

Física Estadística

Grado de Físicas

Sólidos

- Pequeñas oscilaciones. Modos normales. Fonones.
- Osciladores armónicos, clásicos y cuánticos, independientes.
- Calores específicos. Discusión. Ley Dulong–Petit.
- Modelo continuo de Debye: discusión y variantes.
- Modelo de Born–Karman.

1. Introducción.

El estudio de los sólidos ha jugado un papel importante en la historia de la física pues fue una de las primeras aplicaciones (clásicas) de la Mecánica Estadística, y su estudio proporcionó por primera vez la evidencia directa de que existen efectos cuánticos observables macroscópicamente.

La comprensión de los sólidos es una rama de la Física que en la actualidad tiene una importancia extraordinaria debido a sus aplicaciones tecnológicas y productivas. Así el diseño de nuevos materiales que tengan propiedades determinadas requiere de un buen conocimiento de su Mecánica Estadística.

El tratamiento teórico de un sólido es característico y esencialmente diferente del de los de gases y líquidos. Así por ejemplo el concepto de sistema ideal tiene más relevancia para los sólidos que para los fluidos.

En esta lección, se aplica la Mecánica Estadística a los sólidos, poniendo en evidencia cómo, con matemáticas muy sencillas, pueden explicarse observaciones experimentales referidas a sistemas tan complejos.

El que los sólidos admitan un tratamiento más sencillo que los fluidos (que requieren inevitablemente técnicas perturbativas), fue observado por primera vez por Boltzmann en 1871, en relación con su **Teorema de equipartición**. Su modelo de sólido (todavía válido) se basaba en que:

Las moléculas de un sólido no pueden moverse libremente, como las del gas, sino que permanecen —vibrando— en los nudos de una red.

De esta forma, si las vibraciones son de amplitud suficientemente pequeña, la mecánica clásica nos enseña que, usando una descripción adecuada, esos grados de libertad pueden describirse como un conjunto de osciladores armónicos independientes.

2. Modos normales. Fonones.

Sea un sólido (concretamente, un cristal) clásico formado por N átomos o iones monoatómicos. En principio no tendremos en cuenta:

- Los grados de libertad internos de los átomos pues supondremos que sus funciones de partición asociadas factorizan (ver gas de Boltzmann) y pueden ser estudiadas por separado.
- No consideramos el efecto de los **electrones libres**, que estudiamos por separado (teoría de bandas). Esta aproximación llamada de Born-Oppenheimer no es válida para estudiar la superconductividad donde la descripción precisa de la interacción entre iones y electrones es imprescindible.

Sean:

- **Posiciones de los átomos:** x_i ($i = 1, 2, \dots, 3N$);
- **Posiciones de equilibrio:** \bar{x}_i ;
- **Desplazamiento respecto de éstas:** $\xi_i = x_i - \bar{x}_i$;
- **Energía cinética:**

$$T(\{x_i\}) = \frac{1}{2}m \sum_{i=1}^{3N} \dot{x}_i^2 = \frac{1}{2}m \sum_{i=1}^{3N} \dot{\xi}_i^2;$$

- **Energía potencial:**

$$\begin{aligned} \Phi(\{x_i\}) &= \Phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right)_{\{x_i\}=\{\bar{x}_i\}} (x_i - \bar{x}_i) \\ &+ \sum_{i,j=1}^{3N} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\{x_i\}=\{\bar{x}_i\}} (x_i - \bar{x}_i)(x_j - \bar{x}_j) + \dots \end{aligned}$$

donde

- $\Phi_0 \equiv \Phi(\{\bar{x}_i\})$ es la mínima energía del sólido (es constante, luego puede omitirse cambiando el cero de energía).

- El segundo término se anula pues hay mínimo del potencial en $\{x_i\} = \{\bar{x}_i\}$.
- El siguiente término representa pues las primeras contribuciones no-nulas de vibraciones atómicas.

- Suponiendo pequeñas vibraciones, pueden despreciarse los siguientes términos (*aproximación armónica*), y el hamiltoniano es

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} m \dot{\xi}_i^2 + \sum_{i,j=1}^{3N} \alpha_{i,j} \xi_i \xi_j, \quad \alpha_{i,j} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\{x_i\}=\{\bar{x}_i\}}.$$

- La Mecánica Clásica nos enseña que existe una transformación canónica desde las coordenadas ξ_i a unas **coordenadas normales** q_i tal que el nuevo H no tiene términos cruzados:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} m (\dot{q}_i^2 + \omega_i^2 q_i^2)$$

donde ω_i , $i = 1, 2, \dots, 3N$, son las frecuencias características de los llamados **modos normales** del sistema, que quedan determinadas por las $\alpha_{i,j}$, esto es, por la naturaleza de la función energía potencial, Φ .

