

Formalismo microcanónico

①

- Se considera un sistema aislado: no intercambia partículas, ni energía con el exterior.
 E, N, V ctes

Ensemble NEV

- Axioma I: un sistema macroscópico aislado visita todos los microestados con igual probabilidad

- Axioma II: la entropía viene dada por
$$\{ S = k_B \ln W \}$$

- El problema se reduce a evaluar W .

- Nota: + en la distribución de Boltzmann, se calculan los n_i que maximizan W .
+ Ahora se quiere calcular W .

- Evaluar W se puede hacer para un pequeño número de modelos.

Modelo de Einstein de un sólido

- El modelo más simple que se puede hacer de un sólido: N átomos que oscilan en torno a las posiciones de equilibrio en las tres direcciones espaciales

- Se supone el caso más sencillo posible: todas las oscilaciones tienen la misma frecuencia ω_0

- N átomos \longrightarrow $3N$ osciladores con frecuencia ω_0

- Energía de un oscilador cuántico:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 \quad n = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

- Se omite la energía de punto cero

$$E_n = n \hbar \omega_0$$

(3)

• Si la energía total es μ , quiere decir que hay $\mu/h\nu_0$ cuantos de energía disponibles para distribuir en $3N$ osciladores

• • | • | • • | • • cuantos
| osciladores

3 separados \Rightarrow 4 osciladores distintos

Entonces hay 6 cuantos + 3 separadores = 9 objetos

Nº total de configuraciones:

$$\frac{9!}{6! 3!} = \frac{(6 + 4 - 1)!}{6! (4 - 1)!}$$

• En general:

$$W = \frac{(\mu/h\nu_0 + 3N - 1)!}{(\mu/h\nu_0)! (3N - 1)!}$$

- Puesto que se trabaja con números grandes, se puede despreciar el "1" (4)

$$W = \frac{(U/h\nu_0 + 3N)!}{(U/h\nu_0)! 3N!}$$

- Ahora se puede calcular la entropía del sólido de Einstein usando la fórmula de Boltzmann y recordando la aproximación de Stirling.

$$S = k_B \ln W$$

$$\ln x! = x \ln x - x$$

- Resulta así:

$$S = 3k_B N \left[\ln \left(1 + \frac{U}{\mu_0} \right) + \frac{U}{\mu_0} \cdot \ln \left(1 + \frac{U}{\mu_0} \right) \right]$$

Siendo $\mu_0 = 3N h\nu_0$

• ¿Cómo calcular las magnitudes físicas? (5)

• Ir a la Termodinámica:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N}$$

$$\frac{P}{T} = + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\mu, N}$$

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{\mu, V}$$

• La temperatura resulta:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = \frac{k_B}{\hbar \omega_0} \ln \left[1 + \frac{3N \hbar \omega_0}{\mu} \right]$$

• Se define la temperatura de Einstein

como:

$$\theta_E = \frac{\hbar \omega_0}{k_B}$$

Entonces:

$$U = \frac{h \omega_0}{e^{\theta_E/T} - 1} \cdot 3N$$

Puesto que S no depende de V :

$$P = 0 \quad \text{para este modelo}$$

El calor específico será:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}$$

$\lim_{T \rightarrow \infty} C_V = 3Nk$ - ley de Dulong-Petit -

$$\text{Si } N = N_{Av} \Rightarrow N_{Av} \cdot k = R$$

$$C_V \rightarrow 3R$$

Si $T \rightarrow 0$ $C_V \sim e^{-\epsilon/kT}$ (7)

No! los experimentos dicen
 $C_V \sim T^3$ si $T \rightarrow 0$

Sistema de dos niveles

- Se tiene un conjunto de N átomos. Cada átomo puede estar en dos estados: el fundamental y un primer excitado con energía ϵ .
- Si la energía total del sistema es U , quiere decir que hay U/ϵ átomos en el primer excitado.
- En consecuencia, hay $(N - \frac{U}{\epsilon})$ átomos en el fundamental.
- El número total de microestados será:

$$W = \frac{N!}{\left(\frac{\mu}{\varepsilon}\right)! \left(N - \frac{\mu}{\varepsilon}\right)!}$$

(8)

De aquí, y usando la aproximación de Stirling resulta:

$$S = \left(\frac{\mu}{\varepsilon} - N\right) k_B \ln\left(1 - \frac{\mu}{N\varepsilon}\right) - k_B \frac{\mu}{\varepsilon} \cdot \ln\left(\frac{\mu}{N\varepsilon}\right)$$

Usando $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial \mu}$ se obtiene

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{\varepsilon} \ln\left(\frac{N\varepsilon}{\mu} - 1\right)$$

