

Física General IV.

Práctica 9.

Año 2012.

1. Introducción a la Mecánica Estadística.

1.1. Equilibrio estadístico.

Sea un sistema aislado de un gran número N de partículas, donde cada una puede estar en algún estado de energía E_1, E_2, E_3, \dots (Estos estados pueden ser discretos o continuos). En un instante dado las partículas están distribuidas entre los diferentes estados, de modo que n_1 partículas tienen energía E_1 , n_2 partículas tienen energía E_2 y así sucesivamente. El número total de partículas es:

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum n_i.$$

La energía total del sistema (cuando las partículas no interactúan entre sí) será:

$$U = n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 + \dots = \sum n_i E_i.$$

En principio este modelo no describe la realidad, ya que las partículas que componen un *sistema físico* están en interacción. Sin embargo, en la mayoría de los casos, se puede suponer que cada partícula *ve* una interacción *promedio* y la energía potencial depende sólo de sus coordenadas, en cuyo caso sigue valiendo nuestra expresión de U , salvo que ahora $E_i = E_{ki} + \overline{E_{pi}}$ (Técnica del **campo autocompatible**).

Si el sistema está aislado, la energía total U debe ser constante. Pero la distribución de las partículas entre los estados disponibles de energía puede cambiar, debido a sus interacciones y colisiones. Es decir, los números n_1, n_2, n_3, \dots que dan una partición (o distribución) de las N partículas entre los estados disponibles de energía, pueden estar cambiando. Para cada estado macroscópico de un sistema habrá una partición que es más probable que cualquier otra. Luego, *dadas las condiciones físicas del sistema de partículas hay una partición mucho más probable*. Diremos que el sistema está en **equilibrio estadístico** cuando alcance dicha partición.

Un sistema en equilibrio estadístico no se apartará de la partición más probable (excepto por fluctuaciones estadísticas) a no ser que sea perturbado por un agente externo. El problema clave de la mecánica estadística es hallar la partición (o ley de distribución) más probable de un sistema aislado, dada su composición. Una vez hallada la partición más probable, el problema siguiente es idear métodos para obtener de dicha partición las propiedades observadas macroscópicamente. Es necesario hacer alguna hipótesis para obtener la ley de distribución. Se buscarán hipótesis razonables

a fin de que la ley de distribución obtenida concuerde con los resultados experimentales. Actualmente se utilizan tres leyes de distribución (o tres estadísticas).

La mecánica estadística clásica (*ley de distribución de Maxwell-Boltzmann*) se desarrolló a fines del siglo XIX y comienzos del XX como resultado de los trabajos de Ludwig Boltzmann, James Maxwell y Josiah Gibbs. Tiene un amplio campo de aplicación, particularmente en el tratamiento de muchas propiedades de los gases. Las dos leyes de distribución restantes (la de *Fermi-Dirac* y la de *Bose-Einstein*) pertenecen a la mecánica estadística cuántica. Se puede considerar que la mecánica estadística clásica es el límite de las dos estadísticas cuánticas.

1.2. Mecánica Estadística Clásica. Ley de distribución de Maxwell-Boltzmann.

Consideremos un sistema compuesto de un gran número de partículas *idénticas y distinguibles*. Dicho sistema tiene varios estados posibles de energía E_i , una partición determinada n_1, n_2, n_3, \dots nos indicará el número n_i de partículas que hay en cada estado de energía.

La primera suposición que haremos es que todos los estados de energía son igualmente accesibles para las partículas del sistema, es decir *todos los estados de energía tienen la misma probabilidad de ser ocupados*.

Además, diremos que *la probabilidad de una partición determinada es proporcional al número de maneras diferentes en que las partículas pueden distribuirse entre los estados disponibles de energía para producir tal partición*.

Recordemos que tenemos N partículas distinguibles. Comencemos a llenar el estado E_1 de energía, para la primera partícula tenemos N modos (distinguidos) para escogerla. Para la segunda podremos escoger entre las $N - 1$ partículas restantes y así sucesivamente, hasta llenar las n_1 partículas del estado E_1 . Es decir el número de modos diferentes distinguibles en que podemos escoger las n_1 primeras partículas para colocarlas en el estado E_1 es:

$$N(N - 1)(N - 2) \cdots (N - (n_1 - 1)) = \frac{N!}{(N - n_1)!}.$$

Además, las n_1 partículas escogidas pueden ser tomadas en cualesquiera de las $n_1!$ permutaciones diferentes, sin modificar la partición. Una partición está determinada sólo por el número y la designación de las partículas que están en cada estado y no por el orden en que fueron colocadas allí, el cual no tiene importancia una vez constituida la partición. Luego, el número total de modos distinguibles diferentes en que podemos elegir las n_1 primeras partículas para ocupar el estado E_1 es:

$$\frac{N!}{n_1!(N - n_1)!}.$$

Cuando pasamos al segundo estado posible E_2 , disponemos sólo de $N - n_1$ partículas, al colocar n_2 partículas en el estado E_2 resultará

$$\frac{(N - n_1)!}{n_2!(N - n_1 - n_2)!}.$$

Y así siguiendo hasta agotar todos los estados de energía. El número total de modos diferentes distinguibles de obtener la partición n_1, n_2, n_3, \dots se obtiene multiplicando

el número de modos diferentes de cada estado de energía. Luego de simplificar, resulta que:

$$P = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\dots}$$

Hasta aquí habíamos supuesto que todos los estados disponibles eran equiprobables. Si, en cambio, los estados tienen *probabilidades intrínsecas* g_i diferentes, la probabilidad de una partición determinada es

$$P = \frac{N!g_1^{n_1}g_2^{n_2}g_3^{n_3}\dots}{n_1!n_2!n_3!\dots}$$

Levantando la condición de distinguibilidad, es decir, las partículas son *idénticas e indistinguibles*, vemos que todas las $N!$ permutaciones entre partículas que ocupan diferentes estados conducen a la misma partición, finalmente

$$P = \frac{g_1^{n_1}g_2^{n_2}g_3^{n_3}\dots}{n_1!n_2!n_3!\dots} = \prod \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

Ésta es la expresión de la probabilidad de una distribución en la estadística de Maxwell-Boltzmann. Para obtener el estado de equilibrio correspondiente a la distribución más probable, determinamos el máximo de P que cumpla con las condiciones de N y U constantes. El resultado es que la partición que tiene la máxima probabilidad está dada por

$$n_i = g_i \exp(-\alpha - \beta E_i),$$

donde α y β son dos parámetros que están relacionados con las propiedades físicas del sistema. Expresaremos a α en función del número total N de partículas:

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum g_i \exp(-\alpha - \beta E_i) = e^{-\alpha} \left(\sum_i g_i e^{-\beta E_i} \right) = e^{-\alpha} Z,$$

con

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i},$$

la cantidad Z se denomina *función de partición*. Luego, reescribiremos la *ley de distribución de Maxwell-Boltzmann* como

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i}.$$

La cantidad β está relacionada con la energía (media de una partícula) del sistema. Como aplicación de la *ley de distribución de Maxwell-Boltzmann*, recordemos que el valor medio (para una partición determinada) de una propiedad física $F(E)$ expresable en función de la energía E de una partícula será

$$\bar{F} = \frac{1}{N} \left(\sum_i n_i F(E_i) \right),$$

y para la distribución más probable o de equilibrio es

$$\bar{F} = \frac{1}{Z} \left(\sum_i g_i F(E_i) e^{-\beta E_i} \right).$$

El parámetro β está directamente relacionado con la **temperatura**. En equilibrio estadístico, la energía total de un sistema de partículas es

$$U = n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 + \dots = \sum n_i E_i = \frac{N}{Z} \left(\sum_i g_i E_i e^{-\beta E_i} \right).$$

Usando la definición de Z , tenemos que

$$U = -\frac{N}{Z} \frac{d}{d\beta} \left(\sum_i g_i e^{-\beta E_i} \right) = -\frac{N}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = -N \frac{d}{d\beta} (\ln Z),$$

que nos relaciona la energía total con la función de partición de un sistema en equilibrio estadístico. La energía media de una partícula es

$$\bar{E} = \frac{U}{N} = -\frac{d}{d\beta} (\ln Z).$$

Dado un sistema físico descrito por las g_i y las E_i , la función de partición Z , energía total U y la energía media \bar{E} de una partícula son funciones de β . Es posible usar el parámetro β para caracterizar la energía interna del sistema. Es más conveniente introducir una nueva cantidad física en vez de β , la **temperatura absoluta**, T :

$$\frac{1}{\beta} = kT.$$

Recordemos que β tiene unidades de inversa de energía, la constante k se denomina *constante de Boltzmann*. Tradicionalmente, T se mide en $^\circ K$, la cantidad β es positiva, por lo que la temperatura absoluta también lo es. La temperatura más baja es cero, y se denomina *cero absoluto*.

