

1. Breve repaso de cálculos que necesitará usar en esta práctica.

(a) *Integral Gaussiana*: Resolver explícitamente la integral Gaussiana:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

para ello resuelva primero  $I^2$ , recordando pasar a coordenadas polares.

Haciendo cambio de variable:  $m = \sqrt{\alpha}x \Rightarrow dm = \sqrt{\alpha}dx \Rightarrow dx = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}dm$ , entonces:

$$I = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-m^2) dm$$

ahora calculamos  $I^2$

$$I^2 = \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy$$

si pasamos a coordenadas polares:  $r^2 = x^2 + y^2$ ,  $dx dy = r dr d\theta$

$$I^2 = \frac{1}{\alpha} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r d\theta dr = \frac{2\pi}{\alpha} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr$$

si:  $r^2 = u \Rightarrow 2r dr = du \Rightarrow r dr = \frac{1}{2} du$

$$I^2 = \frac{\pi}{\alpha} \int e^{-u} du = -\frac{\pi}{\alpha} e^{-u} = -\frac{\pi}{\alpha} e^{-r^2} \Big|_0^{\infty}$$

$$I^2 = -\frac{\pi}{\alpha} \left\{ \lim_{r \rightarrow \infty} e^{-r^2} - \lim_{r \rightarrow 0} e^{-r^2} \right\}$$

$$I^2 = \frac{\pi}{\alpha}$$

Por lo tanto:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

(b) *Suma geométrica*: muestre que la serie  $S = \sum_{n=0}^{\infty} ar^n$  converge para  $|r| < 1$ , y que en ese

caso se obtiene que:  $S = \frac{a}{1-r}$

desarrollando el primer término de la serie  $S$ :

$$S = ar^0 + \sum_{n=1}^{\infty} ar^n = a + \sum_{n=1=0}^{\infty} ar^n$$

si:  $m = n - 1 \Rightarrow n = m + 1$ , entonces:

$$S = a + \sum_{m=0}^{\infty} ar^{m+1} = a + r \sum_{m=0}^{\infty} ar^m$$

como:  $S = \sum_{m=0}^{\infty} ar^m$

$$S = a + rS \implies S = \frac{a}{1-r}$$

Por lo tanto:

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

2. *Teorema de Equipartición de la Energía:* Considere un sistema clásico donde se precisen  $6N$  coordenadas e impulsos generalizados para describir cualquiera de sus microestados. Suponga que el Hamiltoniano de este sistema puede escribirse como la suma de  $M$  términos cuadráticos, ya sean en las coordenadas o en los impulsos.

- Encontrar la función de partición.
- Calcular el valor medio de la energía.
- Encontrar el teorema de equipartición de la energía.
- Obtener el calor específico.

Considerando un sistema clásico de  $N$  partículas que interactúan por medio de un potencial tipo oscilador armónico, cada partícula puede ser descrita por:

$$E = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\mathbf{r}_i^2$$

donde:  $\mathbf{p}_i = (p_x, p_y, p_z)$  y  $\mathbf{r}_i = (x, y, z)$

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \frac{1}{2}m\omega^2y^2 + \frac{1}{2}m\omega^2z^2$$

si a  $H$  se pudiera escribir como la suma de  $M$  términos cuadráticos ya sea de coordenadas o impulsos, es decir:

$$E = \sum_{i=0}^M \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad \text{o} \quad \sum_{i=0}^M \frac{1}{2}m\omega^2\mathbf{r}_i^2$$

Vamos a tomar en cuenta el caso:  $H = \sum_{i=0}^M \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$  Si el espacio continuo se discretiza en pequeños volúmenes  $h^3$  ( $h$  constante de Planck), que son ocupados por un sólo estado de una partícula, entonces la función de partición que describe a una sola partícula será:

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta E} dp_x dp_y dp_z dx dy dz \quad , \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \\ z &= \frac{1}{h^3} \int_{\mathbb{R}^3} dx dy dz \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E} dp_x dp_y dp_z \quad , \quad V = \int_{\mathbb{R}^3} dx dy dz \\ z &= \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_y^2}{2m}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_z^2}{2m}} dp_z \end{aligned}$$

como:  $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ , entonces:

$$z = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

La función de partición de todo el sistema de  $N$  partículas estará dado por:

$$\mathcal{Z} = \frac{z^N}{N!}$$

como  $z$  no depende del número de partículas  $N$ , a  $\mathcal{Z}$  se le divide por  $N!$  con la finalidad de eliminar configuraciones equivalentes o repetidas. Así se obtiene la función de partición de las  $N$  partículas:

$$\mathcal{Z} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

Para calcular el valor medio de la energía:  $U = k_B T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \ln \mathcal{Z} \right)$

$$U = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( \frac{z^N}{N!} \right) = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \{ \ln z^N - \ln N! \} = N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z$$

$$U = N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[ \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right] = N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \ln \left[ \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B)^{3/2} \right] + \ln T^{3/2} \right\}$$

$$U = N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln T^{3/2}$$

Por lo tanto:

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

**Teorema de equipartición:**

$$U = \langle E \rangle = \sum_{i=0}^N \left\langle \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\rangle$$

$$U = \sum_{i=0}^N \left\{ \left\langle \frac{p_{xi}^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_{yi}^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_{zi}^2}{2m} \right\rangle \right\}$$

$$U = N \left( \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T \right)$$

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

cada término de orden cuadrático de la posición o del momento aportan en promedio  $\frac{1}{2} k_B T$  al promedio de la energía total del sistema.

**Calor específico:**  $C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$

$$C_v = \frac{3}{2} N k_B$$

el calor específico molar:

$$c_v = \frac{3}{2} k_B$$

3. *Modelos clásicos - Ley de Dulong-Petit:* En este modelo se considera que los átomos que conforman un sólido interactúan por medio de un potencial armónico, como si estuvieran unidos por resortes con cierta constante elástica  $k$ .

- (a) Utilizando estadística de Boltzmann, obtener la energía media y demostrar que el calor específico es  $C_v = 3k_B$ .
- (b) Realizar lo mismo que el ítem anterior pero utilizando el Teorema de Equipartición de la Energía. ¿Es necesario suponer que la frecuencia de oscilación es la misma en todas las direcciones para obtener dicho resultado?, ¿Es válido este resultado para toda temperatura?, ¿Por qué?

El Hamiltoniano está formado por una parte cinética y otra contribución de un potencial elástico tipo oscilador armónico:

$$\varepsilon = \sum_i^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_i^n \frac{1}{2} m \omega^2 \mathbf{r}_i^2$$

considerando la distribución de Maxwell-Boltzmann:

$$f(\varepsilon) = A e^{-\beta\varepsilon} \quad , \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

la energía media será:  $\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon)}{\int_0^\infty f(\varepsilon)}$  analizando para una sola partícula:  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2$

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \frac{\int_0^\infty \int_0^\infty \left( \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 \right) e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} e^{-\beta \frac{m \omega^2 r^2}{2}} dp dr}{\int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} e^{-\beta \frac{m \omega^2 r^2}{2}} dp dr} \\ \langle \varepsilon \rangle &= \frac{\int_0^\infty \frac{p^2}{2m} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \int_0^\infty e^{-\beta \frac{m \omega^2 r^2}{2}} dr + \int_0^\infty e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \int_0^\infty \frac{m \omega^2 r^2}{2} e^{-\beta \frac{m \omega^2 r^2}{2}} dr}{\int_0^\infty e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \int_0^\infty e^{-\beta \frac{m \omega^2 r^2}{2}} dr} \\ \langle \varepsilon \rangle &= \frac{\int_0^\infty \frac{p^2}{2m} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp}{\int_0^\infty e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp} + \frac{\int_0^\infty \frac{m \omega^2 r^2}{2} e^{-\beta \frac{m \omega^2 r^2}{2}} dr}{\int_0^\infty e^{-\beta \frac{m \omega^2 r^2}{2}} dr} \end{aligned}$$

haciendo uso de:

$$I_n = \int_0^\infty x^n e^{-ax^2} dx = \begin{cases} \frac{(n-1)!!}{2^{n/2+1} a^{n/2}} \sqrt{\frac{\pi}{a}} & ; \quad n \text{ par} \\ \frac{\left(\frac{n-1}{2}\right)!}{2a^{(n+1)/2}} & ; \quad n \text{ impar} \end{cases}$$

se tiene que:

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad I_1 = \frac{1}{2a}, \quad I_2 = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad I_3 = \frac{1}{2a^2}$$

entonces:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \frac{\frac{1}{2m} \frac{2m}{4\beta} \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}}{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}} + \frac{\frac{m\omega^2}{2} \frac{2}{4m\omega^2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{2m\omega^2\beta}}}{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2m\omega^2\beta}}} \\ \langle \varepsilon \rangle &= \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T \\ \langle \varepsilon \rangle &= k_B T \end{aligned}$$

para  $n$  partículas y en 3 dimensiones, se tiene que:

$$\langle \varepsilon \rangle = 3nk_B T$$

El calor específico está dado por:  $C_v = \left( \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial T} \right)_v \Rightarrow C_v = 3nK_B$

