

## TEMA 5

As propiedades termodinámicas de sistemas de partículas non interaccionantes (bosóns / fermións) degenerados, poden evaluarse mediante a función de partición:

$$\ln(\Xi) = \pm \sum_r \ln(1 \pm e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}) \quad \begin{array}{l} + \text{ FD} \\ - \text{ BE} \end{array}$$

Como esta suma é bastante complexa, temos que facer un cambio ao continuo.

En sistemas con dimensións macroscópicas, o espectro pode considerarse continuo, pois a separación entre niveis de enerxía tende a cero. Neste caso podemos substituír as sumas por integrais no espazo dos  $\vec{k}$ 's (espazo físico):

$$\bullet \sum_r \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \equiv \frac{V}{h^3} \int d\vec{p}$$

ou por integrais en todo o rango de enerxías (equivalente en frecuencias):

$$\bullet \sum_r \rightarrow \int_0^\infty \underbrace{g(\epsilon) d\epsilon}_{d\Gamma(\epsilon)} \equiv \int_0^\infty g(\omega) d\omega$$

Desta maneira, os valores medios das magnitudes relevantes calcularanse da seguinte maneira:

$$\bar{A} \equiv \langle A \rangle = \sum_r \bar{n}_r A_r \quad \Rightarrow \quad \bar{A} = \int_0^\infty g(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) A(\epsilon) d\epsilon$$

En particular:

$$\left. \begin{array}{l} \bullet \bar{N} = \sum_r \bar{n}_r \Rightarrow \bar{N} = \int_0^\infty g(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) d\epsilon \\ \bullet \bar{E} = \sum_r \bar{n}_r \epsilon_r \Rightarrow \bar{E} = \int_0^\infty g(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) \epsilon d\epsilon \end{array} \right\} f(\epsilon) = \bar{n}(\epsilon) g(\epsilon) \quad \text{Densidade de partículas}$$

Podemos entón expresar a gran-función de partición do seguinte xeito:

$$\ln(\Xi) = \pm \int_0^\infty g(\epsilon) d\epsilon \cdot \ln(1 \pm e^{-\beta(\epsilon - \mu)}) \quad \begin{array}{l} + \text{ FD} \\ - \text{ BE} \end{array}$$

Como o cálculo desta función exige coñecer a densidade de estados  $g(\epsilon)$ , imos distinguir entre dous tipos de sistemas.

• Gases non relativistas (Relación de dispersión  $\Rightarrow E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ )

A densidade de estados nunha caixa cúbica de lado  $a$  será:

$$N(k) = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\underbrace{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3}_{\substack{\text{0 que ocupa un} \\ \text{estado}}}} = \frac{V}{6\pi^2} k^3 \xrightarrow{\text{Rel. disp.}} \Gamma(E) = \frac{V}{6\pi^2 \hbar^3} (2mE)^{3/2}$$

$$g(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE} \Rightarrow g(E) = g_s \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} E^{1/2}$$

• Gases relativistas (Relación de dispersión:  $E = pc = \hbar kc$  supoñendo  $m=0$ .)

$$\text{Análogamente: } \Gamma(E) = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{E}{\hbar c}\right)^3 \Rightarrow g(E) = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} E^2$$

No caso particular dun gas de fotóns, as partículas teñen 2 polarizacións posibles, polo que neste caso:

$$g(E) = 2 \cdot \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} E^2 = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} E^2$$

Concretando para os gases non relativistas, se introducimos a densidade de estados na gran-función de partición obtense:

$$\ln(\Xi) = \pm \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} g_s \int_0^\infty E^{1/2} \ln(1 \pm \lambda e^{-\beta E}) dE \quad \lambda = e^{\beta \mu} \equiv \text{fugacidade}$$

No caso dos bosóns particularizaremos o estado fundamental para ter en conta que esta contribución pode ser tan grande como o resto da suma:

• Gas de Bose:  $\ln(\Xi_{BE}) = \overbrace{-g_s \ln(1-\lambda)}^{\text{Estado fundamental}} - \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} g_s \int_0^\infty E^{1/2} \ln(1 - \lambda e^{-\beta E}) dE$

