

TEMA 6. GASES IDEALES CUÁNTICOS

6.1. INTRODUCCIÓN

Las propiedades termodinámicas de sistemas de partículas no interaccionantes (bosones y fermiones) degenerados pueden evaluarse calculando la función de partición correspondiente

$$\ln \Xi = \pm \sum_i \ln [1 \pm e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}]$$

+ FD
- BE

cuando $\epsilon_i = 0$ el término diverge si $\mu \rightarrow 0 \Rightarrow$ cuando $T \rightarrow 0$ todos los bosones van al estado fundamental

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1}$$

+ FD
- BE

6.1.1. PASO AL CONTINUO

En sistemas macroscópicos la separación entre niveles es muy pequeña (incluso cuando los n cuánticos son muy pequeños) \Rightarrow el espectro puede considerarse continuo.

En este caso podemos sustituir las sumas por integrales en el espacio fásico (espacio de \vec{k} 's o \vec{p} 's)

$$\sum_i \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} \approx \frac{V}{h^3} \int d\vec{p}$$

Análogamente podemos sustituir la suma sobre los niveles de energía por integrales en el espacio de energías

$$\sum_i \rightarrow \int_0^\infty g(\epsilon) d\epsilon \approx \int_0^\infty g(\omega)$$

$$d\Gamma(\epsilon) = g(\epsilon) d\epsilon \approx \text{nº estados en el intervalo } (\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$$

En el nuevo formalismo las magnitudes relevantes (valores medios):

$$\bar{A} = \langle A \rangle = \sum_i \bar{n}_i A_i \Rightarrow \bar{A} = \int_0^\infty g(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) A(\epsilon) d\epsilon \approx \text{valor medio}$$

en particular tenemos que

$$\bar{N} = \sum_i \bar{n}_i \rightarrow \bar{N} = \int_0^\infty g(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) d\epsilon ; \quad \bar{E} = \sum_i \bar{n}_i \epsilon_i \rightarrow \bar{E} = \int_0^\infty g(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) \epsilon d\epsilon$$

de las ecuaciones anteriores se deduce que

$$f(\epsilon) = \bar{n}(\epsilon) g(\epsilon) \approx \text{densidad de probabilidad en el espacio de energías (densidad de partículas con energía } \epsilon \text{ en } (\epsilon, \epsilon + d\epsilon))$$

Si usamos este paso al continuo para reescribir la gran función de partición correspondiente a los estadísticos cuánticos

$$\ln \Xi = \pm \int_0^\infty g(\epsilon) d\epsilon \ln [1 \pm e^{-\beta(\epsilon - \mu)}] \quad \begin{matrix} + FD \\ - BE \end{matrix} \approx \text{PASO CONTINUO LOGARITMO GRAN FUNCIÓN DE PARTICIÓN}$$

donde necesitamos la densidad de estados del sistema, lo que nos obliga a diferenciar entre dos tipos de sistemas:

GAS NO RELATIVISTA. La densidad de estados por una caja cúbica de lado a : (relación de dispersión $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$)

$$N(k) = \frac{4/3\pi k^3}{(2\pi/a)^3} \xrightarrow{p=\hbar k} \frac{\sqrt{4\pi^2 \hbar^3}}{6\pi^2 \hbar^3} p^3 \xrightarrow{\text{relación de dispersión}} \Gamma(\epsilon) = \frac{\sqrt{4\pi^2 \hbar^3}}{6\pi^2 \hbar^3} (2m\epsilon)^{3/2}$$

$$g(\epsilon) = \frac{d\Gamma(\epsilon)}{d\epsilon} \Rightarrow g(\epsilon) = g_0 \frac{4\pi\sqrt{2m^3}}{h^3} \epsilon^{1/2} \quad \text{con } g_0 = (2\pi)^{-1}$$

GAS RELATIVISTA. Trataremos únicamente el caso ultrarelativista (gas de partículas de masa nula) por lo que la relación de dispersión $\epsilon = pc = \hbar ck$

$$\Gamma(\epsilon) = \frac{\sqrt{4\pi^2 \hbar^3}}{6\pi^2 \hbar^3} (\epsilon/c)^3 \Rightarrow g(\epsilon) = \frac{d\Gamma(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{\sqrt{4\pi^2 \hbar^3}}{2\pi^2} \left(\frac{\epsilon}{\hbar c}\right)^2 \frac{1}{\hbar c} \Rightarrow g(\epsilon) = \frac{\sqrt{4\pi^2 \hbar^3}}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \epsilon^2$$

G.2. GASES NO RELATIVISTAS

Tratemos ahora el caso de gases no relativistas (electrones y gases a bajas temperaturas). En el caso de un gas no relativista:

$$g(\epsilon) = g_s \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \epsilon^{1/2} \Rightarrow \ln \frac{\Omega}{\Omega_0} = \pm \int_0^\infty g(\epsilon) \ln [1 \pm e^{-\beta(\epsilon-\mu)}] d\epsilon$$

$$\ln \frac{\Omega}{\Omega_0} = \pm \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} g_s \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \ln [1 \pm \lambda e^{-\beta\epsilon}] d\epsilon \quad \begin{matrix} + \text{FD} \\ - \text{BE} \end{matrix}$$

→ donde se ha definido

$$\lambda = e^{\beta\mu} = \text{FUGACIDAD}$$

En el caso del gas de bosones la contribución del estado fundamental puede ser muy importante, mientras que por los fermiones solo puede estar ocupado por una partícula

→ en el primer caso debemos tener en cuenta su contribución individualmente.

