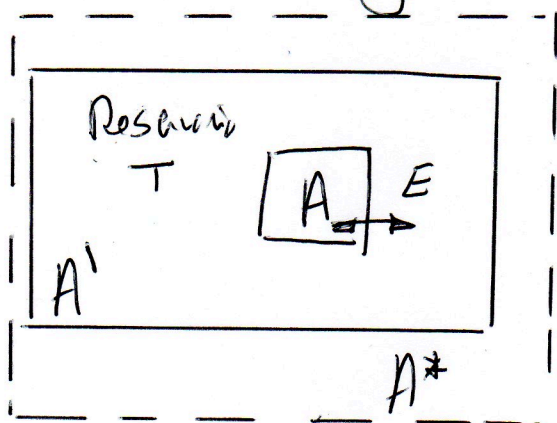


# Formalismo canónico

(1)

- Se considera que el sistema de interés está en contacto con un reservorio a temperatura  $T$  y puede intercambiar energía con ese reservorio



- $A^*$  incluye al sistema de interés  $A$  y al reservorio  $A'$   
Ambos se rodean por paredes adiabáticas  $\Rightarrow$   
el sistema  $A^*$  está aislado del exterior  $\Rightarrow$   
se puede aplicar el microcanónico a  $A^*$

- Se quiere determinar cuál es la probabilidad  $f_j$  de que el sistema  $A$  esté en un estado cuántico  $j$

$$f_j = \frac{W_A(E_j)}{W_{A^*}(E_{tot})} = \frac{W_{A'}(E_{tot} - E_j)}{W_{A^*}(E_{tot})}$$

• En términos de la entropía:

$$f_j = \frac{\exp[S_{A'}(E_{tot} - E_j) / k_B]}{\exp[S_{A^*}(E_{tot}) / k_B]} \quad (1)$$

• Al medir la energía del sistema A, se medirá un valor medio  $\mu$ . Se puede escribir entonces:

$$S_{A^*}(E_{tot}) = S_A(\mu) + S_{A'}(E_{tot} - \mu) \quad (2)$$

• Se expande el segundo sumando en torno del punto de equilibrio  $E_{tot} - \mu$

$$\begin{aligned} S_{A'}(E_{tot} - E_j) &= S_{A'}(E_{tot} - \mu + \mu - E_j) \\ &= S_{A'}(E_{tot} - \mu) + \frac{\partial S_{A'}}{\partial E} (\mu - E_j) + \dots \end{aligned}$$

Pero  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S_{A'}}{\partial E}$  y como  $T$  es de la serie

termina a en el segundo término:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right) = \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{T} \right) = 0 \quad (3)$$

cte.

$$S_{A'}(E_{\text{tot}} - E_J) = S_{A'}(E - \mu) + \frac{1}{T} (\mu - E_J) \quad (3)$$

• Ahora hay que reemplaza (3) y (2) en (1):

$$f_J = \exp \left[ (\mu - TS) / k_B T \right] \cdot \exp \left[ -E_J / k_B T \right]$$

S es la entropía del sistema A ( $S_A$ )

• Termodinámica: energía libre de Helmholtz:

$$F = \mu - TS \quad \text{y entonces}$$

$$f_J = e^{\beta F} e^{-\beta E_J}$$

(4)

• Puesto que  $f_j$  es una probabilidad:

$$\sum_j f_j = 1 = e^{\beta F} \sum_j e^{-\beta E_j}$$

• Se introduce la función de partición  $Z$ .

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$$

• Entonces:

$$\left\{ F = -k_B T \ln Z \right\}$$

$$\left\{ f_j = \frac{e^{-E_j/k_B T}}{Z} \right\}$$

Otras magnitudes termodinámicas

• Se vio que  $\mu = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$

• Para evaluar el calor específico:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

- Ojo: en realidad esto es la capacidad calórica; el calor específico resulta de dividirlo por  $N$  (no de partículas)

• El calor específico puede vincularse con las fluctuaciones de la energía:

Recordar que:  $\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$

$$\overline{E^2} = \sum_j f_j E_j^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

Por otra parte:

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \cdot \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \frac{1}{k_B T^2} \left[ \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right]$$

$$= \frac{1}{k_B T^2} [\overline{E^2} - (\bar{E})^2]$$

6

• Calcular la entropía es muy fácil en este formalismo:

$$F = E - TS$$

$$S = \frac{E - F}{T} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + k_B \ln Z$$

$$\left\{ S = \frac{1}{T} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + k_B \ln Z \right\}$$

• Usando relaciones termodinámicas se obtienen el resto de las magnitudes

## Modelos de Einstein y Debye

• Ya se vio que el modelo de Einstein consiste en reemplazar  $N$  átomos por  $3N$  osciladores distinguibles

$$Z = (z_{osc})^{3N}$$

$$y \quad z_{osc} = 1 + e^{-\beta \hbar \omega_0} + e^{-2\beta \hbar \omega_0} + e^{-3\beta \hbar \omega_0} + \dots$$

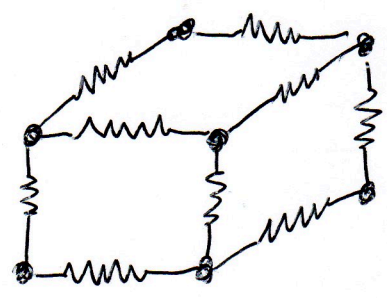
$$\left\{ z_{osc} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}} \right\}$$

• Enlaces:

$$F = -k_B T \ln Z$$

$$F_{Einstein} = 3Nk_B T \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega_0})$$

• Debye mejora este modelo.