• Gas de Fermi:  $\ln(\Xi_{FE}) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} g_s \int_0^\infty E^{1/2} \ln(1 + \lambda e^{-\beta E}) dE$

Desenvolvendo en serie de Taylor, integrando e usando as seguintes relacións: 
$$\begin{cases} \ln(1+ax) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} (ax)^n \\ \ln(1-ax) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ax)^n}{n} \end{cases}$$

•  $\ln(\Xi_{BE}) = -g_s \ln(1-\lambda) + \frac{4\pi V}{h^3} \frac{(2m^3)^{1/2}}{p^{3/2}} g_s \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n} \int_0^\infty x^{1/2} e^{-nx} dx$

$$\circ \ln(\Xi_{FD}) = \frac{4\pi V}{h^3} \frac{(2m^3)^{1/2}}{\beta^{3/2}} g_s \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \lambda^n}{n} \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-nx} dx$$

Empregando o cambio de variable  $p = x^{1/2} \Rightarrow \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-nx} dx = 2 \int_0^{\infty} p^2 e^{-np^2} dp = \frac{\sqrt{\pi}}{2n^{3/2}}$

$$\circ \ln(\Xi_{BE}) = -g_s \ln(1-\lambda) + V g_s \left( \frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n^{3/2}}$$

$$\circ \ln(\Xi_{FD}) = V \left( \frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} g_s \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \lambda^n}{n^{3/2}}$$

Por último, definindo as seguintes funcións:

$$g_k(\lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n^k} \Rightarrow g_k(1) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^k} \equiv \zeta(k) \quad (\text{Zeta de Riemann})$$

$$f_k(\lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \lambda^n}{n^k}$$

obtemos finalmente:

$$\circ \ln(\Xi_{BE}) = \underbrace{-g_s \ln(1-\lambda)}_{\text{Est. fundamental}} + \underbrace{g_s V \left( \frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} g_{3/2}(\lambda)}_{\text{Est. excitados}}$$

$$\circ \ln(\Xi_{FD}) = g_s V \left( \frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} f_{3/2}(\lambda)$$

## GAS DE BOSÓNS

Analizamos o número de medio de partículas do sistema:

$$\circ \bar{N} = k_B T \left( \frac{\partial \ln(\Xi_{BE})}{\partial \mu} \right)_{\beta, V} = k_B T \left( \frac{\partial \ln(\Xi_{BE})}{\partial \lambda} \right)_{\beta, V} \frac{\beta \lambda}{\partial \mu} = \lambda \left( \frac{\partial \ln(\Xi_{BE})}{\partial \lambda} \right)_{\beta, V}$$

$$\circ \bar{N} = g_s \frac{\lambda}{1-\lambda} + g_s V \left( \frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \lambda \frac{dg_{3/2}(\lambda)}{d\lambda}$$

Empregando as derivadas das funcións  $g_k(\lambda)$ :

$$\circ \frac{dg_k(\lambda)}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n^k} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^{n-1}}{n^{k-1}} = \frac{1}{\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n^{k-1}} = \frac{1}{\lambda} g_{k-1}(\lambda)$$

Temos:

$$\bar{N} = \underbrace{\frac{g_s \lambda}{1-\lambda}}_{\bar{n}_0} + g_s V \left( \frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} g_{3/2}(\lambda)$$

$$\bar{n}_r = \frac{g_s}{e^{\beta\mu} - 1} = \frac{g_s e^{\beta\mu}}{1 - e^{\beta\mu}} = \frac{g_s \lambda}{1 - \lambda} = \bar{n}_0 \Rightarrow \text{Número medio de bosóns no estado fundamental } (\epsilon_r = 0).$$

Con isto a ecuación anterior toma a seguinte forma:

$$\frac{\bar{N}}{V} = \frac{\bar{n}_0}{V} + g_s \cdot \frac{1}{\lambda_T^3} \cdot g_{3/2}(\lambda) \quad \Leftarrow \quad \lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}} \quad \text{Lonxitude de onda térmica}$$