$$\ln \frac{\Omega}{\Omega_0} = - \sum_f \ln(1 - \lambda e^{-\beta\epsilon_f}) = - \ln(1 - \lambda) - \sum_{\epsilon_f} \ln(1 - \lambda e^{-\beta\epsilon_f})$$

• CASO BOSÓNICO " GAS DE BOSE

$$\ln \frac{\Omega}{\Omega_0} = -g_s \ln(1 - \lambda) - \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} g_s \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \ln(1 - \lambda e^{-\beta\epsilon}) d\epsilon$$

• CASO FERMIÓNICO " GAS FERMI

$$\ln \frac{\Omega}{\Omega_0} = \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} g_s \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \ln(1 + \lambda e^{-\beta\epsilon}) d\epsilon$$

Para calcular las funciones de partición debemos desarrollar los logaritmos en serie obteniendo que

$$\ln \frac{\Omega}{\Omega_0} = g_s \sqrt{\left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}} f_{5/2}(\lambda) \quad \equiv \text{LOGARITMO GRAN FUNCIÓN PARTIÇÃO (GAS FERMIONES)}$$

$$\ln \frac{\Omega}{\Omega_0} = -g_s \ln(1 - \lambda) + g_s \sqrt{\left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}} g_{5/2}(\lambda) \quad \equiv \text{LOGARITMO GRAN FUNCIÓN PARTIÇÃO (GAS BOSONES)}$$

donde se han definido las siguientes funciones:

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

$$g_k(\lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^k} \equiv \zeta(k) \quad \text{ZETA RIEMANN}$$

$$g_k(\lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n^k}$$

$$\Gamma(n) = (n-1)! = \int_0^\infty x^{n-1} e^{-x} dx \quad \equiv \text{FUNCIÓN GAMMA}$$

• OTRAS EXPRESIONES INTERESANTES:

$$\sum_{n=0}^{\infty} a \lambda^n = \frac{a}{1 - \lambda} \quad \equiv \text{serie geométrica}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} a \lambda^{-bn} = \frac{a}{\lambda^b - \lambda}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} r^n = \frac{1 - r^{N+1}}{1 - r}$$

$$\int_0^\infty e^{-at^2} dt = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

6.2.1. GAS DE BOSONES

[separación estado fundamental, puede ser importante para condensación Bose-Einstein]

Sea un gas ideal de N bosones de masa m , encerrados en un cúbico de volumen V . Las propiedades termodinámicas se obtienen a partir de la función de partición.

Nº MEDIO PARTICULAS DEL SISTEMA

Comencemos calculando \bar{N} :

$$\bullet \langle N \rangle = \bar{N} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Omega_{Bose}}{\partial \mu} \right)_{P,V} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Omega_{Bose}}{\partial \lambda} \right)_{P,V} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \mu} \right) = \lambda \left(\frac{\partial \ln \Omega_{Bose}}{\partial \lambda} \right) = g_s \frac{\lambda}{1-\lambda} + g_s V \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \lambda \frac{dg_{3/2}(\lambda)}{d\lambda}$$

$$\bullet \frac{dg_{3/2}}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n^{3/2}} \right) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^{n-1}}{n^{3/2}} = \frac{1}{\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n^{3/2}} = \frac{1}{\lambda} g_{3/2}(\lambda)$$

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

donde $\frac{g_s \lambda}{1-\lambda} \equiv$ nº medio de bosones en el estado fundamental

Números medios de ocupación

$$\boxed{\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta(E_r - \mu)} - 1} g_s} \quad \equiv \text{nº medio de ocupación (caso bosónico)}$$

→ tomando el caso de $E_r = 0$

$$\bar{n}_r(E_r=0) = \bar{n}_0 = \frac{\lambda}{1-\lambda} g_s \Rightarrow \boxed{\frac{\bar{N}}{V} = \frac{\bar{n}_0}{V} + g_s \frac{1}{\lambda r^3} g_{3/2}(\lambda)}$$

donde $\lambda r = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{m k_B T}} \equiv$ longitud de onda térmica

→ vemos que la longitud de onda térmica coincide con la l.d.o de De Broglie excepto por un factor:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow \lambda_D^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2}{3 k_B T} \Rightarrow \lambda_D = \frac{\hbar}{\sqrt{3 m k_B T}}$$

$$\lambda_r = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{m k_B T}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda_r = \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \lambda_D \end{array} \right.$$

A ALTAS TEMPERATURAS $\bar{n}_0 \rightarrow 0$ y la ocupación del estado fundamental empieza cuando $\mu \rightarrow 0$

→ La temperatura a la cual $\mu=0 \equiv$ TEMPERATURA DE BOSE

$$\boxed{\mu(T_B) = 0 \Rightarrow \bar{n}_0(T_B) = 0}$$

→ Recordemos que en un gas de bosones

$$\mu < E_r \quad \forall r$$

$$-\infty \leq \mu \leq 0 \iff 0 \leq \lambda \leq 1$$

$$\lambda = e^{\beta \mu}$$

TEMPERATURA BOSE

(análogo con E_r ; $\mu(T=0) = E_r$)

$$T < T_B \Rightarrow \mu = 0$$

→ Podemos obtener la temperatura de Bose:

$$\frac{\bar{N}}{V} = \frac{\bar{n}_0}{V} + g_s \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} g_{3/2}(\lambda) \xrightarrow[\mu=0]{\lambda=1} \frac{\bar{N}}{V} = g_s \left(\frac{m k_B T_B}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} g_{3/2}(1)$$

$$\boxed{T_B = \frac{2\pi \hbar^2}{m k_B} \left(\frac{\bar{N}}{g_s V \zeta(3/2)} \right)^{2/3}}$$

$g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) \approx 2.616$ TEMPORATURA BOSE

CONDENSACIÓN BOSE-EINSTEIN

La ocupación del estado fundamental empieza a la temperatura de Bose; si bajamos más la temperatura vamos ocupando dicho estado ($E_0=0$) = CONDENSACIÓN BOSE-EINSTEIN.