Haciendo uso del teorema de equipartición:

$$\varepsilon = \sum_i^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_i^n \frac{1}{2} m\omega^2 \mathbf{r}_i^2$$

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= n \left\{ \left\langle \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m\omega^2 \mathbf{r}^2 \right\rangle \right\} \\ \langle \varepsilon \rangle &= n \left\{ \left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_y^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_z^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m\omega^2 y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m\omega^2 z^2 \right\rangle \right\} \end{aligned}$$

como cada término cuadrático de la posición o del momento aporta en  $\frac{1}{2} k_B T$  a la energía promedio, entonces:

$$\langle \varepsilon \rangle = 3nk_B T$$

Este resultado es válido para el rango de altas temperaturas, donde todas las partículas se mueven desacoplada.

4. Modelos cuánticos: Einstein y Debye: Con la finalidad de describir el calor específico a bajas temperaturas, se acude a la mecánica cuántica en donde se mantiene la idea que los átomos interactúan por medio de un potencial tipo oscilador armónico. Considere un sólido de  $N$  átomos en  $d$  dimensiones, cuya energía asociada a las vibraciones es  $E_n = \sum_{i=1}^N \hbar \omega_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right)$ , donde  $n_i = 0, \dots, \infty$  indica el estado de excitación de cada sitio.
- Obtener la función de partición canónica  $Z_N$  para los modos de vibración, calcular la energía media  $U$  y el calor específico  $C_v$ .
  - Modelo de Einstein:* se considera que todos los átomos vibran con una misma frecuencia  $\omega_E$ , es decir, que todos los fonones tienen la misma energía. Calcular la energía media y el calor específico bajo estas consideraciones. Analizar el valor de  $C_v$  para los casos de alta y baja temperatura. ¿Reproduce este modelo la Ley de Dulong-Petit?, ¿Es adecuado para describir los valores experimentales a baja temperatura donde se observa una dependencia con  $T^3$ ?
  - Modelo de Debye:* A diferencia del modelo de Einstein, se propone que la frecuencia siguiera una relación de dispersión  $\omega = v|\mathbf{k}|$ , donde cada  $\mathbf{k}$  puede tener tres modos de oscilación posible.
    - ¿Con qué está relacionado  $v$ ?, ¿Cuáles son esos tres modos de oscilación de  $\mathbf{k}$ ?
    - Calcular el valor de  $C_v$  para bajas temperaturas y demostrar su dependencia  $T^3$ .
    - Repetir la interpolación de Debye, proponiendo una frecuencia de corte, y obtener una expresión para la frecuencia de Debye ( $\omega_D$ ) y la temperatura de Debye ( $\Theta_D$ ). Calcular  $C_v$  en el límite de altas temperaturas. ¿Cómo es ese límite si no se propone una frecuencia de corte?
    - El He<sup>3</sup> es una sustancia que permanece líquida a temperaturas lo suficientemente bajas como para presentar un comportamiento  $T^3$ . Considerando que su densidad es  $\rho = 0.1455 \text{g/cm}^3$  y tomando  $v = 238 \text{m/s}$ , obtener el calor específico por unidad de masa a bajas temperaturas y comparar con el valor experimental  $c_v = (0.0201 \pm 0.0004)T^3 \text{ J/g K}$ .

**Parte a:** si consideramos el caso de  $d = 1$  y para una sola partícula:

$$E_n = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

la función de partición será:

$$z_1 = \sum_{n \geq 0} e^{-\beta E_n} = \sum_{n \geq 0} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} = \sum_{n \geq 0} e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega} (e^{-\beta \hbar \omega})^n$$

si:  $a = e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega}$  y  $r = e^{-\beta \hbar \omega}$ , además:  $\sum_n a r^n = \frac{a}{1-r}$

$$z_1 = \frac{e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad ; \quad \text{si: } x = \frac{1}{2} \beta \hbar \omega$$

$$z_1 = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-2x}} = \frac{1}{e^x - e^{-x}} \quad ; \quad \text{como: } \sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

$$z_1 = \frac{2}{\sinh\left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega\right)}$$

para el caso de dimensión  $d$ :

$$z_d = \left[ \frac{2}{\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} \right]^d$$

y para los  $N$  átomos:  $\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} z^N$