A altas temperaturas  $\bar{n}_0 \rightarrow 0$ , a ocupación do estado fundamental comeza cando o potencial químico do sistema  $\mu \rightarrow 0$ , o cal para un gas de bosóns debe ser menor que a enerxía de calquera estado do sistema:

$$-\infty < \mu \leq 0 \quad \leftrightarrow \quad 0 \leq \lambda < 1$$

A temperatura á cal  $\mu = 0$  e polo tanto comeza a ocupación do estado fundamental denomínase **temperatura de Bose**:

$$\bullet \mu(T_B) = 0$$

$$\bullet \bar{n}_0(T_B) = 0 \Rightarrow \text{Marca o comezo do pobramento do estado fundamental}$$

$$\bullet \lambda(T_B) = 1$$

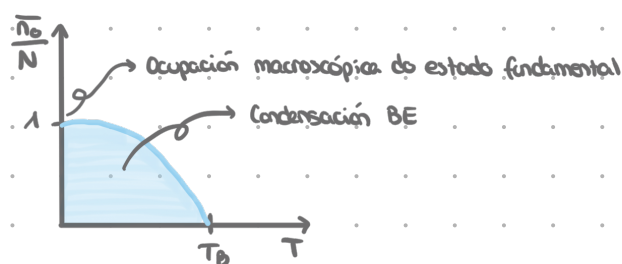
Despexamos a temperatura da expresión do número medio de partículas:

$$T_B = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left( \frac{\bar{N}}{2,616 \cdot g_s \cdot V} \right)^{2/3} \quad (213) \text{ Bosóns non relativistas nunha caixa tridimensional}$$

Unha vez alcanzado o máximo valor de  $\lambda$  ( $\lambda_{\max} = 1 \leftrightarrow \mu = 0$ ), se se continua diminuíndo a temperatura prossegue a ocupación do estado de momento nulo, dando lugar ao fenómeno da **condensación Bose-Einstein** (non é realmente un cambio de fase).

Podemos calcular o número medio de bosóns no estado fundamental para  $T \leq T_B$  ( $\lambda = 1$ ):

$$\frac{\bar{n}_0}{V} = 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 1 \Rightarrow \bar{n}_{\text{enc}} \text{ ten que estar acotado}$$



Na condensación BE as partículas agrúpanse no espazo de momentos ( $p=0$ ) debido fundamentalmente ao solapamento das funcións de onda (degenerado), excluindo que esta poida ter lugar nun gas clásico (non degenerado).



## • PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DO GAS DE BOSÓNS ( $T < T_B$ )

### Energía interna

$$\bar{E} = - \left( \frac{\partial \ln(\Xi_{BE})}{\partial \beta} \right)_{V, \mu} = \sum_r \bar{n}_r \epsilon_r = \sum_r \frac{\epsilon_r}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1} \quad \begin{matrix} T < T_B \Rightarrow \mu = 0 \\ \uparrow \end{matrix} \quad = \sum_r \frac{\epsilon_r}{e^{\beta \epsilon_r} - 1}$$

Tendo en conta que a enerxía do estado fundamental é nula ( $\epsilon_0 = 0$ ):

$$\boxed{\bar{E} = \sum_{r \neq 0} \frac{\epsilon_r}{e^{\beta \epsilon_r} - 1}} \quad (T < T_B)$$

Pasamos ao continuo:

$$\bar{E} = \int_0^\infty g(\epsilon) \frac{\epsilon}{e^{\beta \epsilon} - 1} d\epsilon = \frac{4\pi V}{h^3} g_s (2m^3)^{1/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta \epsilon} - 1} d\epsilon$$

e introducindo a temperatura de Bose:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} N k_B T \left( \frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \approx 0,770 N k_B T \left( \frac{T}{T_B} \right)^{3/2}$$

### Capacidade calorífica

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \Rightarrow C_V \approx 1,925 N k_B \left( \frac{T}{T_B} \right)^{3/2}$$

### Ecuación de estado térmica

$$\bar{p}V = \frac{1}{\beta} \ln(\Xi) = -\Psi(T, V, \mu)$$

As partículas do estado fundamental teñen momento  $p=0$ , polo que non contribúen á presión, de maneira que non as poñemos por separado como no número medio de partículas.

