \ln P_E = -k_B \sum \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = +k_B \sum \ln(\Omega)^{1/\Omega} = k_B [\Omega \ln(\Omega)^{1/\Omega}] = k_B \ln \Omega(E, V, N)$$

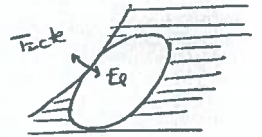
$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N) \quad \text{= PPio. BOLTZMANN (ec. fundamental en representación entropía)}$$

4.4.2. COLECTIVIDAD CANÓNICA

La distribución canónica es la asociada a una colectividad de réplicas de un sistema cerrado en contacto con un baño térmico a la temperatura T [$T = ck$]

La información de la que disponemos acerca de la distribución de probabilidad

- $\sum_i P_i = 1$ = condición de normalización
- $\sum_i P_i E_i = \bar{E}$ = valor medio energía



→ La Lagrangiana o construye con vistas a aplicar el ppio de entropía máxima de Jaynes será:

$$L[P_i] = S[P_i] - \alpha' \sum_i P_i - \beta' \sum_i P_i E_i \quad \Rightarrow \quad \delta \left[-k_B \sum_i P_i \ln P_i - \alpha' \sum_i P_i - \beta' \sum_i P_i E_i \right] = 0$$

Ppío máxima entropía $\Rightarrow \delta S = 0 \Leftrightarrow \delta L = 0$

$$\alpha = \alpha'/k_B$$

$$\Rightarrow -k_B \sum_i (\ln P_i + 1 + \alpha + \beta E_i) \delta P_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \ln P_i + 1 + \alpha + \beta E_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \ln P_i = -1 - \alpha - \beta E_i \quad \Rightarrow \quad P_i = e^{-1-\alpha-\beta E_i} \Rightarrow$$

Probabilidades

$$\beta = \beta'/k_B$$

$$\Rightarrow P_i = ck e^{-\beta E_i}$$

La constante puede determinarse usando la condición de normalización

$$\sum P_i = 1 \Rightarrow \sum ck e^{-\beta E_i} = 1 \Rightarrow ck = \frac{1}{\sum e^{-\beta E_i}} \Rightarrow \boxed{Z(T, V, N) = \sum_i e^{-\beta E_i}} = \text{FUNCIÓN PARTICIÓN}$$

(podemos de integrales en clásica o sumatorias)

NOTA
En clásica
 $Z = \int \rho \Omega e^{-\beta H} d\Omega$

→ nos queda por tanto que $ck = \frac{1}{Z}$

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$$

= distribución exponencial según energía microestados

En vez de sumar sobre estados, podemos hacerlo sobre niveles de energía, multiplicando cada uno por la degeneración

$$Z(T, V, N) = \sum_i e^{-\beta E_i} \longrightarrow \boxed{Z(T, V, N) = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}} = \text{función partición es la transformada de Laplace de la densidad de estados (equivalente entre canónica y microcanónica)}$$

Falta obtener el valor de la constante β :

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i = -k_B \left[\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \ln \left(\frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \right) \right] = -k_B \left[\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} (-\beta E_i - \ln Z) \right] = k_B \ln Z \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} + k_B \beta \sum_i E_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$$

$\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} = 1$ $\sum_i E_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} = \bar{E}$

$$\Rightarrow S = k_B \ln Z + k_B \beta \bar{E}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = k_B \frac{\partial \ln Z}{\partial E} + \beta k_B + k_B \bar{E} \frac{\partial \beta}{\partial E} = -k_B \bar{E} \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right) + \beta k_B + k_B \bar{E} \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right) \Rightarrow \frac{1}{T} = \beta k_B \Rightarrow$$

$$\boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}} = \text{DISTRIBUCIÓN GIBBS}$$

NOTA
 $U = TS - pV + \mu N \Rightarrow$
 $S = \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V + \frac{\mu}{T} N$
 $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \frac{\mu}{T} dN$

CONEXIÓN TERMODINÁMICA

La entropía S

$$S = k_B \ln Z + k_B \beta \bar{E} = k_B \ln Z + \frac{\bar{E}}{T} \Rightarrow \boxed{S = k_B \ln Z + \frac{\bar{E}}{T}} = \text{ENTROPÍA}$$