Los átomos están unidos por resortes. Este sistema tiene 3N modos de vibración distintos con diferentes frecuencias

• Densidad de estados

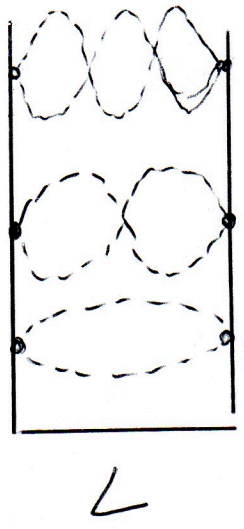
Es una magnitud necesaria para transformar  $\sum$  en  $\int$

$$Z = \sum_{\text{estados}} e^{-\beta E} = \sum_{\text{energ.}} g e^{-\beta E} \rightarrow \int g(E) e^{-\beta E} dE$$

densidad de estados.

• Se suele usar la letra  $D$  para representar en lugar de la  $g$ .

• Se considera una partícula en una caja



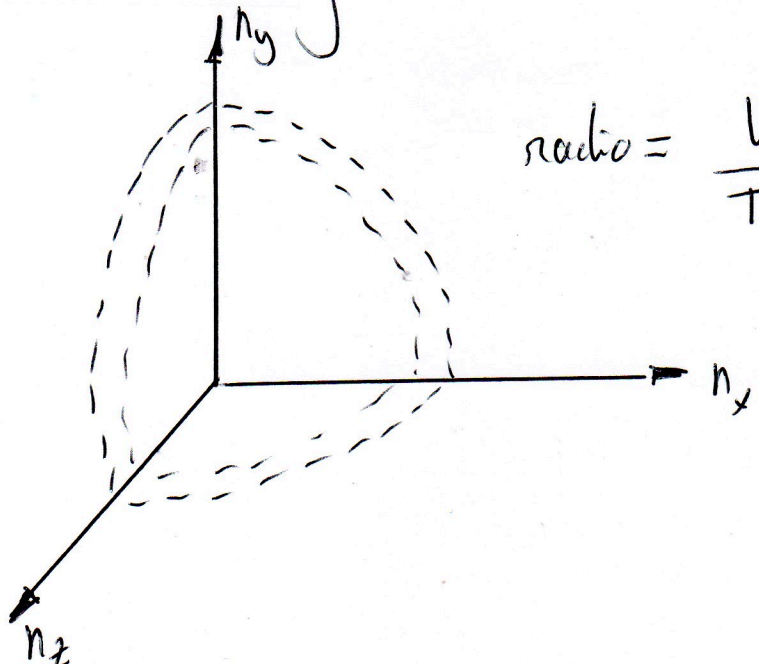
Los autoestados posibles cumplen

$$n \frac{\lambda}{2} = L \quad \text{o} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\frac{n\pi}{L} = k$$

• En 3-d ser:  $\vec{k} = \frac{\pi}{V^{1/3}} (n_x, n_y, n_z)$

• ¿Cuántos estados hay con un cierto  $|\vec{k}|$ ?



$$\text{radio} = \frac{V^{1/3}}{\pi} |\vec{k}|$$



(9)

• Para valores altos de  $|k|$  el n<sup>o</sup> de estados en el volumen  $\approx$  puntos en el volumen del espacio  $(n_x, n_y, n_z)$

$$\text{n}^{\circ} \text{ de estados} : \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left[ \frac{V^{1/3}}{\pi} |k| \right]^3 = \frac{1}{6\pi^2} V \cdot |k|^3$$

• Interesa el número de estados en el casquete y es mejor expresarlo en término de la frecuencia

$$D(\omega) d\omega = \frac{d \left( \frac{1}{6\pi^2} V |k|^3 \right)}{dk} dk =$$

$$= \frac{1}{6\pi^2} V \cdot 3 |k|^2 dk = \frac{1}{2\pi^2} V \cdot k^2 \cdot \frac{dk}{d\omega} \cdot d\omega$$

Densidad de estados:

$$\left\{ \begin{array}{l} D(\omega) = \frac{1}{2\pi^2} V \cdot k^2 \frac{dk}{d\omega} \end{array} \right\}$$

relación de dispersión

• Partícula masiva libre:

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad ; \quad E = \hbar \omega$$

$$p = \hbar k$$

$$\omega = \frac{\hbar}{2m} k^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{d\omega}{dk} = \sqrt{\frac{\hbar m}{2}}$$

• Fotones:

$$E = cp$$

$$\hbar \omega = c \hbar k \quad \frac{d\omega}{dk} = c$$

$$D_f(\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \cdot 2 V \cdot k^2 \cdot \frac{1}{c}$$

2 polarizaciones

$$D(\omega) = \frac{1}{\pi^2} V \frac{\omega^2}{c^3}$$

• Fonones: partículas asociadas a las ondas de sonido (ondas en un sólido)

elásticas

$$E = \sqrt{t} p$$

$$E = \sqrt{e} p$$

$$\omega = \sqrt{t} k \quad (2 \text{ polunizacii}) \textcircled{11}$$

$$\omega = \sqrt{e} k$$

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2}{\sqrt{t}^3} + \frac{1}{\sqrt{e}^3} \right) \omega^2$$