Para un gas ideal non relativista verifícase a ecuación de Bernouilli:

$$\bar{p}V = \frac{2}{3} \bar{E}$$

## GAS DE FERMÍONS: GAS DE ELECTRÓNS

Imos facer o tratamento para o caso particular de  $T=0$ , xa que se non o cálculo vólvese demasiado complicado.

A  $T=0$ , o número medio de fermións por estado cuántico verifica:

$$\bar{n}_r = \begin{cases} 1 & \varepsilon_r \leq \varepsilon_F \quad [\varepsilon_F \equiv \mu(T=0)] \\ 0 & \text{resto} \end{cases}$$

No límite continuo, a función de distribución verifica:  $f_{FD}(\varepsilon) = \begin{cases} g(\varepsilon) & \varepsilon \leq \varepsilon_F \\ 0 & \text{resto} \end{cases}$

e a súa condición de normalización permite calcular a enerxía de Fermi do sistema  $\varepsilon_F$ .

$$\bar{N} = \int_0^\infty f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = g_s \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

$\bar{n}_r = 1$

Analizaremos o caso concreto do gas de electróns de condución nun metal, supoñendo que a densidades suficientemente altas estes electróns compórtense como un gas ideal de fermións. Isto débese a que a elevadas densidades electrónicas a enerxía de interacción entre os electróns é moi pouco significativa, xa que o principio de exclusión de Pauli provoca que o primeiro estado desocupado teña unha enerxía moi elevada:  $\varepsilon_n \gg k_B T$ , polo que as excitacións a estados vacantes (as que producen as fluctuacións) involucran enerxías moi superiores á enerxía térmica, sendo así moi pouco significativas as interaccións entre electróns.

No caso do gas de electróns:  $g_s = (2s+1) = 2$ , co cal:

$$\bar{N} = \frac{8\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2} \Rightarrow \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left( \frac{3\bar{N}}{\pi V} \right)^{2/3}$$

Esta enerxía marca o límite de ocupación de niveis de enerxía a  $T=0K$ , e a partir dela é inmediato obter o resto de magnitudes de Fermi:

• Momento de Fermi:  $\frac{p_F^2}{2m} = \varepsilon_F$

• Temperatura de Fermi:  $k_B T_F = \varepsilon_F$

• Vector de onda de Fermi:  $\hbar k_F = p_F \Rightarrow \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$

◦ Energía media (a  $T=0$ )

$$\bar{E}_0 = \int_0^{\infty} g(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) \epsilon d\epsilon = \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) \epsilon d\epsilon \quad \Rightarrow \quad \bar{E}_0 = \frac{3}{5} \bar{N} \epsilon_F = \frac{3}{5} \bar{N} k_B T_F$$

## ◦ PROPIEDADES DO GAS DE ELECTRÓNS A TEMPERATURA FINITA

Cando aportamos unha enerxía  $k_B T$  a un gas de electróns, únicamente os electróns nunha banda de anchura  $k_B T$  en torno á enerxía de Fermi poden excitarse e contribuír ás fluctuacións que dan lugar ás propiedades termodinámicas do sistema.

Nestas condicións a enerxía do sistema será:

$$\bar{E}(T) = \bar{E}_0 + \Delta N k_B T \quad \Rightarrow \quad \Delta N \approx n^\circ \text{ electróns na franxa de anchura } k_B T$$

$$\Delta N \approx g(\epsilon_F) k_B T = \frac{3}{2} \bar{N} \frac{T}{T_F}$$

Energía media

$$\bar{E}(T) = \bar{E}_0 + \frac{3}{2} \bar{N} k_B \frac{T^2}{T_F}$$

Capacidade calorífica

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \approx \frac{3}{2} \bar{N} k_B \frac{T}{T_F} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

## GAS IDEAL RELATIVISTA : GAS DE FOTÓNS

Campo magnético  $\Rightarrow$  gas de fotóns ( $m=0, s=1$ )

Propiedades do gas de fotóns:

◦ Fotóns  $\Rightarrow$  partículas idénticas. Só se diferencian polo estado cuántico.

$$\circ \left\{ \begin{array}{l} v=c \\ m=0 \end{array} \right.$$

◦ As amplitudes das ondas EM son arbitrarias  $\Rightarrow$  O número de fotóns que poden existir nun mesmo estado é ilimitado: FOTÓNS  $\rightarrow$  BOSÓNS.

