

# Física Estadística

## Tercer curso del Grado en Física

J. Largo & J.R. Solana

[largoju at unican.es](mailto:largoju@unican.es)

[solanajr at unican.es](mailto:solanajr@unican.es)

Departamento de Física Aplicada  
Universidad de Cantabria

## Física Estadística

Largo-Solana

### Sólido Cristalino

Vibraciones Reticulares

Tratamiento estadístico clásico. Ley de Dulong y Petit.

Tratamiento estadístico cuántico

Gas perfecto de fonones

Coefficiente de expansión térmica. Anarmonicidad

## Sólido Cristalino

Vibraciones Reticulares

Tratamiento estadístico clásico. Ley de Dulong y Petit.

Tratamiento estadístico cuántico

Gas perfecto de fonones

Coefficiente de expansión térmica. Anarmonicidad

## Formas de energía en un sólido cristalino

- **Vibraciones reticulares.**
- Vibración interna y rotación molecular. (moléculas poliatómicas).
- Energía cinética de translación de los  $e^-$  libres. (importante a temperaturas relativamente próximas a 0 K).

## Física Estadística

Largo-Solana

### Sólido Cristalino

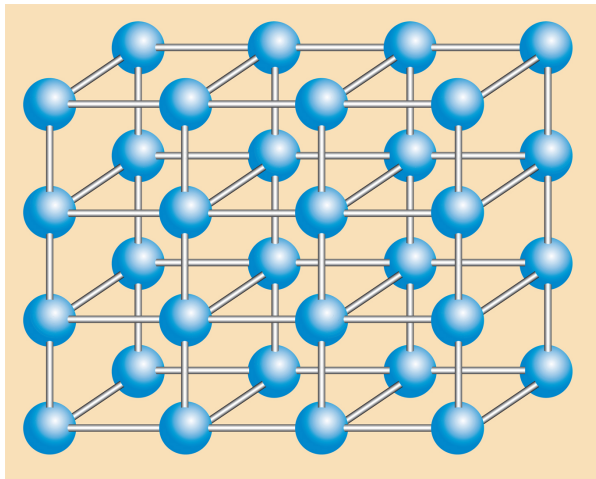
#### Vibraciones Reticulares

Tratamiento estadístico clásico. Ley de Dulong y Petit.

Tratamiento estadístico cuántico

Gas perfecto de fonones

Coefficiente de expansión térmica. Anarmonicidad



La energía potencial de las moléculas se puede expresar.

$$\phi(\xi) = \phi(0) + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \phi}{\partial \xi_i} \right)_{\xi_i=0} \xi_i +$$

$$+ \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_{\xi_i \xi_j=0} \xi_i \xi_j$$

$\phi(0) = 0$  equilibrio, y el término de orden 1 se debe anular porque no hay fuerzas netas resultantes, o de lo contrario el sólido se estaría desplazando.

$$H(p, \xi) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m_i} p_{\xi_i}^2 + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_{\xi_i \xi_j=0} \xi_i \xi_j$$

La mecánica clásica nos enseña que existe una transformación lineal desde las coordenadas  $\xi_i$  a unas "coordenadas normales"  $q_i$  con una matriz de transformación tal que el nuevo Hamiltoniano expresado en las nuevas coordenadas y momentos no tiene términos cruzados:

$$H(p, q) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{p_i^2}{m_i} + m_i 4\pi^2 \nu_i^2 q_i^2 \right)$$

$\nu_i$  son los modos normales del sistema, que quedan determinados por

$\left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_{\xi_i \xi_j} = 0$ , es decir, por la naturaleza de la función energía potencial,  $\phi$ .

## Física Estadística

Largo-Solana

### Sólido Cristalino

#### Vibraciones Reticulares

Tratamiento estadístico clásico. Ley de Dulong y Petit.

Tratamiento estadístico cuántico

Gas perfecto de fonones

Coefficiente de expansión térmica. Anarmonicidad

- Un cristal formado por  $N$  partículas que interactúan fuertemente entre sí, es equivalente a un sistema de  $3N$  osciladores armónicos independientes de frecuencia  $\nu_i$ .
- Los términos de orden superior, son los términos anarmónicos, dan cuenta de las interacciones entre los osciladores y permiten el intercambio de energía entre ellos.

La función de partición canónica clásica se puede factorizar (Hamiltoniano de  $3N$  osciladores independientes).

$$\begin{aligned}
 Q &= \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_i^2}{2m_i} kT} dp_i \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi^2 m_i \nu_i^2 q_i^2 / 2kT} dq_i = \\
 &= \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{h} 2I(0) 2I'(0)
 \end{aligned}$$

$I(0)$  e  $I'(0)$  son integrales de Laplace que se encuentran definidas<sup>2</sup>.

$$Q = \prod_{i=1}^{3N} \frac{kT}{h\nu_i}$$



## Ley de Dulong y Petit

$$U = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = 3NkT$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk$$

Ley de Dulong y Petit se cumple para la mayor parte de los cristales monoatómicos.