En términos de la temperatura, la función de partición de equilibrio es:

$$Z = \sum_i g_i e^{-E_i/kT},$$

los números de ocupación en equilibrio,

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-E_i/kT}.$$

Las energías total U y media por partícula $\bar{E} = U/N$ serán

$$U = kNT^2 \frac{d}{dT} (\ln Z) \quad \bar{E} = kT^2 \frac{d}{dT} (\ln Z)$$

1.3. Estadísticas cuánticas.

Indistinguibilidad de partículas cuánticas. Cuando dos partículas tienen las mismas características, como masa, carga, espín, etc., no hay manera que puedan ser distinguidas entre sí, tanto en el caso clásico, como cuántico. Sin embargo, en el caso cuántico esta indistinguibilidad, como ya vimos en el Trabajo Práctico anterior, tiene como consecuencia que la función de onda del par de partículas deberá tener

una simetría definida. En otras palabras, sea $\psi(1, 2)$ la función de ondas del par de partículas, si le aplicamos el operador de intercambio \hat{E}_{12} :

$$\hat{E}_{12}\psi(1, 2) \equiv \psi(2, 1),$$

éste intercambia la partícula 1 por la 2. Sin embargo, cualquier observable físico \hat{A} no ve este intercambio, por lo que el valor de expectación $\langle \hat{A} \rangle$ sobre cualquier función $\psi(1, 2)$ será la misma que sobre $\psi(2, 1)$. En particular, el hamiltoniano \hat{H} no puede distinguir entre ambas partículas y por lo tanto *conmuta* con el operador \hat{E}_{12} y, por consiguiente, comparten una base de autofunciones. Como $\hat{E}_{12}^2 = \hat{I}$, los autovalores de \hat{E}_{12} cumplen que $\eta^2 = 1$, luego $\eta = \pm 1$. Es decir, las autofunciones del hamiltoniano del sistema de dos partículas idénticas, deberán ser simétricas o antisimétricas (frente al intercambio $1 \leftrightarrow 2$).

Una propiedad de los sistemas cuánticos de partículas indistinguibles es que sólo aceptan autofunciones de **un solo tipo**, es decir o bien todas sus autofunciones son simétricas o bien son antisimétricas frente al intercambio $1 \leftrightarrow 2$. Esta restricción sobre las autofunciones posibles de un dado sistema no tiene correlato en la mecánica clásica y es uno de los principios fundamentales de la física cuántica.

Las partículas que conforman cualquier sistema físico pueden ser clasificadas en *bosones* o *fermiones*. Si al intercambiar las coordenadas (espaciales y, si corresponde, de espín) de dos partículas idénticas, cualquier función de onda del sistema permanece invariante, diremos que estamos en presencia de *bosones*. Si, por el contrario, la autofunción cambia de signo, luego tenemos *fermiones*. Otra característica es que los *bosones* poseen espín entero, mientras que los *fermiones* tienen espín semi-entero.

1.4. Ley de distribución de Fermi-Dirac.

Calculemos nuevamente la probabilidad de una partición de un sistemas de partículas *idénticas e indistinguibles*, además supongamos que dichas partículas obedecen *el principio de exclusión de Pauli*, de modo que no puede haber dos partículas en el mismo estado dinámico y la función de onda del sistema completo debe ser antisimétrica.

Para determinar los modos diferentes y distinguibles en que se puede disponer un sistema de *fermiones* para una partición dada, veamos cómo redefinir la probabilidad intrínseca g_i . En la estadística cuántica, g_i está dada por los diferentes estados cuánticos que corresponden a una energía determinada (o sea, la degeneración del estado de energía).

Como el principio de exclusión prohíbe que dos partículas estén en el mismo estado de energía con los mismos números cuánticos, los g_i dan el número máximo de fermiones que se pueden acomodar en un nivel de energía sin violar el principio de Pauli. Por lo tanto, en una partición determinada los valores de n_i **no pueden exceder** el correspondiente g_i de cada nivel de energía, $n_i \leq g_i$.

Para llenar un nivel de energía E_i con n_i partículas, la primera se puede colocar en cualquiera de los g_i estados disponibles, es decir le asignaremos cualquiera de los g_i juegos disponibles de números cuánticos (tenemos g_i modos distintos de poner la primer partícula). La segunda partícula irá a cualquiera de los $g_i - 1$ restantes. Y así sucesivamente hasta llenar con n_i partículas el estado E_i . El número total de

modos diferentes de disponer las n_i partículas entre los g_i estados con energía E_i es

$$g_i(g_i - 1)(g_i - 2) \dots (g_i - n_i + 1) = \frac{g_i!}{(g_i - n_i)!},$$

hasta ahora sólo tuvimos en cuenta el principio de exclusión, agregando la indistinguibilidad debemos dividir por $n_i!$ (al igual que en el caso clásico):

$$\frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}.$$

Podemos hallar el número total de modos diferentes y distinguibles de obtener la partición n_1, n_2, n_3, \dots en los niveles de energía E_1, E_2, E_3, \dots multiplicando entre sí todas las expresiones correspondientes a cada uno de los niveles de energía disponibles, obteniendo la siguiente probabilidad de partición:

$$P = \frac{g_1!}{n_1!(g_1 - n_1)!} \frac{g_2!}{n_2!(g_2 - n_2)!} \frac{g_3!}{n_3!(g_3 - n_3)!} \dots = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}.$$

