

Mecést - JUNEO 2021

Cuestiones:

A):

termostato  $\Rightarrow$  caso canónico  $\Rightarrow$  2 cantidades

conservadas:

$$1 = \sum_c P_c$$

$$\bar{E} = \sum_c E_c \cdot P_c$$

ppro de entropía máxima:

$$L = S\{P_c\} + \alpha' \cdot \sum P_c + \beta' \cdot \sum E_c P_c =$$

$$= -\frac{k_B}{1-q} \left[ 1 - \sum_{c=1}^{\Omega} P_c^q \right] + \alpha' \sum P_c + \beta' \sum E_c P_c \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \delta L = + \frac{k_B}{1-q} \left( + q \sum_{c=1}^{\Omega} P_c^{q-1} \cdot \delta P_c \right) + \alpha' \sum \delta P_c + \beta' \sum E_c \delta P_c =$$

$$= \sum_{c=1}^{\Omega} \left[ \frac{q k_B}{1-q} P_c^{q-1} + \alpha' + \beta' E_c \right] \delta P_c = 0.$$

Como la igualdad debe cumplirse para cualquier variación del número de la distribución de probabilidad  $\Rightarrow$

$$\Rightarrow \forall \delta P_c$$

Se debe cumplir:

$$\frac{q}{1-q} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot P_c^{q-1} + \alpha' + \beta' E_c = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{q}{1-q} P_c^{q-1} = - \underbrace{\frac{\alpha'}{\frac{1}{\beta}}}_d - \underbrace{\frac{\beta'}{\frac{1}{\beta}}}_{\beta} E_c \Rightarrow$$

$$\Rightarrow P_c^{q-1} = \frac{1-q}{q} [\alpha + \beta E_c] =$$
$$= \frac{(1-q)\alpha - (q-1)\beta E_c}{q} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow P_c = \frac{[(1-q)\alpha - (q-1)\beta E_c]^{1/(q-1)}}{q^{q-1}}$$

$$\underline{\alpha(1-q) = 1} \Rightarrow \underline{\alpha = \frac{1}{1-q}}$$

$$Z_q =$$

$$P_c = \frac{[1 - \beta(q-1)E_c]^{1/(q-1)}}{Z_q} \quad \left. \begin{array}{l} \alpha = \frac{1}{1-q} \\ Z_q = q^{q-1} \end{array} \right\}$$

$$P_c(q) = \frac{[1 - \beta(q-1)E_c]^{1/(q-1)}}{q^{q-1}}$$

El límite  $z \rightarrow 1$  da:

$$\lim_{z \rightarrow 1} P_L(z) = \lim_{z \rightarrow 1} \frac{[1 - \beta(z-1)E_L]^{1/\beta-1}}{z^{\beta-1}}$$

el límite del denominador es 1:

$$\lim_{z \rightarrow 1} z^{\beta-1} = 1^0 = 1$$

y  $\lim_{z \rightarrow 1} z-1 = 0$ , luego el límite se reduce

a:

$\lim_{z \rightarrow 1} 1^{1/\beta-1}$ , que equivale al límite

$1^\infty$ , donde podemos usar

$$x = \frac{1}{z-1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \lim_{z \rightarrow 1} P_L(z) \equiv \lim_{x \rightarrow \infty} \left[ 1 - \frac{\beta E_L}{x} \right]^x =$$

$$= \lim_{x \rightarrow \infty} f(x)^{g(x)} = \lim_{x \rightarrow \infty} e^{g(x) \cdot (f(x)-1)} =$$

$$= \lim_{x \rightarrow \infty} e^{x \left[ 1 - \frac{\beta E_L}{x} - 1 \right]} = \lim_{x \rightarrow \infty} e^{-\beta E_L} = e^{-\beta E_L}$$

luego  $\lim_{z \rightarrow 1} P_L = e^{-\beta E_L}$

Recurriríamos la distribución canónica

2):  $N$

Sistema de  ~~$N$~~   $N$  partículas

Sistema de  $N$  subsistemas, independientes y separados ( $Z_N = Z_1^N$ ) cada uno con un espectro de 3 niveles de energía  $\Rightarrow$

$$\Rightarrow Z_1 = \sum$$

equilibrio con un termómetro  $\Rightarrow$

$$\Rightarrow Z_1 = \sum_{n=1}^3 e^{-\beta E_n} = e^0 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E} =$$

$$= \boxed{1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E} = Z_1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{Z_N = (1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E})^N}$$

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E}) =$$

$$= +N \frac{(1) e^{-\beta E} + (2) e^{-2\beta E}}{1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E}} =$$

$$= N E \cdot \frac{e^{-\beta E} + 2 e^{-2\beta E}}{1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E}} =$$

$$= \boxed{N E \cdot \frac{e^{\beta E} + 2}{e^{2\beta E} + e^{\beta E} + 1}} = \bar{E}$$

$$S = k_B \ln Z_N + \frac{\bar{E}}{T} =$$

$$S = k_B W \ln [1 + e^{-\beta \epsilon} + e^{-2\beta \epsilon}] + \frac{N \bar{E}}{T} \left[ \frac{e^{\beta \epsilon} + 2}{e^{2\beta \epsilon} + e^{\beta \epsilon} + 1} \right]$$