Experimentalmente falla a bajas  $T$ , donde  $C_V$  tiende a **cero en el cero absoluto.**

## Resumen de lo visto

1. La aproximación clásica permite explicar la ley experimental de Dulong y Petit.
2. No es capaz de describir la desviación a bajas Temperaturas.

**Einstein (1907): debemos considerar efectos cuánticos.**

## Considerar osciladores armónicos cuánticos

El estado cuántico  $n$  del cristal está determinado por el conjunto  $\{n_i\}$  de los números cuánticos de los  $3N$  osciladores independientes.

$$E_n = \sum_{i=0}^{3N} \left( n_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_i$$

Cada oscilador en principio tiene su frecuencia característica de vibración.

## La función de partición canónica

$$Q = \prod_{i=1}^{3N} \left[ \sum_{n_i \geq 0} e^{-h\nu_i(n_i + \frac{1}{2})/kT} \right] = \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}}$$

donde hemos usado

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad \text{si } |x| < 1$$

No conocemos el conjunto de frecuencias  $\nu_i$ .

Obtener las propiedades termodinámicas.

## Aproximación de Einstein

Si las  $3N$  frecuencias son iguales a  $\nu_E$

$$Q = \left( \frac{e^{-h\nu_E/2kT}}{1 - e^{-h\nu_E/kT}} \right)^{3N} = \left( \frac{e^{-\Theta_E/2T}}{1 - e^{-\Theta_E/T}} \right)^{3N}$$

Obtenemos las ecuaciones de Einstein de un cristal, funciones universales de  $\Theta_E/T$ . **Principio de estados correspondientes.**

### Cuestión: Obtener las propiedades termodinámicas

#### Solución

$$F = -kT \ln Q = -3NkT \ln \left( \frac{e^{-\Theta_E/2T}}{1 - e^{-\Theta_E/T}} \right)$$

$$U = -T^2 \left( \frac{\partial F/T}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} N h \nu_E + 3NkT \frac{\Theta_E/T}{e^{\Theta_E/T} - 1}$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = 3Nk \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}$$

Principio de estados correspondientes.

## Principio de estados correspondientes

Todas las funciones, son funciones universales del cociente  $\frac{\Theta_E}{T}$ .

Esto quiere decir que salvo una escala, todos los sólidos (cada uno de los cuales está caracterizado por su parámetro  $\Theta_E$ ) tiene el mismo valor de una función no a la misma  $T$  pero si a igualdad de temperaturas reducidas  $T/\Theta_E$ .

### Comportamiento asintótico de $C_V$

- $T \rightarrow \infty$

$$C_V \rightarrow 3Nk$$

equivale al tratamiento clásico.

- $T \rightarrow 0$

$$C_V \rightarrow 3Nk \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T}$$

límite incorrecto ya que a bajas temperaturas

$$C_V \propto T^3$$



### Física Estadística

Largo-Solana

### Sólido Cristalino

Vibraciones Reticulares

Tratamiento estadístico clásico. Ley de Dulong y Petit.

Tratamiento estadístico cuántico

Gas perfecto de fonones

Coefficiente de expansión térmica. Anarmonicidad

- El modelo supuso el primer test de las ideas cuánticas fuera de la teoría de la radiación.
- Para muchos materiales,  $\Theta_E < 300K$ , de manera que se siguen la ley de Dulong–Petit a  $T$  ambiente;
- para otros materiales,  $\Theta_E \sim 1000K$ , luego muestran  $C_V$  dependiente de  $T$  y sólo se alcanza el valor clásico a  $T$  muy alta-

Pero el modelo no es cuantitativamente satisfactorio.

Debemos considerar que cada oscilador tiene su propia frecuencia característica.

- Suponemos un sólido continuo, elástico, isótropo y cúbico.
- Las vibraciones permitidas son ondas estacionarias.
- Los desplazamientos de un punto  $(x, y, z)$  se describen mediante

$$\psi(x, y, z) = A \operatorname{sen} \left( \frac{2\pi x}{\lambda_x} \right) \operatorname{sen} \left( \frac{2\pi y}{\lambda_y} \right) \operatorname{sen} \left( \frac{2\pi z}{\lambda_z} \right)$$

$3N$  osciladores podemos considerar que presentan un espectro continuo de frecuencias.