◦ Principio de superposición  $\Rightarrow$  2 ondas EM actúan aditivamente  $\Rightarrow$  Fotóns son partículas independentes

Campo EM  $\rightarrow$  Gas ideal de bosóns

◦ As ondas EM son constantemente emitidas e absorbidas  $\Rightarrow$  número de fotóns  $\neq$  constante (Incluso se o sistema é pechado)

Condición de equilibrio termodinámico:

$\rightarrow$  O n.º de fotóns non é constante

$$dF = -SdT - \bar{p}dV + \mu d\bar{N} = 0 \quad \Rightarrow \quad dF = \overset{\neq 0}{\mu d\bar{N}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu = 0$$

Así, o número medio de fotóns por estado cuántico virá dado pola distribución de Bose-Einstein, con  $\mu = 0$ :

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_r} - 1} \quad \Leftrightarrow \quad \bar{n}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta \epsilon} - 1}$$

e a función de distribución de fotóns:

$$f(\epsilon) d\epsilon = g(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) d\epsilon = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{\epsilon^2}{e^{\beta \epsilon} - 1} d\epsilon$$

A densidade de enerxía transportada por fotóns con enerxías entre  $\epsilon$  e  $\epsilon + d\epsilon$  é:

$$\bar{u}(\epsilon) d\epsilon = f(\epsilon) \epsilon d\epsilon = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{\epsilon^3}{e^{\beta \epsilon} - 1} d\epsilon$$

e espazo de frecuencias ( $\epsilon = \hbar \omega$ ):

$$\bar{u}(\omega) = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

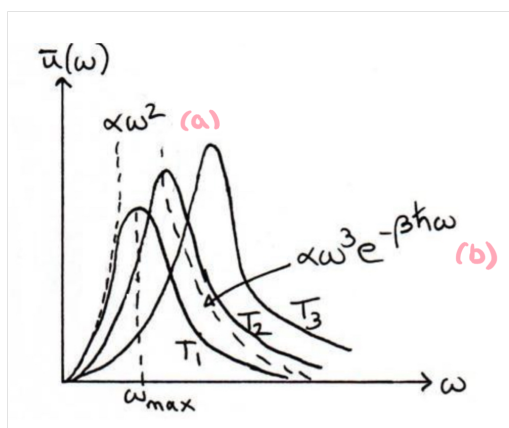
Distribución espectral de Planck

a)  $\omega \rightarrow 0$ : Lei de Rayleigh-Jeans

$$\bar{u}(\omega) \approx \frac{V}{\beta \pi^2 c^3} \omega^3$$

b)  $\omega \rightarrow \infty$ : Lei de Wien

$$\bar{u}(\omega) \approx \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\beta \hbar \omega}$$



c) Lei de desprazamento de Wien

$$\omega_{\max} = \frac{2,85 \cdot K_B}{h} T$$

## • PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DO GAS DE FOTÓNS

$$\ln(\Xi) = \frac{V \pi^2}{45 h^3 c^3} \frac{1}{\beta^3} = - \frac{\psi(T, V)}{K_B T}$$

Energía interna: Lei de Stephan - Boltzman

$$\bar{E} = - \left( \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \beta} \right) = \frac{V \pi^2 K_B^4}{15 c^3 h^3} T^4 = V T^4 \Rightarrow T = \frac{\pi^2 K_B^4}{15 c^3 h^3} \bar{E} \quad \text{Cle. de Boltzman}$$

Ecuación de estado térmica

$$\bar{p} = K_B T \left( \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial V} \right) = \frac{\pi^2}{45 c^3 h^3} \frac{1}{\beta^3} = \frac{\bar{E}}{3V} \Rightarrow \bar{p} V = \frac{\bar{E}}{3}$$