El potencial de Helmholtz:

$$F(T, V, N) = \bar{E} - TS = -k_B T \ln Z(T, V, N) \Rightarrow \boxed{F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N)} = \text{ENERGÍA LIBRE HELMHOLTZ}$$

La energía media:

$$\bar{E} = \sum_i P_i E_i = \sum_i E_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} = -\frac{1}{Z} \sum_i \left(\frac{\partial e^{-\beta E_i}}{\partial \beta} \right)_{V, N} = -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V, N} \Rightarrow \boxed{\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V, N}}$$

4.4.3. COLECTIVIDAD GRAN CANÓNICA

La distribución de probabilidad gran canónica está asociada a un conjunto de réplicas macroscópicamente equivalentes de un sistema abierto en contacto con un baño térmico y de partículas. $\{p_i, T, \mu, \dots\}$



La información (restricciones que manejamos):

- $\sum P_e = 1$ \approx normalización

- $\bar{E} = \sum P_e E_e$ \approx nivel energía promedio

- $\bar{N} = \sum P_e N_e$ \approx n° promedio de partículas

→ aplicando multiplicadores de Lagrange

$$L[P_e] = S[P_e] - \alpha' \sum P_e - \beta' \sum P_e E_e - \gamma' \sum P_e N_e = -k_B \sum P_e \ln P_e - \alpha' \sum P_e - \beta' \sum P_e E_e - \gamma' \sum P_e N_e$$

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha'/k_B \\ \beta &= \beta'/k_B \\ \gamma &= \gamma'/k_B \end{aligned}$$

$$\Rightarrow L[P_e] = -k_B \sum [P_e \ln P_e + \alpha P_e + \beta P_e E_e + \gamma P_e N_e]$$

• oppo máxima entropía $\Rightarrow \delta S = 0 \Leftrightarrow \delta L = 0 \Rightarrow -k_B \sum [P_e \ln P_e + 1 + \alpha + \beta E_e + \gamma N_e] \delta P_e = 0 \Rightarrow \ln P_e + 1 + \alpha + \beta E_e + \gamma N_e = 0$

$$\Rightarrow P_e = e^{-1-\alpha} e^{-\beta E_e} e^{-\gamma N_e}$$

→ por la condición de normalización

$$\sum P_e = \sum (e^{-1-\alpha}) e^{-\beta E_e} e^{-\gamma N_e} = \underbrace{(e^{-1-\alpha})}_{Q^{-1}} \underbrace{\sum e^{-\beta E_e} e^{-\gamma N_e}}_{Q} = 1 \Rightarrow P_e = \frac{e^{-\beta E_e} e^{-\gamma N_e}}{Q}$$

$Q \equiv$ gran función partición (Q)

→ obtenemos las constantes β y γ :

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum P_e \ln P_e = -k_B \sum P_e \left[\ln(e^{-\beta E_e - \gamma N_e}) - \ln Q \right] = k_B \sum \frac{e^{-\beta E_e - \gamma N_e}}{Q} \ln Q + k_B \sum (\beta E_e + \gamma N_e) \frac{e^{-\beta E_e - \gamma N_e}}{Q} \\ &= k_B \ln Q + k_B \beta \bar{E} + k_B \gamma \bar{N} \Rightarrow S = k_B [\ln Q + \beta \bar{E} + \gamma \bar{N}] \end{aligned}$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V} = k_B \left[\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial E} \right)_{N, V} + \beta + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{N, V} \bar{E} \right]$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial E} \right)_{N, V} = \frac{1}{Q} \sum \left(\frac{\partial e^{-\beta E_e - \gamma N_e}}{\partial E} \right)_{N, V} = \frac{1}{Q} \sum -E_e \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_{N, V} e^{-\beta E_e - \gamma N_e} = - \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_{N, V} \sum E_e P_e = - \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_{N, V} \bar{E}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T} = k_B \left[- \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_{N, V} \bar{E} + \beta + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{N, V} \bar{E} \right] = k_B \beta \Rightarrow \boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}}$$