- Las aristas del sólido deben contener un n<sup>o</sup> entero de semilongitudes de onda

$$L_i = \frac{\lambda_i}{2} n_i \rightarrow \frac{1}{\lambda_i} = \frac{n_i}{2 L_i}$$

$$\psi(x, y, z) = A \operatorname{sen} \left( \frac{\pi n_x x}{L_x} \right) \operatorname{sen} \left( \frac{\pi n_y y}{L_y} \right) \operatorname{sen} \left( \frac{\pi n_z z}{L_z} \right)$$

Con  $3N$  osciladores tendremos una gran cantidad de ondas estacionarias, y podemos considerar que presentan un espectro continuo de frecuencias.

Calculamos cuantas ondas estacionarias hay con frecuencias comprendidas entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$ .

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{ck}{2\pi}$$

donde  $c$  es la velocidad del sonido en ese material (y en esa dirección) y  $k$  el módulo del vector de onda.

$$\nu^2 = \left( \frac{n_x}{2L_x} c \right)^2 + \left( \frac{n_y}{2L_y} c \right)^2 + \left( \frac{n_z}{2L_z} c \right)^2$$

- El espaciado entre los puntos permitidos es, tal que por término medio, cada frecuencia ocupa un volumen

$$\frac{c^3}{8L_x L_y L_z} = \frac{c^3}{8V}$$

- las frecuencias permitidas con valores menores que  $\nu$

$$\frac{1}{8} \left( \frac{4}{3} \pi \nu^3 \right)$$

### Física Estadística

Largo-Solana

### Sólido Cristalino

Vibraciones Reticulares

Tratamiento estadístico clásico. Ley de Dulong y Petit.

Tratamiento estadístico cuántico

Gas perfecto de fonones

Coefficiente de expansión térmica. Anarmonicidad

- El número total de frecuencias permitidas

$$\frac{8V}{c^3} \left( \frac{\pi}{6} \nu^3 \right)$$

- el número ondas estacionarias con frecuencias comprendidas entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$ .

$$\frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

- En un sólido se permiten modos longitudinales y transversales (estos doblemente degenerados).

### Física Estadística

Largo-Solana

### Sólido Cristalino

Vibraciones Reticulares

Tratamiento estadístico clásico. Ley de Dulong y Petit.

Tratamiento estadístico cuántico

Gas perfecto de fonones

Coefficiente de expansión térmica. Anarmonicidad

El número **total** de vibraciones comprendidas entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$

es *la densidad de modos vibracionales* por  $d\nu$ :

$$D(\nu)d\nu = 4\pi V \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \nu^2 d\nu$$

- Si en lugar de un sólido continuo tenemos una red de  $N$  puntos, tendremos  $N$  funciones  $\psi$ , es decir  $3N$  modos diferentes de vibración armónica.
- El espaciado reticular impone una longitud de onda mínima o una frecuencia máxima  $\nu_m$

$$3N = \int_0^{\nu_m} D(\nu) d\nu = 4\pi V \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \int_0^{\nu_m} \nu^2 d\nu$$

lo que nos permite expresar:

$$D(\nu) d\nu = 9N \left( \frac{\nu^2}{\nu_m^3} \right) d\nu \quad \nu \leq \nu_m$$



### Física Estadística

Largo-Solana

### Sólido Cristalino

Vibraciones Reticulares

Tratamiento estadístico clásico. Ley de Dulong y Petit.

Tratamiento estadístico cuántico

Gas perfecto de fonones

Coefficiente de expansión térmica. Anarmonicidad

La densidad de modos de vibración así obtenida presenta frente a los resultados experimentales :

- Concordancia para  $\nu$  bajos (modos acústicos)
- Discrepancia para  $\nu$  altas (modos ópticos)

**Propiedades termodinámicas no muy sensibles a  $D(\nu)$**

### Física Estadística

Largo-Solana

Sólido Cristalino

Vibraciones Reticulares

Tratamiento estadístico clásico. Ley de Dulong y Petit.

Tratamiento estadístico cuántico

Gas perfecto de fonones

Coefficiente de expansión térmica. Anarmonicidad

$$Q = \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}}$$

Con la densidad de modos vibracionales, podemos pasar al continuo

$$\ln Q = - \int_0^{\nu_m} \left[ \frac{h\nu}{2kT} + \ln \left( 1 - e^{-h\nu/kT} \right) \right] D(\nu) d\nu$$

Realizando una integración por partes e introduciendo la denominada **función de Debye**:

$$\mathcal{D}(x_m) = \frac{3}{x_m^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

### Física Estadística

Largo-Solana

#### Sólido Cristalino

Vibraciones Reticulares

Tratamiento estadístico clásico. Ley de Dulong y Petit.