Recordemos que para partículas non relativistas temos a ecuación de Bernoulli:  $\bar{p} V = \frac{2}{3} \bar{E}$

Entropía do gas de fotóns

$$S = K_B \ln(\Xi) + \frac{\langle E \rangle}{T} - \mu \frac{\langle N \rangle}{T} \Rightarrow S = \frac{4}{3} V T^3$$

Número medio de fotóns

Como  $\mu=0$ , hai que integrar de maneira directa a función de distribución de partículas:

$$\bar{N} = \sum_r \bar{n}_r = \int_0^\infty f(\omega) d\omega = \int_0^\infty g(\omega) \bar{n}(\omega) d\omega \Rightarrow \bar{N} = \frac{2,404 \cdot V}{\pi^2 c^3 h^3} \cdot \frac{1}{\beta^3}$$

Fluctuacións no número de fotóns

$$\left( \frac{\Delta N}{\bar{N}} \right)^2 = \frac{n}{\bar{N}} K_B T K_T \quad \begin{cases} K_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial \bar{p}} \right)_T \\ n = \frac{\bar{N}}{V} \end{cases}$$

A presión da radiación non depende do volume

$$\left( \frac{\partial V}{\partial \bar{p}} \right)_T^{-1} = \left( \frac{\partial \bar{p}}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow K_T = \infty \Rightarrow \frac{\Delta \bar{N}}{\bar{N}} \rightarrow \infty$$

Coste enerxético ( $\mu = \frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{N}}$ )

Este resultado é completamente lóxico, xa que cando  $\mu=0$ , a creación e destrución dun

fóton non ten coste algún, creándose e destruíndose de maneira continua provocando fluctuacións enormes no número medio.

## GAS DE FONÓNS : SÓLIDOS A BAIXA TEMPERATURA

Tratar un sólido como un conxunto de osciladores é equivalente a tratar un gas de fonóns (bosóns con  $\mu = 0$ ).

### • TEORÍA DO SÓLIDO DE EINSTEIN

Supóñase que o sólido está composto por  $3N$  osciladores armónicos unidimensionais independentes (non están acoplados) e distinguíbles.

$$\hat{H} = \left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad \epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

A función de partición do sistema total será:

$$Z = z^{3N} = \left( \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega} \right)^{3N} \Rightarrow \ln(Z) = -3N \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right]$$

### • Enerxía interna

$$\bar{E} = - \left( \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \right) = 3N \frac{\hbar \omega}{2} \coth \left( \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)$$

### • Capacidade calorífica

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = 3N K_B \left( \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2(\beta \hbar \omega / 2)}$$

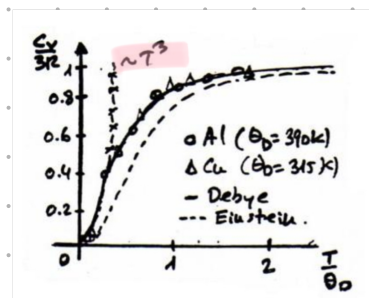
E definindo a temperatura de Einstein  $\Theta_E = \frac{\hbar \omega}{K_B}$  :

$$C_V = 3N K_B \frac{\left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}$$

Analizamos os casos límites:

•  $T \rightarrow 0$

$$C_V \approx 3N K_B \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} \rightarrow 0 \quad (3^{a} \text{ lei})$$



Pdo tanto non se cumpre a lei  $T^3$  experimental que veremos máis adiante.



$$0. T \rightarrow \infty$$

$$C_v \approx 3Nk_B = 3nR \quad (\text{Lei Dulong-Petit})$$

## • TEORIA DO SÓLIDO DE DEBYE

Suponha tamen que o sólido está composto por  $3N$  osciladores, pero neste caso non son independentes, senón que están acoplados.

$$\hat{H}(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j}^{3N} A_{ij} q_i q_j$$

(Contén a información sobre as interaccións entre partículas.)