$$\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} = k_B \left[\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{E, V} + \gamma + \left(\frac{\partial \beta}{\partial N} \right)_{E, V} \bar{E} \right]$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{E, V} = \frac{1}{Q} \sum \left(\frac{\partial e^{-\beta E_e - \gamma N_e}}{\partial N} \right)_{E, V} = \frac{1}{Q} \sum -N_e \left(\frac{\partial \gamma}{\partial N} \right)_{E, V} e^{-\beta E_e - \gamma N_e} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial N} \right)_{E, V} \sum N_e P_e = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial N} \right)_{E, V} \bar{N}$$

$$\Rightarrow \frac{\mu}{T} = k_B \left[- \left(\frac{\partial \gamma}{\partial N} \right)_{E, V} \bar{N} + \gamma + \left(\frac{\partial \beta}{\partial N} \right)_{E, V} \bar{E} \right] = k_B \gamma \Rightarrow \boxed{\gamma = \frac{\mu}{k_B T} = -\beta \mu}$$

→ Tendremos por tanto que:

$$P_e = \frac{e^{-\beta(E_e - \mu N_e)}}{Q}$$

$$Q = \sum e^{-\beta(E_e - \mu N_e)}$$

→ la gran función de partición puede reescribirse como

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \left(\sum e^{-\beta E_e} \right) \Rightarrow \boxed{Q(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(T, V, N)}$$

CONEXIÓN CON LA TERMODINÁMICA

■ Cálculo de la energía media:

$$\bar{E} = \sum_i P_i E_i = \sum_i E_i \frac{e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{\Omega} = - \frac{1}{\Omega} \sum_i \frac{\partial (e^{-\beta(E_i - \mu N_i)})}{\partial \beta} = - \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \beta} \right) \Rightarrow \boxed{\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial \beta} \right)_{\mu, N}}$$

■ Cálculo n° medio de partículas:

$$\bar{N} = \sum_i P_i N_i = \sum_i N_i \frac{e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{\Omega} = \frac{1}{\Omega} \sum_i \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{\partial \mu} \right)_{\mu, T} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{\mu, T} \Rightarrow \boxed{\bar{N} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial \mu} \right)_{\mu, T}}$$

■ La entropía y vimos que:

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega + \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\mu \bar{N}}{T}} \quad \equiv \text{ENTROPÍA COLECTIVA GRAN CANÓNICA}$$

$$S = k_B [\ln \Omega + \beta \bar{E} - \beta \mu \bar{N}]$$

■ Por último:

$$\boxed{\Psi(T, \mu, N) = \bar{E} - TS - \mu \bar{N} = -k_B T \ln \Omega} \quad \equiv \text{GRAN POTENCIAL}$$

→ estas son las cantidades más utilizadas. No obstante, también existen otras (p.e. isotérmica-isobárica), por lo que en un ejercicio del examen se resuelve el caso generalizado.

4.5. 3º PRINCIPIO TERMODINÁMICA

■ La Mecánica Cuántica, a diferencia de la Clásica, permite el estudio de las propiedades físicas a baja temperatura, región en la que la Tercera Ley de la Termodinámica adquiere una gran relevancia.

■ ENUNCIADO DE NERNST

→ La variación de entropía en cualquier proceso se anula en el cero absoluto

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0}$$

■ ENUNCIADO DE PLANCK (+ restrictivo)

→ La entropía de cualquier sistema se anula en el cero absoluto de temperatura

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} S = 0}$$

■ Estos enunciados tienen como consecuencia que

$$\bullet \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0$$

$$\bullet \kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \neq 0$$

$$\bullet \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0$$

$\bullet C_P - C_V = 0 = C_X \Leftrightarrow$ todos los calores específicos son nulos } prueba experimental 3º ppio
se usó para comprobar validez de modelos teóricos.

■ El 3º ppio de la Termodinámica no encuentra una adecuada interpretación en el marco de la Mecánica Estadística Clásica; clásicamente puede interpretarse como que las partículas se detienen en el cero absoluto (hecho que es incompatible con ppio indeterminación pues tendríamos posición y momento definidos).

→ cuando $T \rightarrow 0$, la aproximación clásica no es válida, la relación entre \bar{E} y Ω exige el uso del formalismo cuántico.