→ condensación en el espacio de momentos de una fracción finita del número de bosones

→ no es una transición de fase en el sentido estricto; fenomenología similar.

(debido al acoplamiento funciones onda de las partículas)

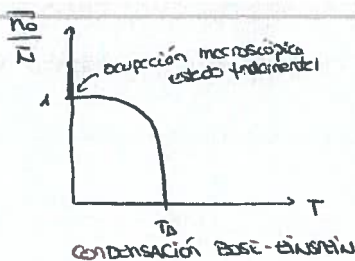
Calculamos el número medio de bosones en el estado fundamental en función de T

$$T < T_B \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \lambda_{\max} = 1 \\ \mu = \mu_{\max} = 0 \end{array} \right. \Rightarrow \frac{\bar{n}_0}{V} = \frac{\bar{N}}{V} - g_s \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2)$$

$$\zeta(3/2) = \frac{\bar{N}}{V} \frac{1}{g_s \left(\frac{m k_B T_B}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}}$$

$$\boxed{\frac{\bar{n}_0}{\bar{N}} = 1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2}}$$

(no fase en clásica ∇ sucede por la degeneración)



→ la condensación en el espacio de momentos se debe al sobolapamiento de las funciones de onda de los partículas (degeneración)

→ al haber degeneración \nrightarrow no puede ser el gas ideal clásico.

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS ($T < T_0$)

(i) ENERGÍA INTERNA Utilizando las relaciones termodinámicas convencionales y la función de partición gran canónica

$$\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln \Omega_{gr}}{\partial \beta} \right)_{\mu} = \sum_r \bar{n}_r E_r = \sum_r \frac{E_r}{e^{\beta(E_r - \mu)} - 1} \quad \left| \quad \sum_r \frac{E_r}{e^{\beta E_r} - 1} \right. \\ T < T_0 \Rightarrow \mu = 0$$

teniendo en cuenta que la energía del estado fundamental es nula $E_0 = 0$ podemos escribir

$$\bar{E} = \sum_{r \neq 0} \frac{E_r}{e^{\beta E_r} - 1}$$

→ Para sistemas macroscópicos (en el límite termodinámico) hacemos el peso al continuo:

$$\bar{E} = \int_0^\infty g(\epsilon) \frac{\epsilon d\epsilon}{e^{\beta \epsilon} - 1} = \frac{4\pi V}{h^3} g_s (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta \epsilon} - 1} d\epsilon \quad \left\{ \quad \bar{E} = g_s \frac{3\pi^{3/2} \sqrt{2m^3}}{h^3} \zeta(5/2) \beta^{-5/2} \right. \\ \zeta(5/2) = \frac{4}{3\pi} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx$$

→ usando la temperatura de Bose $T_0 = \frac{2\pi \hbar^2}{mk_B} \left(\frac{\bar{N}}{g_s \sqrt{\zeta(3/2)}} \right)^{2/3}$

$$\bar{E} = g_s \frac{3\pi^{3/2} \sqrt{2m^3}}{h^3} \zeta(5/2) \beta^{-5/2} \quad \left\{ \quad \bar{E} = g_s \frac{3\pi^{3/2} \sqrt{2m^3}}{h^3} \zeta(5/2) T \cdot \frac{T^{3/2}}{T_0^{3/2}} k_B^{5/2} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{mk_B} \right)^{3/2} \frac{\bar{N}}{g_s \sqrt{\zeta(3/2)}} \right.$$

$$\Rightarrow \bar{E} = \frac{3\pi^3}{h^3} \sqrt{2} m^{3/2} k_B^{3/2} k_B \frac{2^{1/2} h^3}{(2\pi)^3} m^{-3/2} k_B^{-3/2} T \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \bar{N} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}$$

$$\boxed{\bar{E} = \frac{3}{2} \bar{N} k_B T \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}}$$

(ii) CAPACIDAD CALORÍFICA

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \bar{N} k_B \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \cdot \frac{3}{2} \frac{\bar{N} k_B T}{T_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1/2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \Rightarrow \boxed{C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{15}{4} \bar{N} k_B \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}}$$

(iii) EC. TÉRMICA DE ESTADO

En general tenemos que $\bar{p}V = k_B T \ln \Omega = -\Psi(T, V, \mu)$. Para un gas no relativista

$$\bar{p}V = \pm \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} g_s \int_0^\infty \underbrace{\epsilon^{1/2} \ln[1 \pm e^{\beta(\epsilon - \mu)}]}_{\frac{d}{d\epsilon} \left[\frac{\epsilon^{3/2}}{3} \ln[1 \pm e^{\beta(\epsilon - \mu)}] \right]} d\epsilon \quad \left| \quad \left[\frac{\epsilon^{3/2}}{3} \ln[1 \pm e^{\beta(\epsilon - \mu)}] \right]_0^\infty \pm \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} e^{\beta(\epsilon - \mu)}}{1 \pm e^{\beta(\epsilon - \mu)}} d\epsilon \right| \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} g_s$$

$$\boxed{\bar{p}V = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} g_s \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} \pm 1} d\epsilon}$$

→ en general, para un GAS IDEAL NO RELATIVISTA

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

$$\text{GAS BOSE (} T < T_0 \text{)} \nrightarrow \bar{p}V = N k_B T \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}$$