Para hallar la más probable, se calcula el máximo de $\ln P$, teniendo como resultado

$$n_i = \frac{g_i}{\exp(\alpha + \beta E_i) + 1},$$

esta expresión es la *Ley de Distribución de Fermi-Dirac*. Nuevamente definimos la temperatura de un sistema de fermiones en equilibrio estadístico como $kT = 1/\beta$. La cantidad α se determina imponiendo que $\sum_i n_i = N$. En la mayoría de los casos es una cantidad negativa. Usualmente se define ϵ_F (con unidades de energía) mediante:

$$\epsilon_F = -\frac{\alpha}{\beta} = -\alpha kT.$$

Reescribiendo la ley de distribución de Fermi-Dirac como,

$$n_i = \frac{g_i}{e^{(E_i - \epsilon_F)/kT} + 1}.$$

1.5. Ley de distribución de Bose-Einsten.

Estudiaremos aquí los sistemas compuestos de partículas *idénticas e indistinguibles* que **no** obedecen *el principio de exclusión de Pauli*, la función de onda del sistema completo debe ser simétrica.

Como en el caso de Fermi-Dirac, los g_i dan la degeneración de cada nivel de energía. Para determinar los modos diferentes y distinguibles en que se puede disponer un sistema de *bosones* para una partición dada, debemos calcular el número de arreglos distinguibles de n_i partículas en los g_i estados correspondientes al nivel de energía E_i que dan lugar a funciones de onda simétricas. Para obtener ese número procederemos de la siguiente manera: colocamos las n_i partículas en una fila y las distribuimos en los g_i estados cuánticos disponibles colocando $g_i - 1$ divisiones en lugares apropiados. El número total de arreglos posibles de partículas y divisiones es igual al número de permutaciones de los $n_i + g_i - 1$ objetos en la fila, (es decir $(n_i + g_i - 1)!$). Como las partículas son idénticas e indistinguibles, todas las permutaciones que difieren sólo

en el orden de las partículas son iguales. Tenemos que dividir nuevamente por $n_i!$. Además, todas las permutaciones de las divisiones dan el mismo estado físico, luego dividimos también por $(g_i - 1)!$. El número total de arreglos distinguibles de las n_i partículas en los g_i estados de energía E_i es,

$$\frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}.$$

Obtenemos el número total de modos diferentes y distinguibles de obtener la partición n_1, n_2, n_3, \dots en los niveles de energía E_1, E_2, E_3, \dots multiplicando entre sí todas las expresiones correspondientes a cada uno de los niveles de energía disponibles, obteniendo la siguiente probabilidad de partición:

$$P = \frac{(n_1 + g_1 - 1)!}{n_1!(g_1 - 1)!} \frac{(n_2 + g_2 - 1)!}{n_2!(g_2 - 1)!} \frac{(n_3 + g_3 - 1)!}{n_3!(g_3 - 1)!} \dots = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}$$

De manera similar a los casos anteriores, se halla la partición más probable, cuyo resultado corresponde a los números

$$n_i = \frac{g_i}{\exp(\alpha + \beta E_i) - 1},$$

esta expresión es la *Ley de Distribución de Bose-Einstein*. Nuevamente definimos la temperatura de un sistema de fermiones en equilibrio estadístico como $kT = 1/\beta$. La cantidad α se determina imponiendo que $\sum_i n_i = N$. Contrariamente a lo que ocurre en la estadística de Fermi-Dirac, α no tiene ningún significado especial en la estadística de Bose-Einstein. Como los n_i no pueden ser negativos, α debe ser positiva.

2. Calor Específico de un sólido cristalino.

2.1. (Breve) Reseña histórica.

Tanto Planck en el 1900, como Einstein en 1905 usaron la teoría cuántica a fin de entender los problemas de radiación que, en esa época, contradecían la Física Clásica. Einstein en 1907 fue el primero en aplicar estos conceptos a problemas de la materia. Más específicamente, estudió el problema del calor específico de los sólidos.