■ De la definición de entropía procedente del ppio. de Boltzmann sabemos que la entropía

$$\boxed{S(\bar{E}, V, N) = k_B \ln \Gamma(\bar{E}, V, N)}$$

es una medida del desorden y de la cantidad de información sobre el sistema y que está relacionada con el número de estados accesibles al sistema $\Gamma(\bar{E}, V, N)$

→ Para $T=0$: el sistema está en el estado fundamental $\frac{\text{est. estado}}{\text{energía absoluto}} \quad S = k_B \ln g_0$ con $g_0 \equiv$ degeneración estado fundamental

• Estado fundamental no degenerado $\Rightarrow g_0 = 1 \Rightarrow \boxed{S = 0 \equiv \text{ENUNCIADO PLANCK}}$

• Estado fundamental degenerado $\Rightarrow g_0 \leq N \Rightarrow S \leq k_B \ln N \Rightarrow \boxed{\frac{S}{N} \leq k_B \frac{\ln N}{N} \sim 0 \equiv \text{ENUNCIADO NERNST}}$

4.6. SISTEMAS FACTORIZABLES

4.6.1. ESPECTRO DISCRETO ENERGÍA

Consideremos un sistema físico formado por N constituyentes } independientes en equilibrio térmico a temperatura T
distinguidos
Supongamos que los grados de libertad relevantes obedecen a un espectro discreto de energías de partícula.

Consideremos que sus microestados se describen mediante un conjunto de números cuánticos r que especifican los autoestados del sistema con el que construimos el hamiltoniano

$$H = \sum_i H_i + H_{int} \quad H_{int} \ll H_i \quad \rightarrow \quad H \approx \sum_i H_i$$

La función de partición canónica puede escribirse como

$$Z_N = Z_i^N \equiv \text{Función Partición Sistema} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{distinguidos} \\ \text{independientes} \end{array} \right.$$

donde la función de partición de la partícula i-ésima

$$Z_i = \sum_{\text{estado}} e^{\beta E_i^{(r)}} = \sum_{\text{nivel energía}} g_i e^{\beta E_i^{(r)}} \equiv \text{función Partición i-ésima}$$

g_i = degeneración nivel energía i-ésimo

NOTA:
• Si fueran indistinguibles añadiríamos el factor ya conocido $1/N!$
• Para el colectivo gran canónico
 $\frac{\Omega}{\Delta \epsilon} = E = \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta(E - \mu n)}$
 $\frac{\Omega}{\Delta \epsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta(E - \mu n)}$

N SUBSISTEMAS INDEPENDIENTES Y DISTINGUIDOS

Consideremos que en nuestro sistema (formado por N subsistemas indep y distinguibles) cada subsistema tiene un espectro con sus niveles de energía no degenerados

$$H \approx \sum_{i=1}^N H_i \quad (H_i \gg H_{int}) \quad \longleftrightarrow \quad H_i |\psi_i^{(n)}\rangle = E_i |\psi_i^{(n)}\rangle \quad \text{con } n = 0, 1, 2, \dots, s_i$$

s_i niveles

Plantando la función de partición

$$Z_N = Z_i^N \quad ; \quad Z_i = \sum_{n=0}^s e^{-\beta E_n}$$

→ por seguir necesitamos conocer la forma del espectro de energía del sistema \Rightarrow supongamos niveles energía equiespaciados. Suponiendo $E_n = n \epsilon$

$$E_{n+1} - E_n = \epsilon \quad \text{con } E_0 = 0 \text{ sin pérdida de generalidad}$$

$$Z_i = \sum_{n=0}^s e^{-\beta n \epsilon} \quad \xrightarrow{\text{progresión geométrica}} \quad Z_i = \frac{1 - e^{-\beta \epsilon (s+1)}}{1 - e^{-\beta \epsilon}} \equiv \text{función Partición (Sist. equiespaciados)}$$

PROGRESIÓN GEOMÉTRICA GTC

$$\sum_{i=0}^N r^i = \frac{1 - r^{N+1}}{1 - r} \quad ; \quad \sum_{i=0}^N a_0 r^i = \frac{a_0 r - a_0}{r - 1}$$

→ con esto ya podemos caracterizar el sistema desde un punto de vista termodinámico.