6.2.2. GAS DE FERMIONES "GAS ELECTRONES"

Para el caso de un gas de fermiones un tratamiento similar al que hemos realizado en el gas de bosones se vuelve muy complejo debido a la forma particular de las funciones $f_{\epsilon}(\lambda)$. NOSE LIMITAMOS AL CASO PARTICULAR $T=0$

→ A $T=0$, el número medio de fermiones por estado cuántico verifica

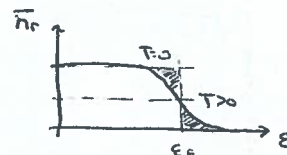
$$\bar{n}_{\epsilon} = \begin{cases} 1 & \epsilon \leq \epsilon_F \equiv \mu(T=0) \\ 0 & \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad \equiv \text{nº medio fermiones por estado cuántico}$$

$$\mu(T=0) = \epsilon_F$$

en el límite continuo, la función de distribución

$$f_{TD}(\epsilon) = \begin{cases} g(\epsilon) & \epsilon \leq \epsilon_F \\ 0 & \epsilon > \epsilon_F \end{cases}$$

Función distribución del número de partículas



DISTR. FERMI-DIRAC

Podemos calcular la energía de Fermi usando la condición de normalización por la distribución

$$\bar{N} = \int_0^{\infty} f(\epsilon) d\epsilon \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{N} = \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon + \int_{\epsilon_F}^{\infty} 0 d\epsilon = \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon \\ g(\epsilon) = g_s \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} \end{array} \right.$$

$$\bar{N} = g_s \frac{4\pi V}{3h^3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{3/2}$$

CASO PARTICULAR: Gas e^- de conducción de un metal

Fue Drude el primero en darse cuenta que dicho metal podía tratarse como un gas ideal (apartellamiento), aunque fueron Sommerfeld y Bethe los que proporcionaron el tratamiento definitivo de las propiedades térmicas de los e^- de conducción en los metales al suponer que, a densidades muy elevadas, forman un gas ideal de fermiones.

Pese a estar cargados, a altas densidades electrónicas la energía de interacción entre ellos es muy pequeña.

→ a altas densidades, el ppio de exclusión provoca que el primer estado tenga una energía muy elevada (las excitaciones a los estados desocupados deberán involucrar energías muy superiores a la térmica (interacciones escasas))

→ así, las interacciones no pueden modificar el estado mecánico de los e^- , sólo pueden modificar el estado de movimiento de los e^- que estén en una banda de anchura de $k_B T$ por debajo de ϵ_F

$$\text{altas densidades} \Rightarrow \epsilon_F \gg k_B T \Rightarrow \epsilon_F \gg k_B T$$



En el caso de un gas de electrones $s = \frac{1}{2}$

$$\bar{N} = g_s \frac{4\pi V}{3h^3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{N} = \frac{8\pi V}{3h^3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} = \frac{(2\pi)^3}{3\pi^2 h^3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} = \frac{\sqrt{(2m)^3}}{3\pi^2 h^3} \epsilon_F^{3/2} \\ g_s(2s+1) = 2 \end{array} \right.$$

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{3\bar{N}}{4\pi V} \right)^{2/3} \quad \equiv \text{LÍMITE OCUPACIÓN NIVELES ENERGÍA (T=0)}$$

→ a partir de la magnitud anterior es inmediato obtener el resto de las magnitudes de Fermi:

(i) Momento de Fermi: $\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \Rightarrow p_F = \hbar k_F$

(ii) Temperatura Fermi: $\epsilon_F = k_B T_F \Rightarrow T_F = \epsilon_F / k_B$

(iii) Vector onda Fermi: $\hbar k_F = p_F \Rightarrow k_F = \frac{\sqrt{2m\epsilon_F}}{\hbar} \Rightarrow \epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$

ENERGÍA MEDIA A T=0

$$\bar{E}_0 = \int_0^\infty E g(E) \bar{n}(E) dE = \int_0^{E_F} E g(E) dE \quad \left\{ \begin{array}{l} g(E) = \frac{8\pi V}{h^3} (2m^2)^{1/2} E^{1/2} \end{array} \right. \int_0^{E_F} E^{3/2} dE = \frac{2}{5} \frac{8\pi V}{h^3} (2m^2)^{1/2} E_F^{5/2} = \frac{3}{5} \bar{N} E_F = \frac{3}{5} \bar{N} k_B T_F$$

$$\boxed{\bar{E}_0 = \frac{3}{5} \bar{N} k_B T_F} \quad \equiv \quad \boxed{\bar{E}_0 = \frac{3}{5} \bar{N} E_F}$$

GAS DE E⁻ A TEMPERATURA FINITA

■ Cuando aportamos una energía térmica $k_B T$, solo los electrones en una banda de anchura $k_B T$ por debajo de la energía de Fermi se pueden excitar y contribuir a las fluctuaciones que dan lugar a las propiedades térmicas del sistema.

■ En las condiciones anteriores la energía del sistema:

$$\boxed{\bar{E}(T) = \bar{E}_0 + \delta N k_B T}$$

donde $\delta N = n^\circ$ electrones en la banda de anchura $k_B T$

→ obtenemos δN :

$$\delta N = \int_{E_F - k_B T}^{E_F} g(E) dE \quad \left\{ \begin{array}{l} \Gamma(E_F) - \Gamma(E_F - k_B T) \approx \Gamma(E_F) - \Gamma(E_F) + k_B T \frac{d\Gamma(E_F)}{dE} + G(k_B T^2) \approx k_B T g(E_F) + G(k_B T^2) \end{array} \right.$$

$$\frac{d\Gamma(E)}{dE} = g(E)$$

$$\Rightarrow \delta N \approx g(E_F) k_B T = \frac{8\pi V}{h^3} (2m^2)^{1/2} E_F^{1/2} k_B T = \frac{3}{2} \bar{N} \frac{T}{T_F}$$