[3]:

el número de ocupación,  $n_n$ , nos indica el número de partículas que ocupan un estado energético  $\epsilon_n$ . Para los estadísticos BE y FD este valor (o su promedio) simplifica el cálculo de promedios de magnitudes macroscópicas, pues:

$$\ln \Omega = \pm \sum_n \ln [1 \pm e^{-\beta(\epsilon_n - \mu)}]$$

$$\bar{n}_n = \frac{-1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \epsilon_n} = \mp k_B T \frac{\partial}{\partial \epsilon_n} \ln [1 \pm e^{-\beta(\epsilon_n - \mu)}] =$$

$$= \mp k_B T \cdot \frac{\pm \beta e^{-\beta(\epsilon_n - \mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\epsilon_n - \mu)}} =$$

$$= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_n - \mu)} \pm 1} = \bar{n}_n$$

O con el paso al continuo:

$$\bar{n}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} \pm 1}$$

es la forma  $\bar{n}(\epsilon)$  simple para el cálculo de momentos y otras propiedades a:

$$\bar{N} = \int_0^{\infty} \bar{n}(\epsilon) \cdot g(\epsilon) d\epsilon$$

$$\bar{A} = \int_0^{\infty} \alpha(\epsilon) \cdot g(\epsilon) \cdot \bar{n}(\epsilon) d\epsilon$$

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} \epsilon \cdot \bar{n}(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon$$

Cálculos (en general) más simples que la integración directa (o suma de la serie) de la función de partición de cada estadística.

El límite clásico es una conexión límite en la que se recupera la estadística de Maxwell-Boltzmann de los números de ocupación, la aproximación clásica:

$$\bar{n}_n = \frac{e^{-\beta(\epsilon_n - \mu)}}{e}$$

Las estadísticas de MA FO y BE recuperan la de MB cuando  $\mu \pm 1$  es despreciable frente a  $e^{\beta(E_n - \mu)}$ :

$$\text{Si } e^{\beta(E_n - \mu)} \gg 1 \gg -1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow e^{\beta(E_n - \mu)} \pm 1 \approx e^{\beta(E_n - \mu)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \bar{n}_n^{\text{FO}} = \frac{1}{e^{\beta(E_n - \mu)} \pm 1} \approx e^{-\beta(E_n - \mu)} = \bar{n}_n^{\text{MB}}$$

Las condiciones en las que esto se da ( $e^{\beta(E_n - \mu)} \gg 1$ ) son las de bajas densidades y altas temperaturas que recuperan definen las condiciones clásicas de la mecánica estadística.

4:

La aproximación adiabática es la hipótesis de que el movimiento de los núcleos y de los electrones en las moléculas se pueden tratar de forma independiente. Esto se basa en el rápido movimiento de los electrones respecto a los movimientos de los núcleos, lo que en esencia, se traduce en que los electrones perciben la el campo de los núcleos como el debido a cargas estáticas.

En el caso de ~~partículas~~ <sup>moléculas</sup> de átomos, esto implica que el hamiltoniano puede separarse en  $\zeta$ :

$$H = H_{\text{tras}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{vib}} + H_{\text{el}} + H_{\text{spin}} \rightarrow 0$$

el hamiltoniano debido a la energía de spin suele despreciarse, luego:

$$H \approx H_{\text{tras}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{vib}} + H_{\text{el}}$$

Cada uno de estos  $H$  tiene en origen y aporta un número de grados de libertad:

$H_{tras}$ : hamiltoniano de traslación 3D  $\Rightarrow$  3 grados

$H_{rot}$ : hamiltoniano de rotación de los 2 <sup>núcleos</sup> ~~partículas~~ d. respecto a los 2 ejes principales de rotación  $\Rightarrow$  2 grados

$H_{vib}$ : h. de vibración de los ~~partículas~~ núcleos a lo largo del eje que une sus centros de masa  $\Rightarrow$  1 grado

Total: 6 grados

$H_{el}$ : hamiltoniano de la nube electrónica (los electrones que rodean los núcleos)

Estos hamiltonianos conllevan que la función de partición del sistema sea:

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!}, \quad Z_1 = Z_{tras} Z_{rot} Z_{vib} Z_{el}$$

$Z_{tras}$  es la función de partición del movimiento 3D en una caja  $Z_{tras} = \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}$ ,  
con  $m = m_1 + m_2$ , la masa total de los núcleos

( $m_{nuc} \gg m_{el}$ )

$Z_{vib}$  es la función de partición del oscilador armónico 1D

que sabemos que es:

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\frac{1}{2} + n) \hbar \omega} = e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\hbar \omega \beta})^n =$$

$$= \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\hbar \omega \beta}} = \frac{1}{e^{\frac{\beta \hbar \omega}{2}} - e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}} = \boxed{\frac{1}{2 \sinh(\frac{\hbar \omega \beta}{2})}}$$

$Z_{el}$  es la función de partición de los electrones, que a efectos prácticos, puede reducirse a un sistema de 2 niveles energéticos: fundamental ( $E_0$ ) y primer excitado ( $E_1$ )

$$\boxed{Z_{el} \approx e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}}$$

Finalmente, que sería la función de partición debida a la rotación. Sin entrar en detalle, puede corroborarse (con el tratamiento cuántico de la energía de rotación) que:

$$\boxed{Z_{\text{rot}} \approx \frac{T}{\Theta_J}}, \quad \Theta_J = \frac{\hbar^2}{2I \cdot M_B} ; \begin{cases} \hbar: \text{cte. Planck} \\ M_B: \text{cte. Boltz.} \\ I: \text{momento de inercia} \end{cases}$$

Luego para una molécula diatómica:

$$\boxed{Z_T \approx \frac{T}{\Theta_J} \cdot \frac{[e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}]}{2 \sinh(\frac{\hbar \omega \beta}{2})} \cdot \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Problemas:

[1]:

Si la cadena es unidimensional, solo hay 2 estados para el dipolo:  $\pm d$  (usare  $d$  para referirme al dipolo  $q$  y  $p$  para la probabilidad). es decir: paralelo al campo eléctrico  $q$  ( $+d$ ) ~~o antiparalelo~~ o antiparalelo ( $-d$ )

Supongamos que cada eslabón tiene una probabilidad de estar en  $+d$   $q$ :  $P_+$  y una de estar en  $-d$ :  $P_-$

Sumando las cantidades:

$$P_+ + P_- = 1$$

$$N = n_+ + n_- = N(P_+ + P_-) = N$$

$\underbrace{\quad}_{N \cdot P_+} \quad \underbrace{\quad}_{N \cdot P_-}$

$$\langle d \rangle = d \cdot n_+ - d \cdot n_- = Nd [P_+ - P_-]$$

Si calculamos  $\frac{d\langle d \rangle}{dt}$ :

$$\frac{d\langle d \rangle}{dt} = Nd \left[ \frac{dP_+}{dt} - \frac{dP_-}{dt} \right]$$

y con la ec. muestra:

$$\frac{dP_+}{dt} = P_- w_{-+} - P_+ w_{+-}$$

$$\frac{dP_-}{dt} = P_+ w_{+-} - P_- w_{-+}$$

$$\frac{dP_+}{dt} = - \frac{dP_-}{dt}$$

$$\frac{dP_+}{dt} - \frac{dP_-}{dt} = 2 \frac{dP_+}{dt} = 2(P_- w_{-+} - P_+ w_{+-})$$

~~...~~

Primer

$$P_+ + P_- = 1 \Rightarrow P_+ = 1 - P_- \Rightarrow \\ \Rightarrow P_- = 1 - P_+$$

$$Nd (P_+ - P_-) = Nd [P_+ - 1 + P_+] = \\ = [2P_+ - 1] Nd = \langle P \rangle \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2P_+ = \frac{\langle P \rangle}{Nd} + 1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{P_+ = \frac{\langle P \rangle}{2Nd} + \frac{1}{2}}$$

$$\frac{dP_+}{dt} - \frac{dP_-}{dt} = \mu [1 - P_+] \omega_{-+} - P_+ \omega_{+-} =$$

$$= \omega_{-+} - P_+ [\omega_{-+} + \omega_{+-}] =$$

$$= \omega_{-+} - \left( \frac{\langle P \rangle}{2Nd} + \frac{1}{2} \right) [\omega_{-+} + \omega_{+-}] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{d\langle P \rangle}{dt} = 2 \cdot Nd \left[ \omega_{-+} - \left( \frac{\langle P \rangle}{2Nd} + \frac{1}{2} \right) [\omega_{-+} + \omega_{+-}] \right] = \\ = \cancel{Nd} \omega_{-+} - \langle P \rangle [\omega_{-+} + \omega_{+-}] - Nd [\omega_{-+} + \omega_{+-}] =$$

$$= Nd [\omega_{-+} - \omega_{+-}] - \langle P \rangle [\omega_{-+} + \omega_{+-}]$$

definamos ahora:

$$\Sigma = \omega_{-+} + \omega_{+-}$$

$$\Delta = \omega_{-+} - \omega_{+-}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{d\langle P \rangle}{dt} = \Delta Nd - \Sigma \cdot \langle P \rangle}$$

con esto en mente resolvemos la ED de coeficientes constantes:

$$d_t \frac{dy}{dt} + \Sigma y = \Delta Nd$$

Primero resolvemos la homogénea:

$$\frac{dy}{dt} = -\Sigma y \Rightarrow \frac{dy}{y} = -\Sigma dt \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dy \ln(y) = A - \Sigma dt \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{y_h(t) = C_0 e^{-\Sigma t}}$$

La solución particular se consigue asumiendo:

$$y_p(t) = C(t) \cdot e^{-\Sigma t} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{dy_p}{dt} + \Sigma y_p = \Delta Nd \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C' e^{-\Sigma t} + C \cdot (-\Sigma) e^{-\Sigma t} + C e^{-\Sigma t} \cdot \Sigma = \Delta Nd \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C'(t) \cdot e^{-\Sigma t} = \Delta Nd \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C'(t) = \Delta Nd \cdot e^{\Sigma t} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C(t) = \frac{\Delta Nd}{\Sigma} \cdot e^{\Sigma t} \quad (\text{no añadimos } C_2)$$

Luego:

$$y(t) = \langle P \rangle(t) = y_p(t) + y_h(t) =$$
$$= \frac{\Delta W_d}{\Sigma} \cdot \frac{e^{\Sigma t} - e^{-\Sigma t}}{2} + C_0 e^{-\Sigma t} \Rightarrow$$

$\Rightarrow$

$$\langle P \rangle(t) = \frac{[w_{-+} - w_{+-}]}{[w_{-+} + w_{+-}]} W \cdot d + C_0 e^{-[w_{-+} + w_{+-}]t}$$

Para tiempos suficientemente grandes, se

alcanza  $t \rightarrow \infty \Rightarrow \langle P \rangle_\infty = \frac{[w_{-+} - w_{+-}]}{[w_{-+} + w_{+-}]} W d$

en tiempos suficientemente grandes, se alcanza el equilibrio  $\Rightarrow$  usamos la función

de partición  $\Rightarrow$

$$Z_p = \begin{cases} P_+ = \frac{e^{-\beta E_+}}{2} = \frac{e^{-\beta E_d}}{2} \\ P_- = \frac{e^{-\beta E_-}}{2} = \frac{e^{+\beta E_d}}{2} \end{cases}$$