(i) ENERGÍA LIBRE HELMHOLTZ

$$F = -k_B T \ln Z_N = -k_B T \ln \left[\frac{1 - e^{-\beta \epsilon (s+1)}}{1 - e^{-\beta \epsilon}} \right] \Rightarrow F = -N k_B T \left\{ -\ln [1 - e^{-\beta \epsilon (s+1)}] + \ln [1 - e^{-\beta \epsilon}] \right\}$$

(ii) ENERGÍA MEDIA

$$\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left[N \ln (1 - e^{-\beta \epsilon (s+1)}) + N \ln (1 - e^{-\beta \epsilon}) \right] = - \frac{N \epsilon (s+1) e^{-\beta \epsilon (s+1)}}{1 - e^{-\beta \epsilon (s+1)}} + \frac{N \epsilon e^{-\beta \epsilon}}{1 - e^{-\beta \epsilon}}$$

$$\Rightarrow \bar{E} = - \frac{N \epsilon (s+1) \lambda}{e^{\beta \epsilon (s+1)} - 1} + \frac{N \epsilon \lambda}{e^{\beta \epsilon} - 1}$$

(iii) CAPACIDAD CALORÍFICA

$$C_x = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_x = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_x \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_x = - \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_x = \frac{N \epsilon}{k_B T} \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{s+1}{e^{\beta \epsilon (s+1)} - 1} \right) + \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{e^{\beta \epsilon} - 1} \right) \right] \quad \xrightarrow{x = \beta \epsilon}$$

$$\Rightarrow C_x = N k_B \left[\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} - \frac{(s+1)^2 x^2 e^{(s+1)x}}{(e^{(s+1)x} - 1)^2} \right]$$

LIMITES

$$* x \rightarrow 0 (\lambda \rightarrow 0; T \rightarrow \infty) \quad \boxed{\lim_{x \rightarrow 0} C_x = 0}$$

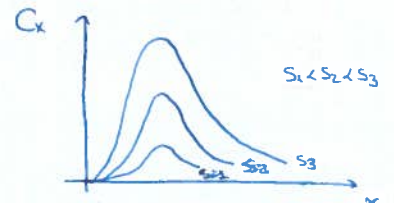
$$- \lim_{x \rightarrow 0} \frac{(ax)^2 e^{ax}}{(e^{ax} - 1)^2} = \lim_{x \rightarrow 0} (e^{ax}) \lim_{x \rightarrow 0} \frac{(ax)^2}{(e^{ax} - 1)^2} \stackrel{\text{L'Hôpital}}{\neq} \lim_{x \rightarrow 0} \frac{2(ax) \cdot a}{2(e^{ax} - 1)e^{ax}} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{ax}{e^{ax}(e^{ax} - 1)} \stackrel{\text{L'Hôpital}}{\neq} \lim_{x \rightarrow 0} \frac{a}{e^{ax} - 1} \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{e^{ax}}$$

$$\stackrel{\text{L'H}}{\neq} \lim_{x \rightarrow 0} \frac{a}{ae^{ax}} = 1$$

$$- \lim_{x \rightarrow 0} C_x = \lim_{x \rightarrow 0} Nk_B \left\{ \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} - \frac{(s+1)^2 x^2 e^{(s+1)x}}{(e^{(s+1)x} - 1)^2} \right\} = Nk_B [1 - 1] = 0$$

$$* x \rightarrow \infty (\lambda \rightarrow \infty, T \rightarrow 0) \quad \boxed{\lim_{x \rightarrow \infty} C_x = 0} \quad \text{= Resultado compatible 3º ppio}$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_x = Nk_B \left\{ \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} - \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^2 (s+1)^2 e^{(s+1)x}}{[e^{(s+1)x} - 1]^2} \right\} = 0$$



puede demostrarse que la capacidad calorífica es positiva $C_x > 0$ en todo el rango de temperaturas (sistema no presenta estabilidades que provoquen una transición de fase $\Rightarrow C_x \text{ posee } < 0$)