Facemos un cambio de variable ás coordenadas normais (transformación canónica):

$$(q_i, p_i) \rightarrow (Q_i, P_i) \quad \Rightarrow \quad \hat{H}(Q^N, P^N) = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{P_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i^2 Q_i^2 \right)$$

Quantizando o hamiltoniano:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3N} \left( \hat{N}_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad \Rightarrow \quad \hat{N}_i |n_i\rangle = n_i |n_i\rangle$$

Podemos daquela interpretar o conxunto de osciladores en termos dunhas cuasipartículas independentes denominadas fonóns (ultrarelativistas  $\rightarrow E = pc = \hbar Kc$ ) correspondentes aos modos colectivos do sistema que ocupan uns estados de enerxía  $E_i = \hbar \omega_i$ .

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar (n_i + \frac{1}{2}) \omega_i}$$

\* Os fonóns non poden existir con independencia da rede cristalina, por iso se denominan cuasipartículas.

A teoría de Debye considera o cristal como un medio isotrópico e continuo cunha relación de dispersión a baixa frecuencia  $\omega = Kc$ , onde  $c$  é a velocidade de propagación do son. A partir desta relación é inmediato obter a densidade de estados do fonón

$$N(K) = \frac{V}{6\pi^2} K^3 \quad \Rightarrow \quad N(\omega) = \frac{V}{6\pi^2 c^3} \omega^3 \quad \Rightarrow \quad g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2$$

En xeral existen dous modos transversais e un lonxitudinal no sólido, polo que:

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \omega^2$$

$\nearrow c_t$ : velocidade de propagación nos modos transversais  
 $\searrow c_l$ : velocidade de propagación nos modos lonxitudinais

Vemos que a diferenza do sistema fotóns temos un número máximo de modos normais (estados do fotón):  $N_{\text{máx}} = 3N$

Polo tanto:

$$3N = \int_{\wedge} g(\omega) d\omega = \int_{\wedge} \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \omega^2 d\omega$$

Isto lévanos a pensar que a rexión de integración  $\wedge$  debe estar acotada, e polo tanto debe existir un límite superior de frecuencia dos modos, denominada **frecuencia de Debye**:

$$\omega_D^3 = \frac{18N\pi^2}{V} \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right)^{-1}$$

Finalmente podemos calcular a función de partición, a enerxía media do sistema e a capacidade calorífica:

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} \Rightarrow \ln(Z) = - \sum_{i=1}^{3N} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}) \quad \text{Igual que para bosóns con } \mu = 0.$$

Para un sistema macroscópico:  $\sum_{i=1}^{3N} \rightarrow \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega$

$$\ln(Z) = - \int_0^{\omega_D} g(\omega) \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega = - \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \int_0^{\omega_D} \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega$$

Co cal:

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} = \frac{V\hbar}{2\pi^2} \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \frac{1}{(\beta \hbar)^4} \int_0^{\beta \hbar \omega_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad \leftarrow x = \beta \hbar \omega$$

No límite  $T \rightarrow 0$ , o límite superior da integral anterior diverxe, co cal:

$$\bar{E} = \frac{V\hbar}{2\pi^2} \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \frac{1}{(\beta \hbar)^4} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \Rightarrow \bar{E} = \frac{V\pi^2 k_B^4}{30\hbar^3} \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) T^4$$

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

Lei de Stephan-Boltzmann

E empregando a a frecuencia de Debye e a temperatura de Debye  $\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$

Finalmente a capacidade calorífica será:

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{12}{5} N \pi^4 k_B \frac{T^3}{\Theta_D^3} \propto T^3$$

As propriedades térmicas do sólido podem analisar-se mediante a estatística de Bose-Einstein. Igual que os fótons, os fónons também são emitidos e absorvidos pela rede, pelo que também verificam  $\mu = 0$ . Empregando a função de partição correspondente a este caso:

$$\ln(Z) = \ln(\Xi) = - \int_0^\infty g(\omega) \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega$$

Assi podemos recuperar as teorias de Einstein e Debye fazendo os seguintes cambios:

• Einstein:  $g(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_0)$  1 modo excitado

• Debye:  $g(\omega) \begin{cases} 9N \omega^2 / \omega_D^3 & \omega < \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases}$