En 1819 P. Dulong y A. Petit, encontraron, como resultado de su trabajo experimental en un gran número de metales y sulfuros, que, a temperatura ambiente, todos ellos tenían casi el mismo calor específico C_V , a volumen constante. Su valor era 6 calorías por mol por $^\circ K$, es decir $C_V = 3R$, con R la constante universal de los gases. Cuando se comenzaron a estudiar otros sólidos, como el carbono, se encontraron desviaciones de la Ley de Dulong-Petit. Ya en 1870, F. Weber conjeturó y luego verificó que el C_V se aproxima al valor $3R$ a altas temperaturas, incluso en este último grupo de materiales. Es decir, $C_V = 3R$ es sólo un resultado asintótico. L. Boltzmann aplicó de manera teórica, el teorema de equipartición de la energía a una red cristalina tridimensional y demostró que $C_V = 3R$. Sin embargo, la generalidad de este teorema no daba lugar a ningún tipo de corrección de este resultado dentro de la física clásica. Lord Kelvin reconocía a este problema como una de las pocas “nubes en el horizonte” de la física clásica...

2.2. Introducción.

Comencemos definiendo groseramente a la materia en general, como un agregado de un gran número de átomos. Estos agregados se presentan en tres estados físicos o fases: gases, líquidos y sólidos. En los sólidos, los átomos (o moléculas) están fuertemente unidos y mantenidos en posiciones más o menos fijas por fuerzas electromagnéticas, que son del mismo orden de magnitud que las involucradas en las uniones moleculares.

En la mayoría de los sólidos, los átomos no existen como entidades aisladas, sino que sus propiedades son modificadas por los átomos vecinos. El ordenamiento regular de los átomos o grupos de átomos es una de las características más importantes de los sólidos; su estructura presenta una regularidad o periodicidad, constituyendo lo que se denomina una *red cristalina*.

El calor específico molar de un material a temperatura T es la energía necesaria para elevar un grado la temperatura de un mol de dicho material. De esta definición observamos que existe una relación directa entre la energía interna de un material (que está íntimamente relacionada con sus propiedades microscópicas) y la temperatura del mismo. Dado que el calor específico puede ser medido de manera relativamente simple en un laboratorio, la información obtenida de estas mediciones pueden servirnos para conocer un poco más la estructura microscópica del material estudiado.

2.3. Ley de Dulong y Petit.

Definimos al calor específico molar, a volumen constante, como la variación de la energía interna por mol de un material U con la temperatura:

$$C_V = \left. \frac{dU}{dT} \right|_V$$

Como ya comentamos en la introducción, los sólidos son ordenamientos regulares de un gran número de átomos que se mantienen en sus posiciones fijas de equilibrio. Los únicos movimientos individuales de los átomos son pequeñas vibraciones alrededor de sus posiciones de equilibrio. Clásicamente, podemos considerar que estas vibraciones son oscilaciones armónicas simples en las tres dimensiones espaciales. A su vez, en un mol de un dado cristal hay N_A (número de Avogadro) átomos. Luego, un mol del sólido cristalino tiene $3N_A$ grados de libertad. Por el principio de equipartición de la energía, se asocia una cantidad kT de energía a cada grado de libertad del sistema, de modo que la energía interna del sólido es:

$$U^{\text{Clásica}} = 3N_A kT = 3RT.$$

Para obtener el calor específico sólo tendremos que derivar esta última expresión:

$$C_V^{\text{Clásica}} = \left. \frac{dU^{\text{Clásica}}}{dT} \right|_V = 3R.$$

Este resultado es la llamada **Ley de Dulong y Petit**. Describe correctamente el comportamiento del calor específico a temperatura ambiente, sin embargo a bajas temperaturas esta ley deja de ser válida.

2.4. Modelo de Einstein.

Recordemos que, al estudiar el cuerpo negro, Einstein fue el primero en darse cuenta de que el uso del teorema de equipartición, de estadística clásica, conduce a la ley de radiación de Rayleigh-Jeans que es correcta sólo asintóticamente a temperaturas muy altas. A fin de obtener la ley de radiación de Planck es necesario usar la teoría cuántica. Fue natural para él aplicar este mismo tipo de solución para tratar de remediar el problema del calor específico de los sólidos.