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \left[ \frac{2}{\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} \right]^{Nd}$$

Para el caso  $d = 3$ ,

$$U = k_B T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \ln \mathcal{Z} \right) = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \ln \frac{1}{N!} \left[ \frac{2}{\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} \right]^{3N} \right\}$$

$$U = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \ln \left( \frac{2^{3N}}{N!} \right) - \ln \left[ \frac{1}{\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} \right]^{3N} \right\}$$

$$U = -3N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \ln \left[ \frac{1}{\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} \right] \right\}$$

$$U = \frac{3}{2} N \hbar \omega \frac{1}{\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} \cosh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)$$

$$U = \frac{3}{2} N \hbar \omega \coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)$$

como:

$$\coth\left(\frac{x}{2}\right) = \frac{e^{x/2} + e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{e^x + 1}{e^x - 1} = \frac{2}{e^x - 1} + 1$$

entonces:

$$U = 3N \hbar \omega \left( \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) = 3N \hbar \omega \left( n_B(\beta\hbar\omega) + \frac{1}{2} \right)$$

donde  $n_B$  es la distribución de Bose. Esto se puede interpretar que un modo  $\omega$  se puede tratar como una excitación que puede ser excitada  $n_B$  veces en promedio, o equivalentemente se puede ver como un bosón que es ocupado  $n_B$  veces.

Para calcular el calor específico:

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = - = 3N \hbar \omega \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

$$C_v = 3N k_B (\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

$$C_v = 3N k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

**Parte b:** Modelo de Einstein:

- El crystal consiste de átomos que pueden ser tratados como osciladores armónicos idénticos e independiente
- Todos los osciladores vibran con una misma frecuencia natural debido a que todos tienen el mismo entorno
- Los osciladores armónicos son cuánticos, los cuales tienen un espectro de energía discreta en vez de continua como el modelo clásico.
- Cualquier número de osciladores pueden estar en el mismo estado cuántico.
- Los osciladores atómicos obedecen la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann.

Inicialmente Einstein consideró la cuantización de la siguiente manera:

$$\varepsilon_n = n\hbar\omega$$

para lo cual:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\beta\varepsilon}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{\hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta n\hbar\omega}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\hbar\omega}}$$

si  $x = \beta\hbar\omega$ , entonces:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}} = \hbar\omega \frac{N(x)}{D(x)}$$

desarrollando la serie:

$$\begin{aligned} \frac{N(x)}{D(x)} &= \frac{e^{-x} + 2e^{-2x} + 3e^{-3x} + \dots}{1 + e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots} = -\frac{d}{dx} \ln D(x) \\ \frac{N(x)}{D(x)} &= -\frac{d}{dx} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = -\frac{d}{dx} \ln \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-x})^n = -\frac{d}{dx} \ln \left( \frac{1}{1 - e^{-x}} \right) \\ \frac{N(x)}{D(x)} &= \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} \implies \frac{N(x)}{D(x)} = \frac{1}{e^x - 1} \end{aligned}$$

entonces:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

Para un sistema de  $N$  partículas y  $d = 3$ , se tiene:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

la diferencia entre el resultado de Einstein y el obtenido en la parte anterior se debe a que Einstein no consideró la cuantización de la energía como la de un oscilador armónico:  $\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ . Si se realiza un desarrollo semejante se obtiene que:

$$\langle \varepsilon \rangle = 3N\hbar\omega \left( \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

el término constante refleja la independencia de la energía con la temperatura al cero absoluto, esto significa que a 0K los átomos aún poseen una energía de vibración equivalente a  $\frac{1}{2}\hbar\omega$ .

Este término no afecta en la determinación del calor específico:

$$C_v = \left( \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial T} \right)_v = 3Nk_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

como todos los átomo vibran a la misma frecuencia:

$$\hbar\omega = k_B \Theta_E \quad \Rightarrow \quad \Theta_E = \frac{\hbar\omega}{k_B}$$

entonces:

$$C_v = 3Nk_B \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left( e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1 \right)^2}$$

↷ Para el caso de altas temperaturas:  $k_B T \gg \hbar\omega \Rightarrow T \gg \Theta_E$

Desarrollando en serie:  $e^{\frac{\Theta_E}{T}} = 1 + \frac{\Theta_E}{T} + \dots$

$$C_v = 3Nk_B \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{1 + \frac{\Theta_E}{T}}{\left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2} = 3Nk_B \left( 1 + \frac{\Theta_E}{T} \right)$$

como:  $T \gg \Theta_E \Rightarrow \frac{\Theta_E}{T} \ll 1$ , entonces:

$$C_v = 3Nk_B$$

que es el valor obtenido en el límite clásico de Dulong-Petit.