2 niveles

y como estamos en equilibrio:

$$\frac{dP_+}{dt} = 0 \Rightarrow P_+ w_{+-} = P_- w_{-+} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left[ \frac{w_{+-}}{w_{-+}} = \frac{P_-}{P_+} \right] \Leftarrow \text{balance detallado}$$

$\Rightarrow$

$$\langle P \rangle_{\infty} = \frac{W_{+}}{W_{+} + W_{-}} \left[ \frac{W_{+} - 1}{W_{+}} \right] \quad W_d = \frac{\left[ \frac{P_r}{P_-} - 1 \right]}{\left[ \frac{P_r}{P_-} + 1 \right]} W_d$$

$$= \frac{\left[ \frac{e^{-\beta E_d/2} - 1}{e^{\beta E_d/2}} \right]}{\frac{e^{-\beta E_d/2}}{e^{\beta E_d/2}} + 1} \quad W_d = \frac{e^{-\beta E_d} - e^{\beta E_d}}{e^{-\beta E_d} + e^{\beta E_d}} W_d =$$

$$= \frac{-2 \sinh(\beta E_d)}{2 \cosh(\beta E_d)} W_d \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle P \rangle_{\infty} = - \tanh(\beta E_d) W_d$$

nota: tome mal el signo del estado con más energía, de ahí que se salga un  $-$  el estado menos energético de un dipolo eléctrico es el alineado con el campo  $\vec{E}$ , no el anti-alineado. ~~esto~~ Corregir esto cambia el signo de  $\langle P \rangle_{\infty}$ :

$$\Rightarrow \langle P \rangle_{\infty} = \tanh \left[ \frac{E_d}{k_B T} \right] W_d \approx \frac{E_d}{k_B T} W_d$$

Véase entonces que el término independiente  $k_B T \gg E_d$  de  $\langle P \rangle_{\infty}$  es

$$\frac{E_d}{k_B T} W_d = \frac{E_d^2}{k_B T} W = \langle P \rangle_{\infty}$$

Por lo tanto:

$$\langle P \rangle(t) = \langle P \rangle_0 + c_0 e^{-\Sigma t}$$

$$\langle P \rangle(0) = \langle P \rangle_0 = \langle P \rangle_0 + c_0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow c_0 = \langle P \rangle_0 - \langle P \rangle_\infty \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle P \rangle(t) = \langle P \rangle_\infty (1 - e^{-\Sigma t}) + \langle P \rangle_0 e^{-\Sigma t}$$

que explícitamente:

$$\langle P \rangle(t) = \frac{Ed^2}{4\pi T} \cdot N \left( 1 - e^{-(\omega_+ + \omega_-)t} \right) + \langle P \rangle_0 e^{-(\omega_+ + \omega_-)t}$$

Algunos ~~resultados~~ de interés y interesantes:

$$\text{Si } E=0 \Rightarrow \langle P \rangle(t) = \langle P \rangle_0 e^{-\Sigma t} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle P \rangle_{\infty}^{E=0} = 0, \quad \text{a campo nulo y}$$

tiempos largos, la polarización media es nula como cabía esperar.

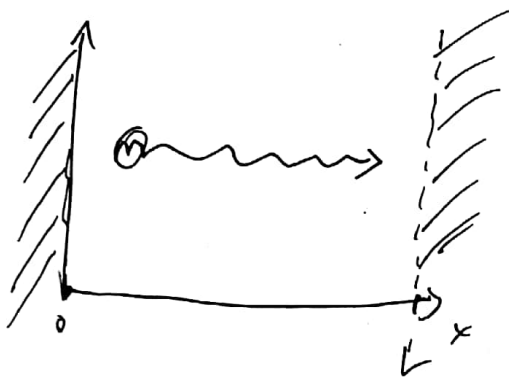
A altas temperaturas y  $t \gg T$  grandes ( $t, T \gg$ )

$$\langle P \rangle(t) \approx \langle P \rangle_0 e^{-\Sigma t} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0, \quad \text{temperaturas}$$

altas devuelven el mismo resultado que campo nulo: desorden total en la polarización.

[2]:

partícula aislada de masa  $m$  que se mueve en 1D ~~en~~, con energía cinética entre  $E$  y  $E \pm \delta E$ , el espacio 1D es el intervalo ~~en~~:  $0, L$ :



clásicamente;

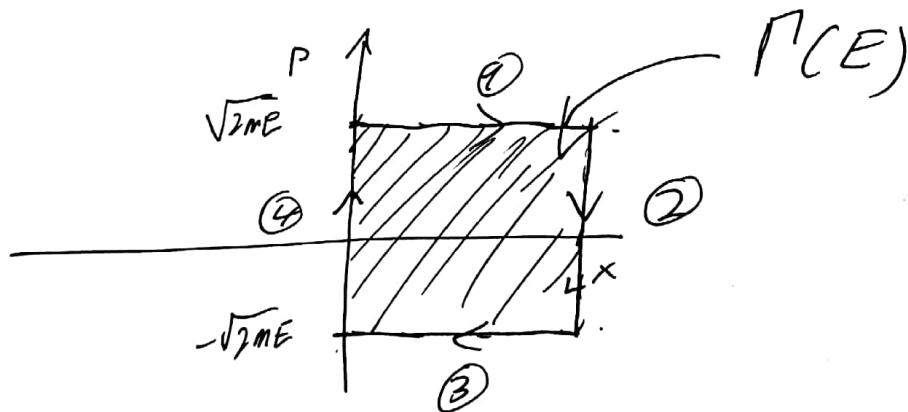
$$\Rightarrow E = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p = \pm \sqrt{2mE}$$

$$|p_m| = \sqrt{2mE}$$

$E), \delta E)$ :