Einstein propuso un modelo simple para el sólido: una red cristalina tridimensional donde todos los átomos oscilan armónicamente, de manera independiente y con la misma frecuencia. Para un mol de cristal con N_A átomos, se tiene un sistema de $3N_A$ osciladores armónicos todos de frecuencia ν . Luego, siguiendo los mismos pasos que en el caso del cuerpo negro, obtenemos la siguiente expresión para la energía interna:

$$U^{\text{Einstein}} = 3N_A \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Derivando con respecto a la temperatura, encontramos la siguiente expresión para el calor específico del modelo de Einstein:

$$C_V^{\text{Einstein}} = \left. \frac{dU^{\text{Einstein}}}{dT} \right|_V = 3R \frac{\xi^2 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2},$$

donde llamamos $\xi = \frac{h\nu}{kT}$.

A grandes temperaturas (es decir ξ pequeño), uno recupera el resultado de Dulong-Petit:

$$C_V^{\text{Einstein}} \rightarrow C_V^{\text{Clásica}} = 3R \quad \text{cuando} \quad \xi \rightarrow 0.$$

La expresión hallada por Einstein tiene un parámetro libre, ν_E , que habrá que ajustar para cada sólido. Definimos la temperatura de Einstein T_E a partir de:

$$\xi_E = \frac{h\nu_E}{kT} = \frac{T_E}{T}.$$

En diciembre de 1905, W. Nerst dio una formulación preliminar de la tercera ley de la termodinámica, en la cual la entropía de un sistema tiende a cero a $T = 0$. La expresión de Einstein para el calor específico cumple con esta propiedad, es decir $C_v \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$ y provee el primer ejemplo de un modelo consistente con el teorema de calor de Nerst, como el mismo Nerst hizo notar en 1910.

Sin embargo, el Modelo de Einstein predice un decaimiento exponencial para el calor específico a bajas temperaturas que no coincide con las observaciones experimentales, donde se observa una dependencia tipo T^3 .

2.5. Modelo de Debye.

El modelo de sólido propuesto por Einstein es demasiado simplista ya que considera una sola frecuencia para todas las oscilaciones. Fue mejorado por P. Debye en 1912, y posteriormente M. Born y T. von Karman realizaron un estudio más exacto de las oscilaciones atómicas entre 1912 y 1913. Veremos aquí las mejoras introducidas

por Debye.

Como ya comentamos, los únicos movimientos individuales de los átomos son pequeñas vibraciones (térmicas) alrededor de sus posiciones de equilibrio. Pero el acoplamiento entre átomos es tan fuerte que no se puede poner un átomo en vibración sin perturbar los vecinos y eventualmente todo el sólido. Por lo tanto, debemos considerar excitaciones vibracionales colectivas del sólido (y no cada átomo vibrando de manera independiente como inicialmente propuso Einstein). Estas vibraciones colectivas establecen ondas estacionarias en el sólido. Sus frecuencias dependen de la forma y el tamaño del cuerpo y, en cierto modo son análogas a las ondas estacionarias en una cavidad (que estudiamos en la radiación del cuerpo negro). Aunque las frecuencias posibles tienen un espectro discreto, su espaciado es muy pequeño si el cuerpo es grande en comparación con las dimensiones atómicas, de modo que se puede suponer que el espectro es continuo. Estas ondas estacionarias (térmicas) son de la misma naturaleza que las ondas elásticas que se propagan en un sólido, y por ese motivo, su velocidad de propagación se denomina *velocidad del sonido*, v .

Resumiendo, Debye supuso al sólido como un cuerpo tridimensional elástico y continuo, cuyas vibraciones (térmicas) eran longitudinales, análogas a las sonoras en un medio material, que debían tener nodos en los extremos (formando ondas estacionarias). Calculamos el número de modos con frecuencia entre ν y $\nu + d\nu$ de forma similar al número de ondas electromagnéticas estacionarias $N(\nu)d\nu$ en una cavidad, sólo que ahora la velocidad de propagación es v (en vez de c) y, hay una sola manera longitudinal de propagación (mientras que en la cavidad, al ser ondas electromagnéticas, teníamos dos posibles maneras transversales de propagación), luego:

$$N(\nu)d\nu = \frac{4\pi V}{v^3} \nu^2 d\nu,$$

donde V es el volumen del sólido. Además, Debye supuso que el número total de modos está limitado a $3N_A$ por mol, es decir, el número de grados de libertad traslacionales de los N_A átomos. Entonces, los modos permitidos varían en frecuencia, desde cero hasta algún valor máximo $\nu_{\text{máx.}}$. Para encontrar $\nu_{\text{máx.}}$ integramos e igualamos:

$$\int_0^{\nu_{\text{máx.}}} N(\nu)d\nu = 3N_A,$$

obteniendo

$$\nu_{\text{máx.}} = v \left(\frac{9N_A}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Si a cada modo (que también llamaremos fonón) lo pensamos como un oscilador unidimensional de energía $\varepsilon(\nu)$, según la cuantización de Planck y la distribución de Boltzmann:

$$\varepsilon(\nu) = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

La energía total del sólido será:

$$U^{\text{Debye}} = \int_0^{\nu_{\text{máx.}}} \varepsilon(\nu)N(\nu)d\nu = \int_0^{\nu_{\text{máx.}}} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \frac{4\pi V}{v^3} \nu^2 d\nu.$$