↷ Para el caso de bajas temperaturas:  $k_B T \ll \hbar\omega \Rightarrow T \ll \Theta_E$

para:  $\frac{\Theta_E}{T} \gg 1 \Rightarrow e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1 \cong e^{\frac{\Theta_E}{T}}$ , entonces:

$$C_v = 3Nk_B \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Theta_E}{T}}$$

esto muestra que para bajas temperaturas, el comportamiento del  $C_v$  es caracterizado por el término  $e^{-\frac{\Theta_E}{T}}$ , lo cual difiere del comportamiento  $T^3$  como se observa experimentalmente en los sólidos. Si bien el modelo de Einstein se ajusta bien a los datos experimentales en diferentes rangos de temperatura, además de describir el límite de Dulong-Petit, este falla para bajas temperaturas, el cual  $C_v$  decae más rápidamente en función de  $T$ .

**Parte b:** Modelo de Debye:

- Asume que los átomos no oscilan con la misma frecuencia
- El movimiento de un átomo influye en el movimiento de los otros átomos
- Propone al sólido como una colección de osciladores armónicos acoplados, los cuales tienen un espectro de frecuencias.
- Introduce el parámetro llamado densidad de modos o densidad de estados, con la finalidad de enumerar los modos de vibración en un rango de frecuencias de vibración.

↔ Propone que  $\omega(\mathbf{k}) = v|\mathbf{k}|$ , donde  $v$  está relacionado con la velocidad del sonido, mientras que  $\mathbf{k}$  está relacionado con las tres direcciones de propagación. Esto conlleva a tres modos de oscilación posible para cada átomo.

↔ Como la expresión de la energía promedio es semejante a la de osciladores armónicos cuánticos

$$\langle \varepsilon \rangle = 3 \sum_k \hbar \omega(\mathbf{k}) \left( n_B(\beta \hbar \omega(\mathbf{k})) + \frac{1}{2} \right)$$

si consideramos que cada átomo está confinado en un volumen  $L^3$  y que el sólido es infinito, para lo cual se puede usar condiciones de contorno periódicas, entonces:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$$

esto muestra que cada vector  $\mathbf{k}$  depende de los tres modos de vibración, una por cada dimensión, además cada punto  $\mathbf{k}$  ocupa un volumen  $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ , en el límite del continuo se tiene:

$$\sum_k \rightarrow \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \int d\mathbf{k}$$

expresando en coordenadas esféricas:

$$\int d\mathbf{k} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty k^2 dk = 4\pi \int_0^\infty k^2 dk$$

entonces, en el continuo:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3L^3}{(2\pi)^3} \int k^2 \hbar \omega(\mathbf{k}) \left( n_B(\beta \hbar \omega(\mathbf{k})) + \frac{1}{2} \right) dk$$

esto muestra que cada modo de excitación puede ser tratado como un bosón de frecuencia  $\omega_{\mathbf{k}}$  y es ocupado en promedio  $n_B$  veces. Como:  $k = \frac{\omega}{v} \Rightarrow dk = \frac{d\omega}{v}$ , entonces:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= 3 \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2}{v^3} \hbar \omega \left( n_B(\beta \hbar \omega) + \frac{1}{2} \right) d\omega \\ \langle \varepsilon \rangle &= \int_0^\infty \frac{12\pi\omega^2}{(2\pi)^3 v^3} (\hbar \omega) \left( n_B(\beta \hbar \omega) + \frac{1}{2} \right) d\omega \end{aligned}$$

si definimos la densidad de átomos como:  $n = \frac{N}{L^3} \Rightarrow L^3 = \frac{N}{n}$ , se tiene:

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^\infty g(\omega)(\hbar\omega) \left( n_B(\beta\hbar\omega) + \frac{1}{2} \right) d\omega$$

donde  $g(\omega)$  se conoce como la densidad de estados:

$$g(\omega) = L^3 \left[ \frac{12\pi\omega^2}{(2\pi)^3 v^3} \right] = \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3}$$

donde  $\omega_D$  se denomina la frecuencia de Debye:

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 n v^3$$

El concepto de  $g(\omega)$  se puede interpretar que existen  $N_\omega$  modos de oscilación entre  $\omega$  y  $\omega + d\omega$  y estado dado por  $g(\omega)d\omega$ , ahora:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega + \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{2} d\omega \\ \langle \varepsilon \rangle &= \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega + \gamma(\omega) \\ \langle \varepsilon \rangle &= \frac{9N}{\beta^4(\hbar\omega_D)^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx + \gamma(\omega) \end{aligned}$$

para lo cual  $x = \beta\hbar\omega \Rightarrow d\omega = \frac{1}{\beta\hbar} dx$ , mientras que  $\gamma(\omega)$  es un término que no depende de la temperatura  $T$ .