Tratamiento estadístico cuántico

Gas perfecto de fonones

Coefficiente de expansión térmica. Anarmonicidad

$$\ln Q = N \left[ -\frac{9}{8} x_m - 3 \ln(1 - e^{-x_m}) + \mathcal{D}(x_m) \right]$$

$$x_m = \frac{h\nu_m}{kT} = \frac{\Theta_D}{T},$$

siendo  $\Theta_D$  la **temperatura de Debye** Obtener las propiedades termodinámicas

Las propiedades termodinámicas se obtienen de forma inmediata y en particular el Calor específico a volumen constante es:

- $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = 3Nk \left[ 4\mathcal{D}(x_m) - \frac{3x_m}{e^{x_m} - 1} \right]$
- $S = \frac{U-F}{T} = 3Nk \left[ \frac{4}{3}\mathcal{D}(x_m) - 3 \ln(1 - e^{-x_m}) \right]$

Para estudiar el comportamiento de  $U$  y  $C_V$  desarrollamos  $\mathcal{D}(x_m)$ :

- A altas Temperaturas  $x_m = \frac{\Theta_D}{T} \ll 1$

$$\mathcal{D}(x_m) = 1 - \frac{3}{8}x_m + \frac{1}{20}x_m^2 - \frac{1}{1680}x_m^4 + \dots$$

- A bajas Temperaturas  $x_m = \frac{\Theta_D}{T} \gg 1$

$$\mathcal{D}(x_m) = \frac{\pi^4}{5} \frac{1}{x_m^3} - (\dots)e^{-x_m} - (\dots)e^{-2x_m} + \dots$$

**Importante** determinar  $\frac{\Theta_D}{T}$  para utilizar los desarrollos a altas o bajas temperaturas según el caso.

## Física Estadística

Largo-Solana

### Sólido Cristalino

Vibraciones Reticulares

Tratamiento estadístico clásico. Ley de Dulong y Petit.

Tratamiento estadístico cuántico

Gas perfecto de fonones

Coefficiente de expansión térmica. Anarmonicidad

- Si  $\Theta_D/T \ll 1$

$$C_V = 3Nk \left[ 1 - \frac{1}{20} \left( \frac{\Theta_D}{T} \right)^2 + \frac{1}{560} \left( \frac{\Theta_D}{T} \right)^4 + \dots \right]$$

- Si  $\Theta_D/T \gg 1$

$$C_V = 3Nk \left[ \frac{4\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 + \dots \right]$$

## Física Estadística

Largo-Solana

### Sólido Cristalino

Vibraciones Reticulares

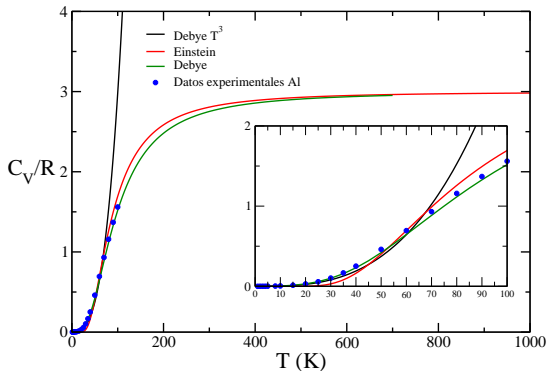
Tratamiento estadístico clásico. Ley de Dulong y Petit.

Tratamiento estadístico cuántico

Gas perfecto de fonones

Coefficiente de expansión térmica. Anarmonicidad

Por ejemplo para el caso del aluminio:



## Física Estadística

Largo-Solana

### Sólido Cristalino

Vibraciones Reticulares

Tratamiento estadístico clásico. Ley de Dulong y Petit.

Tratamiento estadístico cuántico

Gas perfecto de fonones

Coefficiente de expansión térmica. Anarmonicidad

1. El resultado obtenido para el comportamiento de la capacidad calorífica a bajas temperaturas se conoce como **ley  $T^3$  de Debye**.
2. Las funciones termodinámicas de un sólido cristalino en la teoría de Debye pueden expresarse como funciones universales de  $x_m = \Theta_D/T$ . Es decir se puede establecer una ley de estados correspondientes.



Se obtienen, resultados equivalentes a la teoría de Debye,

si consideramos que a cada oscilador con energía  $\varepsilon_n$  se le pueden asociar  $n$  cuantos, denominados *fonones*, cada uno con una energía  $\varepsilon = h\nu$ .