→ así podemos escribir

$$\boxed{\bar{E}(T) \approx \bar{E}_0 + \frac{3}{2} \bar{N} k_B \frac{T}{T_F}} \quad \equiv \quad \text{energía sistema a T finita}$$

■ La capacidad calorífica

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right) \approx 3 \bar{N} k_B \frac{T}{T_F}}$$

$\left\{ \begin{array}{l} C_V \rightarrow 0 \text{ si } T \rightarrow 0 \rightarrow \text{verifica 3ª Ley} \\ C_V \ll 3 \bar{N} k_B \Rightarrow \text{la contribución de los } e^- \text{ de conducción a la capacidad calorífica del metal es despreciable frente a la de la red a T ordinarias.} \end{array} \right.$

6.3. GAS IDEAL RELATIVISTA. GAS FOTONES. (distribución Bose-Einstein con $\mu=0$)

Desde el pto vista clásico, el campo electromagnético no es más que la superposición de ondas planas transversales:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] ; \quad \vec{k} \cdot \vec{E}_0 = 0$$

Cuánticamente, el campo electromagnético es un gas de fotones ($m=0, s=1$) \Rightarrow sus propiedades se deducen de las propiedades de las ondas clásicas:

(i) INDISTINGUIBILIDAD DE LAS ONDAS PLANAS. Los fotones son partículas idénticas que sólo se diferencian por el estado cuántico en el que se encuentran

\rightarrow Respecto al momento de los fotones $\vec{p} = \hbar \vec{k}$; debido a la transversalidad de las ondas E-M, a cada estado de translación \vec{k} le corresponden dos fotones.

(ii) VELOCIDAD PROPAGACIÓN ONDAS EN EL VACÍO. Evidentemente $v=c$, por lo que los fotones han de poseer masa nula ($m=0$)

$$E = mc^2 = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}} \quad \text{por que la energía sea finita con } v=c \text{ los fotones han de tener masa nula } m_F=0$$

\rightarrow Usando la relación entre la masa y el cuadrimomento:

$$\left. \begin{matrix} P_\mu = (-\frac{E}{c}, \vec{p}) \\ P_\mu P^\mu \end{matrix} \right\} \Rightarrow P_\mu P^\mu = -P_0 P^0 + \vec{p} \cdot \vec{p} = -\frac{E^2}{c^2} + p^2 = -m^2 c^2 \Rightarrow E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2$$

$$|E_F = pc| = \text{energía fotón.}$$

(iii) AMPLITUDES DE LAS ONDAS EN ARBITRARIAS. El n° de electrones que pueden existir en el mismo estado es ilimitado

$$\boxed{\text{fotones} = \text{bosones}} \quad \underline{S_F = 1}$$

(iv) PRINCIPIO SUPERPOSICIÓN. 2 ondas electromagnéticas actúan aditivamente en una determinada región del espacio \Rightarrow LOS FOTONES SON PARTÍCULAS INDEPENDIENTES \equiv GAS IDEAL

(v) ONDAS EM. Constantemente emitidas y absorbidas por la materia

$$\boxed{\bar{N} \neq \text{cte}}$$

\rightarrow el n° de fotones en un sistema cerrado no es constante. La condición de equilibrio será:

$$dF = -SdT - \bar{p}dV + \mu d\bar{N} = 0 \quad \left. \begin{matrix} T, V = \text{cte} \\ \bar{N} \neq \text{cte} \Rightarrow d\bar{N} \neq 0 \end{matrix} \right\} \Rightarrow dF = \mu d\bar{N} = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mu = 0} \quad \begin{matrix} \text{el potencial químico del} \\ \text{gas de fotones debe anularse} \\ \text{para que sea posible el} \\ \text{equilibrio termodinámico.} \end{matrix}$$

\rightarrow el número medio de fotones por estado cuántico de energía unitario dado por la distribución de Bose-Einstein con $\mu=0$

$$\boxed{\bar{n}_\epsilon = \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} ; \quad \bar{n}_E = \frac{1}{e^{\beta E} - 1}}$$

\rightarrow para un sistema macroscópico, la función de distribución de los fotones:

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

gas ultrarelativista

* factor 2 pues existen 2 estados polarización

$$\boxed{f(\epsilon) d\epsilon = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{\epsilon^2}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon} \quad \begin{matrix} \text{DENSIDAD FOTONES} \\ \text{EN } (\epsilon, \epsilon+d\epsilon) \end{matrix}$$

\rightarrow como cada partícula porta una energía ϵ :

$$f(\epsilon) d\epsilon = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{\epsilon^2}{e^{\beta\epsilon} - 1} \xrightarrow{(\times \epsilon)} \bar{u}(\epsilon) d\epsilon = f(\epsilon) \cdot \epsilon d\epsilon = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{\epsilon^3 d\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \text{densidad de energía transportada por fotones con energía } \epsilon (\epsilon + d\epsilon)$$

espacio frecuencias
 $\epsilon = \hbar\omega$
energía fotón

$$\boxed{\bar{u}(\omega) = \frac{\sqrt{\hbar}}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}} \quad \begin{matrix} \text{DENSIDAD DE ENERGÍA TRANSPORTADA} \\ \text{POR FOTONES CON} \\ \text{FRECUENCIAS } \epsilon (\omega, \omega+d\omega) \end{matrix}$$

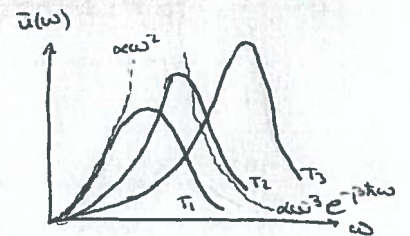
" Ley distribución espectral Planck.