(iv) ENTROPÍA

$$S = k_B \ln Z + \frac{\bar{E}}{T} = Nk_B \ln [1 - e^{-\beta \lambda (s+1)}] - Nk_B \ln [1 - e^{-\beta \lambda}] = \frac{N(s+1)k_B \beta \lambda}{e^{\beta \lambda (s+1)} - 1} + \frac{Nk_B \beta \lambda}{e^{\beta \lambda} - 1} \stackrel{\text{L'H}}{\neq}$$

$$\frac{S}{Nk_B} = \ln [1 - e^{-(s+1)x}] - \ln [1 - e^{-x}] - \frac{(s+1)x}{e^{\beta \lambda (s+1)} - 1} + \frac{x}{e^x - 1} \quad x = \beta \lambda$$

LIMITES

$$* x \rightarrow 0 (\lambda \rightarrow 0, T \rightarrow \infty)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{S}{Nk_B} \right) = \lim_{x \rightarrow 0} \left[\ln \left(\frac{1 - e^{-(s+1)x}}{1 - e^{-x}} \right) \right] - \lim_{x \rightarrow 0} \frac{(s+1)x}{e^{(s+1)x} - 1} + \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x}{e^x - 1} = \ln \left[\lim_{x \rightarrow 0} \frac{(s+1)e^{-(s+1)x}}{e^{-x}} \right] \cdot \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{e^{(s+1)x} - 1} +$$

$$+ \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{e^x - 1} = \ln(s+1) - 1 + 1 \Rightarrow \boxed{\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{S}{Nk_B} \right) = \ln(s+1)} \quad \text{= n° de niveles accesibles energéticos}$$

$$* x \rightarrow \infty (\lambda \rightarrow \infty, T \rightarrow 0)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left(\frac{S}{Nk_B} \right) = \ln 1 - \ln 1 = 0 \Rightarrow \boxed{\lim_{x \rightarrow \infty} \left(\frac{S}{Nk_B} \right) = 0} \quad \begin{aligned} &\text{= verifica 3ª ley} \\ &\text{= todas las partículas en el estado fundamental, sistema no degenerado.} \end{aligned}$$

SISTEMA DE DOS NIVELES DE ENERGÍA

■ Consideremos un sistema físico en equilibrio térmico a la temperatura T formado por N constituyentes independientes y distinguibles, que presenten grados de libertad asociados a un espectro formado por dos niveles de energía ϵ_0, ϵ_1

$$\hat{H}_i |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \Rightarrow \epsilon_0 = 0, \epsilon_1 = \epsilon$$

■ La función de partición:

$$Z_i = 1 + e^{-\beta \epsilon} \Rightarrow \boxed{Z_N = Z_i^N = (1 + e^{-\beta \epsilon})^N} \quad \text{= con esto podemos obtener toda la termodinámica del sistema.}$$

4.6.2. SISTEMAS PARAMAGNÉTICOS DE PARTÍCULAS INDEPENDIENTES.

■ Cuando un cuerpo macroscópico, inicialmente desmagnetizado, se somete a la acción de un campo magnético \vec{B} , adquiere una magnetización media por unidad de volumen \vec{M} paralela a la dirección del campo aplicado.

→ mismo sentido (material paramagnético) } distinto origen físico.
→ sentido opuesto (material diamagnético)

• PARAMAGNETISMO Elementos constituidos con momentos magnéticos permanentes $\vec{\mu}$ orientados al azar por la energía térmica en ausencia de \vec{B} externo

La solo en materiales con $\vec{\mu}$ permanentes

• DIAMAGNETISMO Momentos magnéticos inducidos en los elementos constituidos por la presencia del \vec{B} externo; el estado de movimiento de los e^- se opone a la presencia (Ley de Lenz)

La presente en todos los materiales

PARAMAGNETISMO

■ Consideremos un cuerpo macroscópico en equilibrio térmico con un baño a temperatura T , formado por N constituyentes independientes y fijos en los nodos de una red cristalina de distinguibles.