De la función zeta de Riemann:

$$\zeta(s) = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{x^{s-a}}{e^x - 1} dx \quad , \quad \Rightarrow \int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x - 1} dx = \zeta(s)\Gamma(s)$$

para  $s = 4$ :

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \zeta(3)\Gamma(3) = \frac{\pi^4}{15}$$

Así se tiene que:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{9N(k_B T)^4 \pi^4}{(\hbar\omega_D)^3 15} + \gamma(\omega)$$

calculando el calor específico:

$$C_v = \left( \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial T} \right)_v = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left( \frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^3$$

definiendo la temperatura de Debye:  $k_B \Theta_D = \hbar\omega_D \Rightarrow \Theta_D \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ , se tiene:

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

Desafortunadamente el modelo de Debye describe bien el  $C_v$  solo para bajas temperaturas, se sabe que para el límite de altas temperaturas el valor de  $C_v$  debe tender al valor de Dulong-Petit.

Otro problema que aparece, es que el número de modos de la onda de sonido se vuelve infinito conforme se incrementa el valor de  $\mathbf{k}$ , esto implica que podría haber más modos de vibración de las ondas de sonido que la cantidad de átomos del sistema entero.

Debye planteo que la cantidad de modos de vibración debería ser tal que iguale a la cantidad de grados de libertad del sistema en estudio, para la cual propuso una frecuencia de corte  $\omega_{\text{cutoff}}$  de tal manera que iguale los  $3N$  modos de vibración del sonido en el material, esto es:

$$3N = \int_0^{\omega_{\text{cutoff}}} g(\omega) d\omega$$

sin tomar en cuenta la contribución del punto cero,  $\langle \varepsilon \rangle$  se expresa como:

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\omega_{\text{cutoff}}} \hbar\omega g(\omega) n_B(\beta\hbar\omega) d\omega$$

se puede notar que para bajas temperaturas,  $\omega_{\text{cutoff}}$  no afecta en lo absoluto debido a que para grandes valores de  $\beta\hbar\omega$ , el factor de Bose  $n_B$  decae rápidamente a cero para frecuencias menores que la de corte.

↷ Para el caso de altas temperaturas:

$$n_B(\beta\hbar\omega) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \rightarrow \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

luego:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \int_0^{\omega_{\text{cutoff}}} \hbar\omega g(\omega) \frac{k_B T}{\hbar\omega} d\omega = k_B T \int_0^{\omega_{\text{cutoff}}} g(\omega) d\omega \\ \langle \varepsilon \rangle &= 3N k_B T \end{aligned}$$

de tal manera que:

$$C_v = 3N k_B$$

obteniendo el límite de Dulong-Petit para altas temperaturas. Para obtener la frecuencia de Debye  $\omega_D$ :

$$3N = \int_0^{\omega_{\text{cutoff}}} g(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_{\text{cutoff}}} \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3} d\omega$$

$$\omega_{\text{cutoff}} = \omega_D$$

esto muestra que la frecuencia de corte adecuado, es la frecuencia de Debye, lo cual conlleva que:

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \omega_{\text{cutoff}}$$

El modelo de Debye tiene las siguientes limitaciones:

- Es un modelo continuo, que es válido solo para longitudes de onda grandes, es decir, solo bajas frecuencias son activas en el sólido.
- El número de modos de vibración total es igual a  $3N$ , esto es difícil de justificar en un sólido que debe ser considerado como un medio elástico que debe poseer infinitas frecuencias de vibración.

- La frecuencia de corte,  $\omega_{\text{cutoff}}$ , se asume que es la misma tanto para las oscilaciones longitudinales como transversales, esto no siempre es así debido a que las velocidades longitudinales y transversales del sonido son diferentes.
- Se asume que  $\Theta_D$  es independiente de la temperatura, mientras que experimentalmente se observa que varía incrementándose hasta 10%.
- No considera la naturaleza cristalina del sólido. Tan solo considera al sólido compuesta por un mismo tipo de átomo.
- Ignora completamente la interacción entre átomos, además de la contribución de los electrones al calor específico.