• $\omega \rightarrow 0$: $\bar{u}(\omega) \approx \frac{\sqrt{h}}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{1 + (\beta \hbar \omega) - 1} = \frac{\sqrt{h}}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\beta}$

$\bar{u}(\omega) \approx \frac{\sqrt{h}}{\pi^2 c^3} \omega^3 \approx \text{LEY RAYLEIGH-JEANS}$

• $\omega \rightarrow \infty$:

$\bar{u}(\omega) \approx \frac{\sqrt{h}}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\beta \hbar \omega} \approx \text{LEY WIEN}$



• LEY DE DESPLAZAMIENTO DE WIEN

$\frac{d\bar{u}(\omega)}{d\omega} = \frac{\sqrt{h}}{\pi^2 c^3} \frac{3\omega^2(e^{\beta \hbar \omega} - 1) - \beta \hbar e^{\beta \hbar \omega} \omega^3}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} = 0 \quad \xrightarrow{x = \beta \hbar \omega} \quad 3(e^x - 1) - x e^x = 0 \Rightarrow 3 = (3 - x)e^x \quad \begin{cases} x=0 \\ x=1.85 \end{cases}$

$\omega_{\max} = \frac{2.85}{\hbar} k_B T \approx \text{frecuencia en la que se sitúa el pico de máxima emisión (crecimiento lineal con T)}$

La ley de Planck permitió unificar todos los resultados $\left\{ \begin{array}{l} \text{ley Rayleigh-Jeans} \\ \text{ley Wien} \\ \text{LEY desplazamiento Wien} \end{array} \right.$

— Derivación alternativa distribución espectral energía —

$\bar{E} = \int_0^\infty g(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) d\epsilon = \int_0^\infty f(\epsilon) \epsilon d\epsilon = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^3}{e^{\beta \epsilon} - 1} d\epsilon = \int_0^\infty \bar{u}(\epsilon) d\epsilon \quad \xrightarrow{\epsilon = \hbar \omega} \quad \bar{u}(\omega) d\omega = \frac{\sqrt{h}}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega$
energía interna densidad energía $u(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$

6.3.1. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS GAS FOTONES.

■ Utilizando la función de partición para un sistema macroscópico de bosones con $\mu=0$ ($\lambda=1$)

$\ln \frac{\Omega}{\Omega_0} = - \int_0^\infty g(\epsilon) \ln(1 - e^{-\beta \epsilon}) d\epsilon$

sustituyendo la densidad de estados de un fotón $g(\epsilon) = \frac{\sqrt{\epsilon^3}}{\pi^2 \hbar^3 c^3}$:

$\ln \frac{\Omega}{\Omega_0} = - \frac{V}{\pi \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \epsilon^3 \ln(1 - e^{-\beta \epsilon}) d\epsilon$

→ Resolviendo la integral por partes:

$u = \ln(1 - e^{-\beta \epsilon}) \rightarrow du = \frac{-(\beta) e^{-\beta \epsilon}}{1 - e^{-\beta \epsilon}} = \frac{\beta}{e^{\beta \epsilon} - 1} \Rightarrow \int_0^\infty \epsilon^3 \ln(1 - e^{-\beta \epsilon}) d\epsilon = \left[\frac{\epsilon^3}{3} \ln(1 - e^{-\beta \epsilon}) \right]_0^\infty - \frac{\beta}{3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^3}{e^{\beta \epsilon} - 1} d\epsilon$
 $dv = \epsilon^3 d\epsilon \rightarrow v = \epsilon^3/3$

$\Rightarrow \ln \frac{\Omega}{\Omega_0} = \frac{V}{3\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{1}{\beta^3} \int_0^\infty \frac{(\beta \epsilon)^3}{e^{\beta \epsilon} - 1} d(\beta \epsilon) \approx \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 6 \zeta(4) = \frac{\pi^4}{15}$

$\ln \frac{\Omega}{\Omega_0} = \frac{\sqrt{\pi^2}}{45 \hbar^3 c^3} \frac{1}{\beta^3}$

ENERGÍA INTERNA

• Ley de Stefan-Boltzmann:

$$\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial \beta} \right)_V = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 c^3 \hbar^3} T^4 \Rightarrow \boxed{\bar{E} = \sqrt{\sigma} T^4}$$

ECUACIÓN DE ESTADO TÉRMICA

$$\bar{P} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_T = \frac{\pi^2}{45 c^3 \hbar^3} \frac{1}{\beta^4} = \frac{\bar{E}}{3V}$$

$$\Rightarrow \boxed{\bar{P} V = \frac{\bar{E}}{3}}$$

Notese la diferencia con la ecuación de Bernoulli para partículas no relativistas.

Esta ecuación puede obtenerse en general para un gas ideal usando la densidad de estado $g(E) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} E^2$ = gas relativista (fotones)

ENTROPÍA DEL GAS FOTONES

$$S = k_B \ln \Omega + \frac{2E}{T} - \mu \frac{N}{T} \xrightarrow{\mu=0} S = \frac{\pi^2 k_B^4}{45 c^3 \hbar^3} T^3 + \frac{\pi^2 k_B^4}{45 c^3 \hbar^3} T^3 \Rightarrow \boxed{S = \frac{4}{3} \sqrt{\sigma} T^3}$$

Nº MEDIO FOTONES

Dado que $\mu=0$ no podemos utilizar las relaciones convencionales de la Mecánica Estadística, vamos a integrar de manera directa la función de distribución de partículas

$$\bar{N} = \sum_i \bar{n}_i = \int_0^\infty g(\omega) d\omega = \int_0^\infty g(\omega) \bar{n}(\omega) d\omega \xrightarrow{x = \beta \hbar \omega} \bar{N} = \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \frac{1}{\beta^3} \int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx \approx \frac{2.404}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \frac{1}{\beta^3}$$

→ Como vemos el número medio de fotones no es una variable independiente, si no que depende de las condiciones externas de volumen y temperatura

→ Cuando $T \rightarrow 0$, $\bar{N} \rightarrow 0 \Rightarrow$ no condensación Bose-Einstein.