→ cada constituyente presente un momento magnético

$$\vec{\mu} = g \frac{e}{2m_e} \vec{J} \quad \text{con } g = \text{factor Landé} \left(g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right)$$

■ En ausencia de campo externo, los $\vec{\mu}$ se orientan al azar por la energía térmica y magnetización promedio nula. El hamiltoniano en presencia de campo externo

$$H = \sum_{i=1}^N H_i = \sum_{i=1}^N (H_{0i} - \vec{\mu}_i \cdot \vec{B}) = \sum_{i=1}^N \left(H_{0i} - g \frac{e}{2m_e} \vec{J}_i \cdot \vec{B} \right)$$

donde $H_{0i} \equiv$ energías propias de las partículas en la red, que tomaremos como origen arbitrario de energías. En lo que sigue consideraremos únicamente el hamiltoniano asociado a los grados de libertad magnéticos

$$H_i = -g \frac{e}{2m_e} \vec{J}_i \cdot \vec{B} = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B} \rightarrow \boxed{H_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_i}$$

■ Eligiendo (sin perder generalidad) los ejes de forma que $\vec{B} = B\hat{z} \Rightarrow H_i = -g \frac{e}{2m_e} J_{zi} B$

$$\left. \begin{aligned} J_z |j, m_j\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |j, m_j\rangle \\ J_z |j, m_j\rangle &= m_j \hbar |j, m_j\rangle \end{aligned} \right\} \quad -j \leq m_j \leq j \equiv 2j+1 \text{ valores posibles}$$

de tal forma que los autoestados y autovalores del hamiltoniano de la partícula son:

$$H_i |j, m_j\rangle = E_{mj} |j, m_j\rangle$$

$$(N = g\mu_B m_e)$$

$$\boxed{E_{mj} = -g\mu_B m_j B}$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = \text{magneton Bohr}$$

$2j+1$ niveles de energía no degenerados o equiespaciados

$$\Delta = |E_{mj+1} - E_{mj}| = g\mu_B B$$

■ Tendremos que la función de partición canónica de una partícula del sistema:

$$z_i = \sum_{m_j=-j}^j e^{-\beta E_{mj}} = \sum_{m_j=-j}^j e^{\beta g\mu_B m_j B} = \frac{e^{-\beta g\mu_B B j} - e^{\beta g\mu_B B (j+1)}}{1 - e^{\beta g\mu_B B}} = \frac{e^{-\beta g\mu_B B (j+1/2)} - e^{\beta g\mu_B B (j+1/2)}}{e^{-\beta g\mu_B B/2} - e^{\beta g\mu_B B/2}} \rightarrow$$

$$\Rightarrow z_i = \frac{\sinh[\beta g\mu_B B (j+1/2)]}{\sinh[\beta g\mu_B B/2]}$$

→ y la función de partición total $Z_N = z_i^N$

$$\ln Z_N = -\frac{F(T, N)}{k_B T} = N \left\{ \ln \left[\sinh(\beta g\mu_B B (j+1/2)) \right] - \ln \left[\sinh(\beta g\mu_B B/2) \right] \right\}$$

expresión que contiene toda la info. termodinámica del sistema.

(i) ENERGÍA INTERNA

$$\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_N = - N g \mu_B j B_j(\beta g \mu_B j B)$$

función de Brillouin =
$$B_j(x) = \frac{2j+1}{2j} \coth \left(\frac{2j+1}{2j} x \right) - \frac{1}{2j} \coth \left(\frac{x}{2j} \right)$$

→ en el caso $j=1/2$:

$$B_j(x) = B_{1/2}(x) = 2 \coth(2x) - \coth(x) = 2 \frac{1}{\tanh(2x)} - \frac{1}{\tanh(x)} \neq 2 \frac{1 + \tanh^2(x)}{2 \tanh(x)} - \frac{1}{\tanh(x)} = \frac{\tanh^3(x)}{\tanh(x)} \neq \tanh(x)$$

→ $B_{1/2}(x) = \tanh(x)$

→ así por $j=1/2 \Rightarrow \bar{E} = - \frac{N g \mu_B B}{2} \tanh(\beta g \mu_B B/2)$

(ii) CAPACIDAD CALORÍFICA

$$C_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_N = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_N \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_N = \frac{-1}{k_B T^2} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_N = \frac{N g \mu_B B}{2 k_B T^2} \frac{g \mu_B B/2}{\cosh^2(\beta g \mu_B B/2)} \Rightarrow C_v = N k_B \frac{(\beta g \mu_B B/2)^2}{\cosh^2(\beta g \mu_B B/2)} \quad (j=1/2)$$