$E)$ : El espacio de fases de esta partícula es el rectángulo:



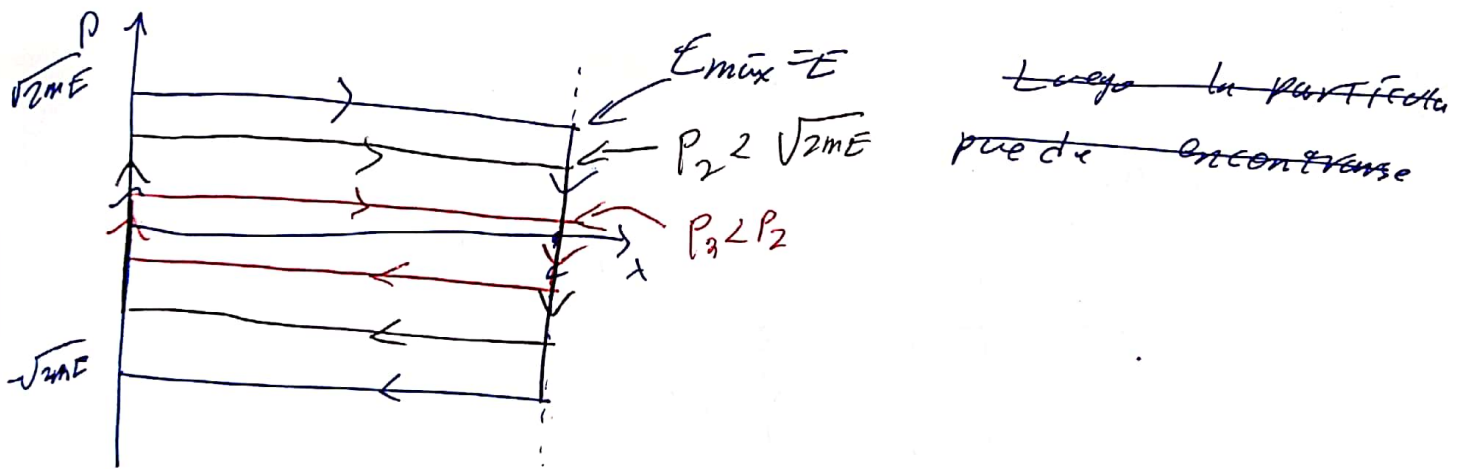
Es decir, veiga con momento  $\sqrt{2mE}$  de  $0$  a  $L$  (1) choca con la pared e invierte su momento (2) y va hacia atrás con momento  $-\sqrt{2mE}$  (3), choca en  $0$  con la otra pared y e invierte otra vez su momento (4)

Como estamos en el tratamiento clásico, los microestados son todos y cada uno de los posibles estados de movimiento que se cumplen

$$E_2 \in [H < E], \quad \text{como } H = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{p^2}{2m} < E \Rightarrow |p| < \sqrt{2mE}$$

Esto se traduce en rectángulos de menor altura, pues nada impide a las partículas ir de una pared a otra, por poco momento que tengan:



El volumen físico es por lo tanto la hipersuperficie rectangular:

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h} \int_{-\sqrt{2mE}}^{\sqrt{2mE}} dp \int_0^L dx = \frac{2L\sqrt{2mE}}{h}$$

299): Si inicialmente tenemos  $E = \dots$

$$\Rightarrow \Gamma(E) = \frac{2L}{h} \sqrt{2mE} \Rightarrow \text{PPEO de Boltzmann} \\ \text{caso microcanónico}$$

$$\Rightarrow \boxed{S = L_n \Gamma(E)}$$

Tras formación adiabática  $\Rightarrow dS =$

$$= d(L_n(\Gamma(E))) = \frac{d\Gamma(E)}{\Gamma(E)} = 0 \Rightarrow \boxed{d\Gamma(E) = 0}$$

El volumen fásico permanece constante durante el desplazamiento adiabático

2V)

O.A.U O.A. 1D:

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

Las hipersuperficies cumplen:

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{\omega^2 m}{2} x^2 \leq E \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{p^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E/\omega^2 m} \leq 1 \equiv$$

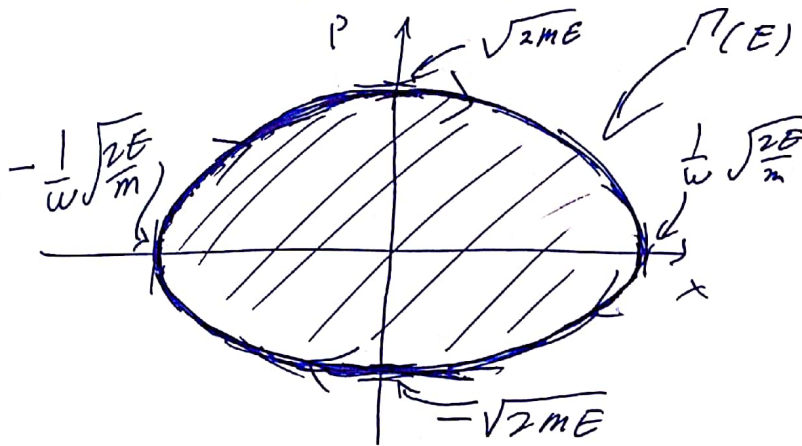
$$\equiv \frac{p^2}{a^2} + \frac{x^2}{b^2} \leq 1 \in \text{hipersuperficie elíptica}$$

$a$  y  $b$  representan los semiejes:

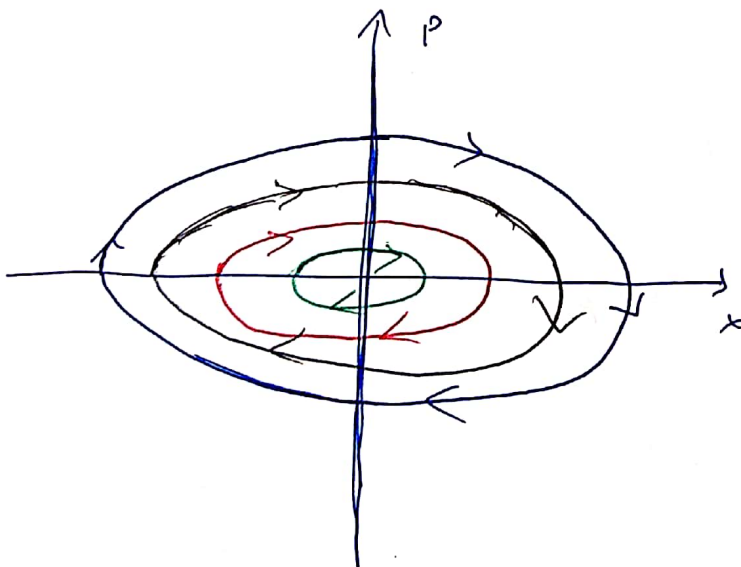
$$a = \sqrt{2mE}$$

$$b = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{2E}{m}}$$

Luego el espacio fásico es:



Evidentemente los microestados con menor energía son elipses más pequeñas:



$$\Gamma(E) = \frac{\pi ab}{h} = \frac{\pi}{h} \cdot \sqrt{2mE} \cdot \sqrt{\frac{2E}{m}} \cdot \omega^{-1} = \frac{2\pi}{h} \frac{E}{\omega} =$$

$$= \boxed{\frac{E}{h\omega} = \Gamma(E)}$$

v):

El tratamiento cuántico de la partícula nos dice que:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \text{ donde } k^2 = \frac{p^2}{\hbar^2} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \cdot n^2$$

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \cdot n^2 \Rightarrow n_m = \sqrt{2mE} \frac{L}{\hbar \pi}$$

El volumen físico son todos los estados con

$n < n_m$ :

$\Gamma = \sum_{n=0}^{n_m} 1$ , o sea suponemos  $n_m$  tan

y cuando  $n$  sea grande el

$$\Gamma = \sum_{n=0}^{n_m} 1 = n_m = \sqrt{2mE} \frac{L}{\hbar \pi} =$$

$$= \frac{2L}{2\pi \cdot \hbar} \sqrt{2mE} = \boxed{\frac{2}{h} L \cdot \sqrt{2mE} = \Gamma(E)}$$

Exactamente el mismo resultado del primer punto.

En cuanto al oscilador armónico:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \omega^2 x^2 \frac{m}{2} \quad \Downarrow \quad \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar \omega \Rightarrow$$

(cuántico)

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar \omega = E, \quad \text{se llamamos } \bar{n} \text{ a}$$

$n + \frac{1}{2}$ , pues hay tantos estados contados por  $\bar{n}$  que contados por  $n$ :

$$\hbar \bar{n} \cdot \hbar \omega = E \Rightarrow \bar{n}_m = \frac{E}{\hbar \omega} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Gamma(E) = \sum_{\substack{\bar{n} \\ E_{\bar{n}} < E}} 1 = \bar{n}_m = \frac{E}{\hbar \omega},$$

es decir,  $\Gamma(E)$  (número de estados) es el número de valores que toma  $\bar{n}$ , esto

es,  $\boxed{\frac{E}{\hbar \omega} = \Gamma(E)}$  exactamente el mismo resultado

que en el caso clásico.

Cabe destacar que los resultados no coincidirían si en los cálculos clásicos no hicieramos la corrección  $\int d\vec{n} d\vec{p} \rightarrow \int \frac{d\vec{n} d\vec{p}}{h}$

$$\int d\vec{n} d\vec{p} \rightarrow \int \frac{d\vec{n} d\vec{p}}{h}$$



Luego:

$$g(\epsilon) = \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{g_s}{\pi} \cdot \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \sqrt{\epsilon} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \bar{E} = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon \cdot \frac{g_s \cdot 2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon =$$

$$= g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon =$$

$$g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \epsilon_F^{5/2} \cdot \frac{2}{5} =$$

$$= \frac{4}{5} g_s \frac{\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{5/2}$$

$$g_s = (2s+1) \cdot \frac{4}{5} \quad \begin{matrix} \downarrow \\ s_e = \frac{1}{2} \end{matrix} \quad 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \bar{E} = \frac{8\pi V}{5 h^3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{5/2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \epsilon_F^{5/2} = \frac{5 h^3 \bar{E}}{8\pi V (2m)^{3/2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{\epsilon_F = \left[ \frac{5 h^3 \bar{E}}{8\pi V (2m)^{3/2}} \right]^{2/5}}$$

~~La tem~~  
 La energía del gas de Fermi a T finita  
~~pero problema~~ es:

$$E(T) = \bar{E}_0 + \delta N \cdot k_B T$$

donde  $\delta N$  es el número de fermiones ~~total~~  
 excitados, calculable por:

$$\delta N = \int_{E_F - k_B T}^{E_F} g(E) \cdot dE = \int_{E_F - k_B T}^{E_F} \left[ F(E_F) - F(E_F - k_B T) \right]$$

$$= g_s \left[ F(E_F) - F(E_F - k_B T) \right]$$

donde extrae  $g_s$  debido a que no lo considere  
 en el cálculo inicial de  $F(E)$ .