De aquí se despeja la energía interna:

$$\mu = \frac{N\varepsilon}{1 + e^{\varepsilon/k_B T}}$$

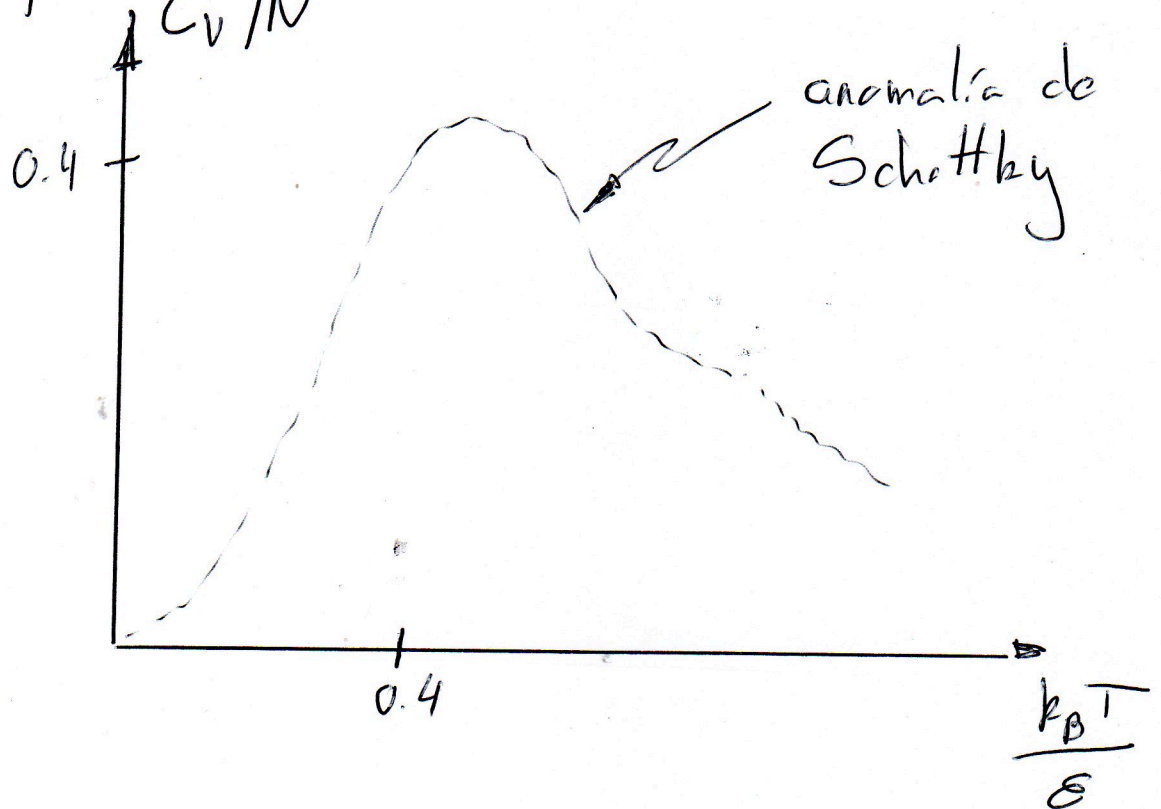
• Observar que este valor coincide con el que se obtiene con Boltzmann

• Calor específico:

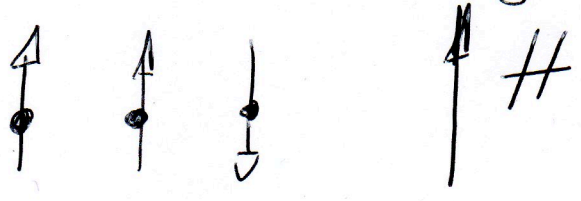
$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_V = \frac{N \epsilon^2}{k_B T^2} \left[e^{\epsilon/2k_B T} + e^{-\epsilon/2k_B T} \right]^2$$

• Gráfico: C_V/N



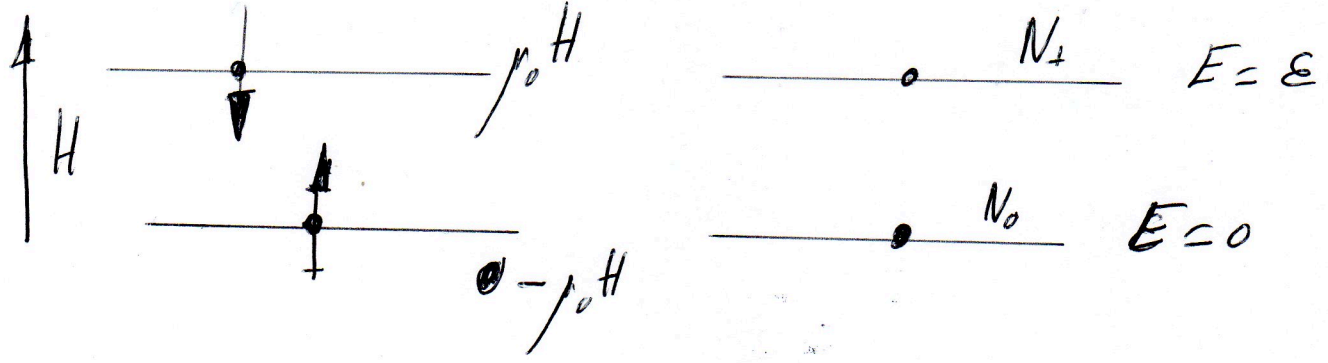
La realización física más común de un sistema de dos niveles es un conjunto de spins