Tomando como origen de energías el estado fundamental, es decir  $\varepsilon_0 = \frac{1}{2}h\nu = 0$ , la energía del oscilador es:

$$\varepsilon_n = n h \nu = n \varepsilon$$

Por tanto, a cada modo de vibración de frecuencia  $\nu$  le corresponden  $n$  fonones de energía  $\varepsilon = h\nu$ .

## Física Estadística

Largo-Solana

### Sólido Cristalino

Vibraciones Reticulares

Tratamiento estadístico clásico. Ley de Dulong y Petit.

Tratamiento estadístico cuántico

Gas perfecto de fonones

Coefficiente de expansión térmica. Anarmonicidad

Debemos tener en cuenta que:

- Si los osciladores son armónicos, no interaccionan entre si, y por tanto los fonones tampoco.
- Los fonones son un gas ideal cuántico, que siguen la estadística de Bose-Einstein ( ilimitados en cada estado cuántico e indistinguibles).
- Los fonones no tienen masa en reposo y no conservan su número  $\mu = 0$ .

El número de partículas del sistema (bosones con  $\mu = 0$ )

$$N = \sum_j \frac{ze^{-\beta\varepsilon_j}}{1 \pm ze^{-\beta\varepsilon_j}} = \sum_j \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_j} - 1} = \sum_j \bar{n}_j$$

El número de estados cuánticos con momento comprendido entre  $p$  y  $p + dp$

$$D(p)dp = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$$

Necesitamos relacionar momento y energía (o frecuencia)

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = cp \text{ si } \varepsilon \leq h\nu_m$$

y como por cada momento hay tres modos de vibración

$$D(\nu)d\nu = \frac{12\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

Como son bosones de masa nula ( $\mu = 0 \rightarrow z = 1$ ), y signo -.

$$\Xi_f = Q_f = \prod_j \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon_j}}$$

$$\ln Q_f = - \sum_j \ln \left( 1 - e^{-\beta\varepsilon_j} \right)$$

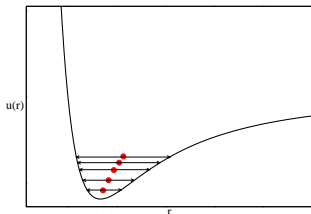
coincide con el resultado de Debye, salvo por un término  $h\nu_i/2kT$  debido a que hemos tomado como origen de energías el nivel fundamental de cada oscilador.

Consideremos la energía potencial  $\phi$  de una partícula del sólido cristalino en vibración para un desplazamiento  $\xi$  con respecto a la posición de equilibrio. Tomaremos el origen de potencial en  $\xi = 0$ , de modo que  $\phi(0) = 0$  y además, si la partícula se encuentra localizada en su posición reticular,

$$\phi(\xi) = \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2\phi}{d\xi^2} \right|_0 \xi^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3\phi}{d\xi^3} \right|_0 \xi^3 + \dots$$

donde se ha incluido explícitamente el primer término anarmónico y los coeficientes dependen de  $V/N$ .

Los términos anarmónicos, especialmente el primero, juegan un papel fundamental en los fenómenos de expansión térmica. A medida que crece la temperatura y aumenta la vibración, la asimetría de la función potencial hace que los desplazamientos con respecto al equilibrio sean positivos.



El desplazamiento medio con respecto a la posición de equilibrio:

$$\langle \xi \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \xi e^{-(a\xi^2 + b\xi^3)} d\xi}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(a\xi^2 + b\xi^3)} d\xi} = -\frac{3k}{4} \frac{\frac{1}{3!} \left. \frac{d^3 \phi}{d\xi^3} \right|_0}{\left( \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2 \phi}{d\xi^2} \right|_0 \right)^2} T$$

Así pues, el aumento medio de espaciado entre las moléculas depende del primer coeficiente anarmónico y eventualmente de coeficientes anarmónicos de orden superior.

El coeficiente de expansión lineal de los sólidos experimentalmente se comprueba que sigue:

$$L = L_0 [1 + \alpha(T - T_0)]$$

Tomando  $T_0 = 0$  tenemos:

$$\langle \xi \rangle \approx \frac{L - L_0}{N^{1/3}} = \frac{L_0 \alpha T}{N^{1/3}} = \left( \frac{V}{N} \right)^{1/3} \alpha T$$

$$\alpha \approx -\frac{k}{2} \left( \frac{N}{V} \right)^{1/3} \frac{\frac{1}{3!} \left. \frac{d^3 \phi}{d\xi^3} \right|_0}{\frac{1}{2!} \left( \left. \frac{d^2 \phi}{d\xi^2} \right|_0 \right)^2}$$

El coeficiente de dilatación lineal sería nulo si lo fuese el término anarmónico.