Tenemos ahora 2 posibilidades:

1- cálculo directo:

$$E(T) = E_0 + k_B T \cdot \frac{4\pi V}{3h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \overset{=2}{g_s} \left[ E_F^{3/2} - (E_F - k_B T)^{3/2} \right]$$

$$= E_0 + \frac{8\pi k_B V}{3h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \left[ T (E_F)^{\frac{3}{2}} - (E_F - k_B T)^{\frac{3}{2}} T \right]$$

y hacer el cálculo directo  $C = \frac{\partial E}{\partial T}$

$$C = \frac{\partial}{\partial T} \left[ E_0 + A \left[ E_F^{3/2} \cdot T - (E_F - \mu_0 T)^{3/2} \cdot T \right] \right]$$

$$\text{con } A = \frac{8\pi V m_B (2m)^{3/2}}{3h^3}$$

Luego como  $E_0 \neq E_0(T) \Rightarrow$

$$\Rightarrow C = A \cdot \left[ E_F^{3/2} - \frac{\partial}{\partial T} \left[ (E_F - \mu_0 T)^{3/2} \cdot T \right] \right] =$$

$$= A \cdot \left\{ E_F^{3/2} - T \cdot \frac{3}{2} (E_F - \mu_0 T)^{1/2} \cdot (-\mu_0) - (E_F - \mu_0 T)^{3/2} \right\} =$$

$$= A \cdot \left\{ E_F^{3/2} + \frac{3}{2} \mu_0 T (E_F - \mu_0 T)^{1/2} - (E_F - \mu_0 T)^{3/2} \right\}$$

$$C = \frac{8\pi V m_B V}{3h^3} (2m E_F)^{3/2} \left[ 1 + \frac{3}{2} \frac{\mu_0 T}{E_F} \left( 1 - \frac{\mu_0 T}{E_F} \right)^{1/2} - \left( 1 - \frac{\mu_0 T}{E_F} \right)^{3/2} \right]$$

o hacer una aproximación a primer orden de  $\Gamma(E_F - k_B T)$ :

$$\Gamma(E_F - k_B T) \approx \Gamma(E_F) - k_B T \cdot g(E_F) \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \delta W &\approx g_s \left[ \cancel{\Gamma(E_F)} - \cancel{\Gamma(E_F)} + k_B T g(E_F) \right] = \\ &= g_s g(E_F) \cdot k_B T \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E(F) \approx E_0 + (k_B T)^2 \cdot g_s g(E_F) =$$

$$= E_0 + (k_B T)^2 \cdot 2 \cdot \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} (E_F)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow E(T) = E_0 + T^2 \cdot \frac{4\pi V k_B^2}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow \boxed{C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{8\pi V k_B^2}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{1}{2}} \cdot T}$$

Notese que la aproximación de primer orden del cálculo exacto devuelve el mismo resultado:

$$C = k_B \frac{8\pi V}{3h^3} (2m E_F)^{\frac{3}{2}} \left[ 1 + \frac{3}{2} \frac{k_B T}{E_F} \left(1 - \frac{k_B T}{E_F}\right)^{\frac{1}{2}} - \left(1 - \frac{k_B T}{E_F}\right)^{\frac{3}{2}} \right] \approx$$

$$\approx k_B \frac{8\pi V}{3h^3} (2m E_F)^{\frac{3}{2}} \left[ 1 + \frac{3}{2} \frac{k_B T}{E_F} \left(1 - \frac{k_B T}{2E_F}\right) - 1 + \frac{3}{2} \frac{k_B T}{E_F} \right] =$$

$$= k_B \frac{8\pi V}{3h^3} (2m E_F)^{\frac{3}{2}} \left[ \frac{3}{2} \frac{k_B T}{E_F} + \frac{3}{2} \frac{k_B T}{E_F} - \frac{3}{2} \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2 \right] =$$

$$= k_B \frac{8\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E_F \cdot \sqrt{E_F} \frac{k_B T}{E_F} = \boxed{\frac{8\pi V k_B^2}{h^3} \sqrt{E_F} \cdot T}$$

Lo que hemos aproximado a primer orden en el cálculo exacto ha sido el parámetro

$x = \frac{k_B T}{E_F}$ , que cuando la perturbación de la temperatura ( $k_B T$ ) es muy pequeña respecto

$$\text{a } E_F \Rightarrow x = \frac{k_B T}{E_F} \ll 1 \Rightarrow$$

$\Rightarrow (1-x)^\alpha \simeq 1 - \alpha x$ , que es lo que hemos hecho en los casos

$$\left(1 - \frac{k_B T}{E_F}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{y} \quad \left(1 - \frac{k_B T}{E_F}\right)^{\frac{3}{2}}$$

---

En cualquier caso, en la aproximación a primer orden:

$$C = \frac{8\pi V m^2}{h^3} \sqrt{E_F} \cdot T$$

[4]:

El modelo de Einstein nos dice que podemos considerar el sólido como un conjunto de osciladores armónicos 3D  $\Rightarrow$  en 3 dimensiones localizados

$$\Rightarrow H_{\text{total}} = \sum_c H_c, \quad H_c = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2} (\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2)$$

$$\Rightarrow H_c = \sum_{n=1}^3 \hbar \omega_c (n_c + \frac{1}{2}) =$$

$$= \hbar \omega_0 (n_1 + \frac{1}{2}) + \hbar \omega_0 (n_2 + \frac{1}{2}) + \hbar \omega_5 (n_3 + \frac{1}{2}) =$$

$$= \hbar \omega_0 (1 + n_1 + n_2) + \hbar \omega_5 (n_3 + \frac{1}{2})$$

Lo que emplea es la función de partición de una partícula es:

$$Z_1 = \left( \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_0 (n + \frac{1}{2})} \right) \left( \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_0 (n + \frac{1}{2})} \right) \left( \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_5 (n + \frac{1}{2})} \right) =$$

$$= \left( \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega_0})^n \right)^2 \cdot e^{-\beta \hbar \omega_0} \cdot \left( \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega_5})^n \right) \cdot e^{-\frac{\beta \hbar \omega_5}{2}}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} r^n = \frac{1}{1-r} \Rightarrow$$

si  $r < 1$

$$\Rightarrow Z_1 = e^{-\beta \hbar \omega_0} e^{-\frac{\beta \hbar \omega_5}{2}} \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}} \right)^2 \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_5}}$$

$$Z_1 = \left( \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega_0}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}} \right)^2 \cdot \left( \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_s}} \right) =$$

$$= \frac{1}{\left( e^{\frac{\beta \hbar \omega_0}{2}} - e^{-\frac{\beta \hbar \omega_0}{2}} \right)^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\beta \hbar \omega_s}{2}} - e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s}{2}}} =$$

$$= \frac{1}{4 \sinh^2 \left( \frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \right)} \cdot \frac{1}{2 \sinh \left( \frac{\beta \hbar \omega_s}{2} \right)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow Z_N = \frac{1}{8^N \cdot \sinh^{2N} \left( \frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \right) \cdot \sinh^N \left( \frac{\beta \hbar \omega_s}{2} \right)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln Z_N = -N \cdot \ln \left[ 8 \sinh^2 \left( \frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \right) \sinh \left( \frac{\beta \hbar \omega_s}{2} \right) \right] =$$

$$= -N \cdot \left[ 2 \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \right) \right] + \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{\beta \hbar \omega_s}{2} \right) \right] \right]$$

8): La capacidad calorífica es:

$$C = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}; \quad \text{ya } \bar{E} = - \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} =$$

$$= N \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ 2 \ln \left( 2 \sinh \left( \frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \right) \right) + \ln \left( 2 \sinh \left( \frac{\beta \hbar \omega_s}{2} \right) \right) \right] =$$

$$= N \cdot \left[ 2 \cdot \frac{\cosh \left( \frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \right)}{\sinh \left( \frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \right)} \cdot \frac{\hbar \omega_0}{2} + \frac{\cosh \left( \frac{\beta \hbar \omega_s}{2} \right)}{\sinh \left( \frac{\beta \hbar \omega_s}{2} \right)} \cdot \frac{\hbar \omega_s}{2} \right]$$

⇒

$$\bar{E} = \frac{\hbar}{2} N \left[ \frac{2\omega_0}{\tanh\left(\frac{\hbar\beta}{2}\omega_0\right)} + \frac{\omega_s}{\tanh\left(\frac{\hbar\beta\omega_s}{2}\right)} \right]$$

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \cdot \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} =$$
$$-\frac{1}{k_B T^2}$$

$$= -\frac{1}{k_B T^2} \cdot \frac{\hbar}{2} N \left[ 2\omega_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\tanh\left(\frac{\hbar}{2}\omega_0\beta\right)} + \omega_s \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\tanh\left(\frac{\hbar\omega_s}{2}\beta\right)} \right] =$$
$$-\frac{\hbar\omega_0}{2} \frac{1}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega_0}{2}\beta\right)} - \frac{\hbar\omega_s}{2} \frac{1}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega_s}{2}\beta\right)}$$

$$= -\frac{\hbar N}{2k_B T^2} \left[ \frac{2\omega_0^2 \cdot \hbar/2}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega_0}{2}\beta\right)} - \frac{\hbar\omega_s^2}{2} \frac{1}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega_s}{2}\beta\right)} \right] \Rightarrow$$

⇒

$$C(T) = \frac{\hbar^2 N}{4k_B T^2} \cdot \left[ \frac{2\omega_0^2}{\sinh\left[\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right]} + \frac{\omega_s^2}{\sinh\left[\frac{\hbar\omega_s}{2k_B T}\right]} \right]$$

Si  $\omega_s = \omega_0$  recuperamos el caso ordenado:

$$C(T) = \frac{3\hbar^2 N}{4k_B T^2} \frac{\omega_0^2}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right)}$$

$$ii) : J = \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_T = -k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial L} \right)_T$$

q como  $w$  solo  $w_s$  depende de  $L$ :

$$J = -k_B T \cdot \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial w_s} \right) \cdot \frac{\partial w_s}{\partial L} =$$

$$= +k_B T \cdot \frac{2d(L-l_0)}{2l_0^2} \cdot (fN) \cdot \frac{\partial}{\partial w_s} \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{\beta \pi w_s}{2} \right) \right] -$$

$$= k_B T \cdot W \cdot \frac{2d(L-l_0)}{2l_0^2} \cdot \frac{\cosh(\beta \pi w_s)}{\sinh(\frac{\beta \pi w_s}{2})} \cdot \frac{\frac{\beta \pi}{2}}{2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow J = k_B T W \cdot \frac{2d(L-l_0)}{2l_0^2} \cdot \frac{\frac{\beta \pi}{2}}{\tanh(\frac{\beta \pi w_s}{2})}$$

Ex plicite mente:

$$J(M, T, L) = \frac{\hbar}{2} W \cdot \frac{2d(L-l_0)}{2l_0^2} \cdot \frac{1}{\tanh \left[ \frac{\beta \pi}{2 k_B T} \cdot \left[ W_0 + \frac{d(L-l_0)^2}{2l_0^2} \right] \right]}$$