(iii) MAGNETIZACIÓN

$$\bar{M} = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_T = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial B} \right)_T = N g \mu_B j B_j(\beta g \mu_B j B) \Rightarrow \bar{M} = \frac{N g \mu_B}{2} \tanh(\beta g \mu_B j B) \quad (j=1/2)$$

(iv) CASOS LÍMITE

— ALTAS TEMPERATURAS ($\beta g \mu_B j B \rightarrow 0$; $x \rightarrow 0$) — \Rightarrow campo intenso

$$\lim_{x \rightarrow 0} B_j(x) \approx \frac{j+1}{3j} x \Rightarrow B_j(\beta g \mu_B j B) \rightarrow \frac{j+1}{3j} \beta g \mu_B j B \Rightarrow \bar{M} \approx \frac{N (g \mu_B)^2 j(j+1)}{3 k_B} \frac{B}{T} = \text{LEY CURIE}$$

— BAJAS TEMPERATURAS ($\beta g \mu_B j B \rightarrow \infty$; $x \rightarrow \infty$) —

$$\lim_{x \rightarrow \infty} B_j(x) \approx 1 \Rightarrow B_j(\beta g \mu_B j B) \rightarrow 1 \Rightarrow \bar{M} \rightarrow N g \mu_B j = \text{todos los espines se alinean en la dirección del campo externo aplicado} \Rightarrow \text{predominio } E_{\text{ext}} \text{ sobre } E_{\text{termica}}$$

— LÍMITE CLÁSICO —

• El caso de grandes números cuánticos $j \rightarrow \infty \Rightarrow$ orientaciones continuas $\sum_j \rightarrow \int d\Omega$

• $\mu_B \rightarrow 0$; $g \mu_B j \rightarrow \mu$

$$\cdot B_\infty(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} = \mathcal{L} \Rightarrow \text{función Langevin} ; \bar{M} = N \mu \mathcal{L}(\beta g \mu_B j B)$$

— NOTA —

Para obtener la magnetización del sistema podemos usar que

$$F = \bar{E} - TS = \bar{E} - T [k (\ln Z + \beta \bar{E})] = \bar{E} - kT \ln Z + \bar{E} \Rightarrow F = -kT \ln Z$$

$$F = U - TS - MB \Rightarrow dF = TdS - pdV + BdM - TdS - SdT - HdB - BdM \Rightarrow dF = -SdT - pdV - HdB \Rightarrow M = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)$$

Esto d de la Pubic se lo saco de la magnetización

$$\bar{M} = +kT \frac{\partial \ln Z}{\partial B} \Rightarrow \text{puede demostrarse a través de transformaciones de Legendre (no como hace el de la Pubic)}$$

4.6.3. SIST. OSCILADORES ARMÓNICOS INDEPENDIENTES

Consideramos un sistema formado por N osciladores armónicos unidimensionales independientes y distinguibles en equilibrio térmico a la temperatura T

Los autoestados y autovalores del hamiltoniano de un oscilador son

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \Rightarrow E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \text{ con } n=0,1,\dots \Rightarrow \infty \text{ niveles posibles equiespaciados}$$

$\lambda = \hbar \omega$

Obteniendo la función de partición:

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}} \Rightarrow Z_1 = \frac{1}{2 \sinh(\beta\hbar\omega/2)}$$

conociendo la función de partición $\ln Z_N = -N \ln [2 \sinh(\beta\hbar\omega/2)]$:

$$\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} \right)_N = N \frac{\cosh(\beta\hbar\omega/2)}{\sinh(\beta\hbar\omega/2)} \frac{\hbar\omega}{2} \Rightarrow \boxed{\bar{E} = N \frac{\hbar\omega}{2} \coth(\beta\hbar\omega/2)}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right) \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right) = - \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right) = \frac{N \hbar \omega}{2 k_B T^2} \operatorname{cosech}^2(\beta\hbar\omega/2) \frac{\hbar\omega}{2} \Rightarrow \boxed{C_V = N k_B \frac{(\hbar\omega/2)^2}{\sinh^2(\beta\hbar\omega/2)}}$$