Al igual que en el Modelo de Einstein, llamemos $x = \frac{h\nu}{kT}$ (y definimos la temperatura característica de Debye, Θ_D a partir de: $x_{\text{máx.}} = \frac{h\nu_{\text{máx.}}}{kT} = \frac{\Theta_D}{T}$), hacemos un cambio de variables en la integral:

$$U^{\text{Debye}} = 9R \frac{T^4}{\Theta_D^3} \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx.$$

Derivando con respecto a la temperatura, obtenemos la *fórmula de Debye para el calor específico de un sólido*:

$$C_V^{\text{Debye}} = \left. \frac{dU^{\text{Debye}}}{dT} \right|_V = 9R \left[4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{\Theta_D}{T} \frac{1}{e^{\frac{\Theta_D}{T}} - 1} \right].$$

Estudiemos ahora tres casos en los que podemos hacer fácilmente la integral de la fórmula anterior. Primero veremos el límite de bajas temperaturas, se obtiene:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V^{\text{Debye}} = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3,$$

que coincide con la dependencia del calor específico observada experimentalmente a bajas temperaturas ($C_V \sim T^3$). El Modelo de Debye tiene un buen comportamiento a bajas temperaturas, ya que en este límite sólo están excitados los fonones de baja frecuencia.

Cuando $T = \Theta$,

$$C_V^{\text{Debye}}(\Theta_D) = 2,856R = 5,67 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}},$$

vemos que se puede definir la Temperatura de Debye, Θ_D , como aquella en la cual el calor específico vale $5,67 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

Finalmente, estudiamos el comportamiento a altas temperaturas. Para ello, es conveniente calcular el límite de la energía de Debye,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} U^{\text{Debye}} \rightarrow U^{\text{Clásica}} = 3N_A kT = 3RT,$$

luego, derivando esta expresión respecto de T , se recupera la ley de Dulong y Petit.

2.6. Conclusiones.

En estas notas seguimos cronológicamente los distintos modelos utilizados para estudiar la dependencia con la temperatura del calor específico de un sólido cristalino. Comenzamos con el Modelo Clásico que resultó sólo válido a altas temperaturas. Luego analizamos el Modelo de Einstein que fue el primero en introducir conceptos de la teoría cuántica. Si bien se obtienen los límites a altas y bajas temperaturas ($3R$ y 0 respectivamente), éste último no se corresponde con lo observado experimentalmente (un comportamiento con T^3). Finalmente, estudiamos el Modelo de Debye, que tiene en cuenta que los átomos están fuertemente acoplados. Los resultados a altas y bajas temperaturas coinciden bastante bien con aquéllos obtenidos experimentalmente. Sin embargo, existen correcciones a este modelo (que no estudiaremos aquí), ya que sigue siendo un modelo muy simplificado que sólo tiene en cuenta modos de vibración longitudinales de los átomos.

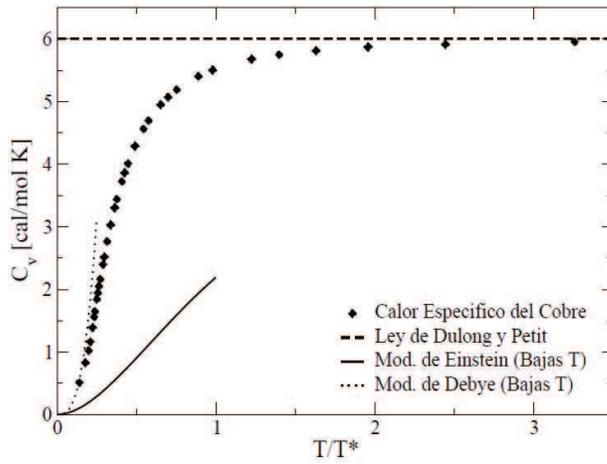


Figura 1: Comparación de los resultados obtenidos para la dependencia con la temperatura del calor específico para la ley de Dulong y Petit, el modelo de Einstein y el modelo de Debye para el Cobre. T^* es T_E y Θ_D en los dos últimos casos.