$$E = M \mu_0$$

M: magnetización
 μ_0 : momento magnético de los átomos / e- / moléculas

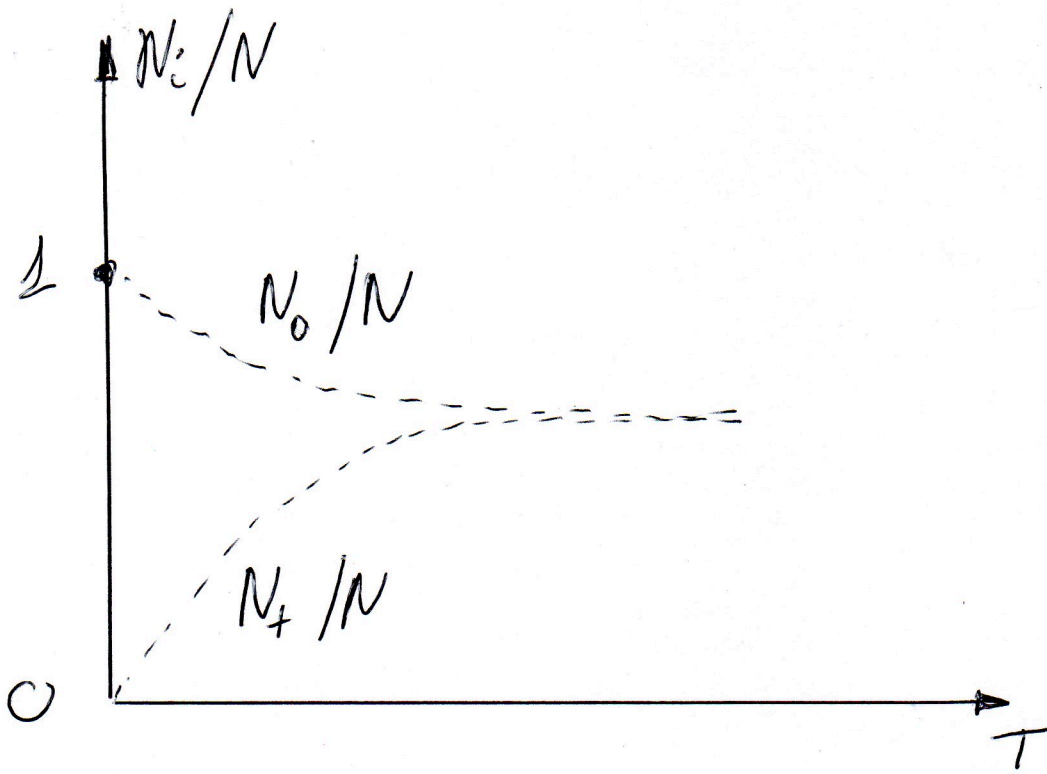
$$M = N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = N_+ - N_0$$



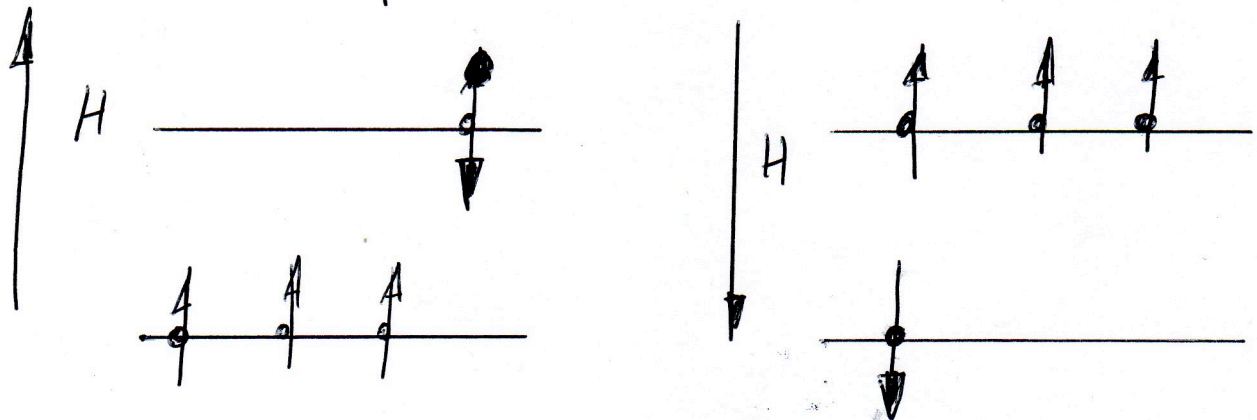
Los átomos en el excitado son

$$N_+ = N \cdot \frac{1 \cdot e^{\epsilon/k_B T}}{1 + e^{\epsilon/k_B T}}$$

Los átomos en el fundamental: $N_0 = N \frac{e^{-\epsilon/k_B T}}{1 + e^{\epsilon/k_B T}}$



• Inversión de población



El excitado está más poblado que el fundamental. Sólo es posible si $T < 0$