FLUCTUACIONES Nº FOTONES

En general, en el colectivo gran canónico

$$\left(\frac{\Delta N}{\bar{N}} \right)^2 = \frac{1}{\bar{N}} k_B T k_T \quad \text{con} \quad k_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_T$$

así:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_T = \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial \mu} \right)_T = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial (\bar{E}/V)}{\partial \mu} \right)_T = \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\pi^2 k_B^4}{15 c^3 \hbar^3} T^4 \right) = 0 \Rightarrow k_T = 0 \Rightarrow \frac{\Delta N}{\bar{N}} \rightarrow \infty$$

→ el resultado anterior es perfectamente lógico debido a que cuando $\mu=0$ no tiene coste alguno (energético) la destrucción o creación de un fotón, creándose y destruyéndose estos de manera continua en el interior del sistema \Rightarrow grandes fluctuaciones del número medio

→ según la electrodinámica cuántica el campo electromagnético no es si no un conjunto de infinitos osciladores armónicos cada uno de ellos correspondiente a cada frecuencia posible de la radiación. Según el formalismo de la segunda cuantización el hamiltoniano del sistema puede escribirse en términos de los modos normales

$$\hat{H} = \sum_{i=0}^{\infty} \left(a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad ; \quad E_{n,i} = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad n_i = 0, 1, 2, \dots$$

→ un estado del campo puede escribirse como $|n_1, n_2, \dots, n_\omega, \dots\rangle$ donde n_i represente el nº de fotones en frecuencia ω_i y energía $\hbar \omega_i$. Despreciando la energía del punto cero podemos escribir la energía de una configuración como:

$$E(n_i) = \sum_i n_i \hbar \omega_i$$

• Dado que en el caso del gas de fotones el número total de partículas no es constante, podemos calcular la función de partición canónica del sistema (donde z coincide con Ω para $\mu=0$):

$$Z = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta E(n_i)} = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i n_i \hbar \omega_i} = \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta n_i \hbar \omega_i}$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln Z = - \sum_i \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i})}$$

$$(\mu=0 \Rightarrow \ln z = \ln \Omega)$$

$$E_i = \hbar \omega_i$$

6.4. GAS DE FOTONES: PROPIEDADES TÉCNICAS DE LOS SÓLIDOS

En primera aproximación podemos ver un sólido como un conjunto ordenado de átomos, cada uno de ellos fijs en los nodos de una red que oscila en torno a su posición de equilibrio sometido a un potencial armónico.

Einstein y Debye demostraron que es necesario tratar al sólido cuánticamente para obtener correctamente su capacidad calorífica.

6.4.1. TEORÍA DE EINSTEIN DE LOS SÓLIDOS

Einstein propuso la primera formulación teórica que permitió obtener un comportamiento cualitativamente correcto a bajas temperaturas, suponiendo que el sólido está compuesto por 3N osciladores armónicos unidimensionales } Independes distinguibles

El hamiltoniano de un oscilador armónico cuántico

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

y su espectro de energía está dado

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

La función de partición será por tanto:

$$Z = Z^N = \left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} \right]^N \Rightarrow \boxed{\ln Z = -3N \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right)} \quad \leftarrow \text{FUNCIÓN DE PARTICIÓN MODELO DE EINSTEIN}$$

ENERGÍA INTERNA

$$\langle E \rangle = \bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = 3N \frac{\hbar \omega}{2} \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)} 2 \cosh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \Rightarrow \boxed{\bar{E} = 3N \frac{\hbar \omega}{2} \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)}$$

CAPACIDAD CALORÍFICA

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = - \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \Rightarrow \boxed{C_V = 3N k_B \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)}}$$

Definiendo la TEMPERATURA DE EINSTEIN

$$\boxed{\theta_E = \frac{\hbar \omega}{k_B}} \quad \leftarrow \text{TEMPERATURA EINSTEIN} \quad (E_F = k_B T_F)$$

$$C_V = 3N k_B \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)} \quad \left| \quad 3N k_B \left(\frac{\theta_E}{2T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\theta_E}{2T} \right)} = 3N k_B \left(\frac{\theta_E}{2T} \right)^2 \frac{4}{[e^{\theta_E/4T} - e^{-\theta_E/4T}]^2} = \right. \\ \left. = 3N k_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/4T}}{e^{\theta_E/4T} [e^{\theta_E/4T} - e^{-\theta_E/4T}]^2} \Rightarrow \boxed{C_V = 3N k_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/4T}}{[e^{\theta_E/4T} - 1]^2}} \right.$$

CASO LÍMITE

• T = 0

$$C_V \approx 3N k_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\theta_E/4T} \rightarrow 0 \quad (\text{recuperamos la 3ª ley termodinámica})$$

• T = \infty $\Rightarrow C_V \approx 3N k_B = 3N R$ (a altas temperaturas recuperamos el resultado clásico)

NOTA

$$Z_i = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega / 2} - e^{-\beta \hbar \omega / 2}} = \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)}$$

$$Z = Z_i^{3N} = \left[\frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)} \right]^{3N} \Rightarrow \ln Z = -3N \ln \left\{ 2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right\}$$

6.4.2. TEORÍA DE DEBYE DE LOS SÓLIDOS p.20

Debye supone también que el sólido está compuesto por $3N$ osciladores armónicos, aunque incorpore al modelo la existencia de acoplamiento entre los mismos. El hamiltoniano del sistema

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

→ la información sobre las interacciones entre partículas está contenida en la matriz A_{ij} .