Referencias

- [1] A-T Petit, P-L Dulong, “Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur”, *Annales de Chimie et de Physique* **10**, 395-413 (1819).
- [2] A Einstein, “Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme”, *Annalen der Physik* **22**, 180-190 (1907).
- [3] A Einstein, “Berichtigung zu meiner Arbeit: “Die Plancksche Theorie der Strahlung etc., *Annalen der Physik* **22**, 800 (1907).
- [4] P Debye, “Zur Theorie der spezifischen Wärmen”, *Annalen der Physik* **39**, 789-839 (1912).

3. Práctica:

Problema 1. Encuentre la función de partición Z , la energía media por partícula \bar{E} y la energía total de un sistema de N partículas que sólo pueden estar en dos estados de energía, $E_1 = +\epsilon$ y $E_2 = -\epsilon$, ambos con igual probabilidad ($g_1 = g_2 = 1$).

Problema 2. *Gas Ideal.*

a) Encuentre la función de partición Z , la energía media por partícula \bar{E} , la energía total y la energía más probable para el caso del *gas ideal* (a una temperatura determinada). Para ello, considere un gas ideal de N moléculas monoatómicas de masa m (y por ende, sin energía potencial debido a fuerzas intermoleculares ni de rotación o vibración), recuerde además que la energía un *gas ideal* que ocupa un volumen grande V tiene un espectro continuo y que el número de estados moleculares en el intervalo de energía entre E y $E + dE$ está dado por:

$$g(E)dE = \frac{4\pi V \sqrt{(2m^3)}}{h^3} E^{1/2} dE.$$

b) Encuentre la distribución de velocidades en vez de la distribución de energía para el *gas ideal*.

c) Calcule la velocidad media \bar{v} , velocidad más probable a una determinada temperatura y la velocidad media cuadrática de las moléculas de un *gas ideal*.

Problema 3. Utilizando los resultados obtenidos en el **Problema 1**, encuentre la función de partición de un gas de electrones colocado en un campo magnético B , calcule la energía magnética de un gas de electrones en dicho campo magnético, (piense a este gas de electrones como un sistema que puede ser tratado mediante mecánica estadística clásica).

Problema 4. *Gas de electrones.*

a) Sea un sistema de electrones en un metal. Considere sólo aquéllos en la banda de conducción (parcialmente llena hasta cierto nivel de energía ϵ_F). Ubique el cero de la energía en el fondo de la banda de conducción. Como los electrones se mueven libremente por el conductor, el espectro de energía de los electrones en la banda es prácticamente continuo, deberá reemplazar g_i por $g(E)dE$, como en el caso del gas ideal, pero recuerde que como los electrones tienen espín $1/2$ hay dos orientaciones posibles, cada uno, un estado diferente con la misma energía. Calcule la energía de Fermi (ϵ_F), para ello integre el número de electrones libres en función de la energía en la banda de conducción que deberá coincidir con el número total de electrones (N).

b) Determinar la energía total y la energía media por partícula de un grupo de N fermiones a temperatura muy baja.

Problema 5. *Gas de Fotones.*

a) A partir de la estadística de Bose-Einstein, analice el gas de fotones y obtenga la *Ley de Radiación de Planck* para el Cuerpo Negro. Para ello, deberá tener en cuenta

un espectro continuo para la energía, y además, como el número de fotones no es constante (ya que las paredes de la cavidad pueden absorberlos o emitirlos), α pierde sentido (ya que no tengo más la condición de que $\sum_i dn_i = 0$) y la debe elegir igual a cero.

Problema 6. Modelo de Einstein.

- a) Demostrar que $C_V^{\text{Eins.}} \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$, pero que a bajas temperaturas, en vez de la ley T^3 observada experimentalmente, $C_V^{\text{Eins.}} \sim e^{-\frac{h\nu}{kT}}$.
- b) Demostrar que en el límite asintótico, $C_V^{\text{Eins.}}$ coincide con la ley de Dulong y Petit.

Problema 7. Modelo de Debye.

- a) Deduzca la ley de Dulong y Petit, válida para altas temperaturas, a partir de la fórmula de Debye para la energía.
- b) Muestre que

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V^{\text{Debye}} = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3.$$

Problema 8. Determinar la temperatura de Debye del níquel y de la plata a partir de los siguientes datos experimentales. Las masas atómicas son 59 y 108 y las densidades son $8,9 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ y $1,05 \text{ kg m}^{-3}$, respectivamente.

	Ni	Ag
$T, ^\circ K$	$C_V,$	$\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ K}$
2	0,0041	0,00013
4	0,0080	0,0024
6	0,0132	0,0089
8	0,0186	0,0242
10	0,0238	0,0478
12	0,0304	0,0830
14	0,0379	0,134
16	0,0483	0,201