→ este hamiltoniano, por tener esta forma, puede diagonalizarse siempre. Haciendo un cambio de variable a las coordenadas normales del sistema (transformación canónica)

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

donde ω_i = frecuencia propia del modo i -ésimo. Este hamiltoniano representa un conjunto de $3N$ osciladores independientes, cada uno de ellos de una frecuencia propia diferente ω_i .

Estos osciladores armónicos que permiten describir las propiedades térmicas de los sólidos son modos colectivos del sistema. Cuantificando el hamiltoniano anterior de la manera usual tenemos:

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

de tal manera que podemos interpretar el conjunto de osciladores acoplados que forman el sólido en términos de unas cuasipartículas independiente denominadas FOTONES correspondientes a los modos colectivos del sistema que ocupen unos estados de energía

$$E_i = \hbar \omega_i$$

definidos por los $3N$ modos normales del sistema.

→ Los fotones (o ondas sonoras) corresponden en este modelo a las oscilaciones armónicas independientes del sistema de osciladores acoplados que forman el sólido.

→ la función de partición tiene la forma

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta(\hbar\omega_i + \frac{1}{2}\hbar\omega_i)} \longrightarrow Z(T, V) = \prod_{i=1}^{3N} \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_i (n_i + \frac{1}{2})} \quad \Delta = Z \Leftrightarrow \mu = 0$$

La teoría de Debye ignora la estructura discreta del cristal y lo considera como un medio isotrópico y continuo.
⇒ relación de dispersión

$$\omega = kc \equiv \text{relación dispersión} \quad (c = \text{velocidad sonido})$$

→ en esta relación de dispersión es inmediato obtener la densidad de estados

$$N(k) = \frac{\sqrt{V}}{6\pi^2} k^3 \Rightarrow N(\omega) = \frac{\sqrt{V}}{6\pi^2 c^3} \omega^3 \Rightarrow g(\omega) = \frac{dN(\omega)}{d\omega} = \frac{\sqrt{V}}{2\pi^2 c^3} \omega^2$$

→ en general existen dos modos transversales y uno longitudinal en el sólido, por tanto

$$g(\omega) = \frac{\sqrt{V}}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \omega^2 \quad \text{con} \quad \begin{cases} c_t = \text{velocidad propagación modos transversales} \\ c_l = \text{velocidad propagación modos longitudinales} \end{cases}$$

Como vemos, a diferencia del sistema de fotones, en este caso tenemos un número máximo de modos normales

$$N_{\text{max}} = 3N \equiv \text{estados fónon}$$

lo que, combinado con la expresión usual

$$3N = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{\sqrt{V}}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \omega^2 d\omega$$

nos lleva a la conclusión de que la región de integración Λ debe estar acotada ⇒ existe un cut-off de frecuencia
FRECUENCIA DE DEBYE ω_D

$$3N = \int_0^{\omega_D} \frac{\sqrt{V}}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \omega^2 d\omega \Rightarrow \omega_D^3 = \frac{12N\pi^2}{\sqrt{V}} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right)^{-1}$$

La energía media podemos calcularla a partir de la función de partición

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

expresión idéntica a la de un gas de bosones con $\mu=0$ (nº de fonones no constante aún sin intercambio con el exterior).

Usando el paso al continuo para sistemas macroscópicos

$$\sum_{i=1}^{3N} \longrightarrow \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega$$

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

para así calcular la energía media \bar{E} :

$$\begin{aligned} \bar{E} &= - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_s^3} + \frac{1}{c_t^3} \right) \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \Big|_{x=\beta \hbar \omega} \quad \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_s^3} + \frac{1}{c_t^3} \right) \frac{1}{(\beta \hbar)^4} \int_0^{\beta \hbar \omega_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \Big|_{T \rightarrow 0} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_s^3} + \frac{1}{c_t^3} \right) \frac{1}{(\beta \hbar)^4} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-x n} dx \Big|_{x' = x n} \quad \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_s^3} + \frac{1}{c_t^3} \right) \frac{1}{(\beta \hbar)^4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{E(4)}{n^4} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_s^3} + \frac{1}{c_t^3} \right) \frac{1}{(\beta \hbar)^4} E(4) \Gamma(4) \end{aligned}$$

$$\bar{E} = \frac{V \hbar}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_s^3} + \frac{1}{c_t^3} \right) \frac{1}{(\beta \hbar)^4} E(4) \Gamma(4)$$

usando la expresión de la frecuencia de Debye obtenemos

$$\bar{E} = \frac{18 N \pi^4 k_B^4}{30 \hbar^3 \omega_D^3} T^4 = \frac{3}{5} N \pi^4 k_B \frac{T^4}{T_D} \quad \text{con} \quad \boxed{k_B \theta_D = \hbar \omega_D} \equiv \text{TEMPERATURA DEBYE}$$

Finalmente, la capacidad calorífica del sólido a baja temperatura:

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{12}{5} N \pi^4 k_B \frac{T^3}{\theta_D^3} \propto T^3$$

obteniéndose el comportamiento experimental correcto con esta magnitud

De la misma manera que los fotones en una cavidad, los fonones también son constantemente emitidos y absorbidos por la red, así:

$$\boxed{\mu=0}$$

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