EJERCICIO 1: Deducir las coordenadas normales q y expresar w_i en función de $\alpha_{i,j}$.

En definitiva, cambios en la energía del sólido alrededor del valor Φ_0 de equilibrio pueden estudiarse (en aproximación susceptible de mejora pero que, en principio, esperamos bastante realista) como un **gas ideal** de $3N$ **osciladores unidimensionales** que **no interaccionan** entre sí de frecuencias ω_i determinadas por naturaleza de las interacciones atómicas.

Fonones

Clásicamente, las vibraciones pueden interpretarse que son debidas a la propagación de una onda elástica (**onda de sonido**) que va distorsionando los nudos de la red.

Cuánticamente son excitaciones energéticas colectivas que pueden superponerse sin interaccionar entre si. De esta forma el estado del sólido se puede asimilar a un gas ideal de **cuasipartículas** cuyas energías están

cuantizadas. La cuasipartícula es el llamado **fonón** que no está localizado espacialmente.

Este concepto es muy similar al asociado a las ondas electromagnéticas con su cuasipartícula asociada el **fotón**. Así los campos electromagnéticos se pueden representar como un gas ideal de **fotones**. Ambas cuasipartículas tienen propiedades de **bosones**.

EJERCICIO 2: Realizar una lista de diferencias entre fonones y fotones

Resumiendo:

las vibraciones térmicas de un cristal pueden interpretarse como un gas ideal de fonones térmicamente excitados, en analogía con los fotones excitados de la radiación del cuerpo negro.

Se consigue evidencia experimental clara de la cuantización de las ondas elásticas del sólido con la dispersión inelástica de rayos X y neutrones por cristales, llegando a obtenerse las propiedades de los fonones, así por ejemplo, su relación de dispersión y la distribución de fonones en cada frecuencia de vibración.

3. Sistema de osciladores independientes: caso clásico.

Independientemente de la analogía con la radiación electromagnética cuando describimos al sólido desde un punto de vista cuántico podemos, por completitud, estudiar éste clásicamente.

Notamos primero que, en el caso clásico de N osciladores LOCALIZADOS e independientes

$$Q_N(\beta, V) = \frac{1}{h^{\nu N}} \int_{\Gamma} dq dp e^{-\beta H}$$

donde

$$H = \sum_{i=1}^N H_i$$

con

$$H_i = \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 + \frac{1}{2m} p_i^2,$$

EJERCICIO 3: Hallar Q_N , la energía libre de Helmholtz, la presión, la entropía, la energía interna y el calor específico en el caso de frecuencias iguales.

Interpretación de las medidas de calores específicos.

Según las ideas de Boltzmann (1871) para comprender muchos fenómenos, un **sólido** es equivalente a $3N$ **osciladores**, luego:

$$\text{energía por átomo} = 3k_B T$$

$$\text{calor específico por átomo} = 3k_B$$

$$\text{energía por mol } (R = N_{\text{Avogadro}} \cdot k_B): U = 3RT$$

$$\text{calor específico por mol } (R \simeq 2 \text{ cal/mol grado}): C_V = 3R \simeq 6 \text{ c/m g.}$$

Una ley empírica enunciada en 1819 (**ley de Dulong y Petit**) estableció que muchos elementos tenían $C_V \simeq 6$ en esas unidades:

Plomo: Pb, 6'43	Oro: Au, 6'10	Plata: Ag, 6'03
Cinc: Zn, 6'14	Hierro: Fe, 6'14	Aluminio: Al, 5'83

y la hipótesis de Boltzmann explicaba este hecho!

Se notó enseguida que otros compuestos químicos sencillos seguían la idea de Boltzmann:

diatómicos:	ClNa, 11'93	ClK, 12'15
triatómicos:	F ₂ Ca, 17'6	

Se tenía (por primera vez) una teoría sencilla para explicar observaciones relacionadas con una magnitud física *no-trivial*, el calor específico!

Pero siguieron haciéndose medidas, y acabó haciéndose evidente que algunos materiales tenían C_V anormalmente bajo y temperatura dependientes, y que sólo tendía al valor de Boltzmann a Temperaturas altísimas, como en el caso del diamante:

$$C_V \sim \begin{cases} 1'1 & 300 \text{ K} \\ 5'5 & 1400 \text{ K} \end{cases}$$

4. Sistema de osciladores independientes: caso cuántico.

Einstein (1907) resolvió este desacuerdo entre teoría y experimentos proponiendo usar aquí las ideas cuánticas ya introducidas por Planck y aplicadas por él mismo con éxito en la discusión del efecto fotoeléctrico.

Sugiere que es importante tener en cuenta de que los niveles de energía de un oscilador de frecuencia ω están cuantizados (esto es, el campo de sonido está cuantizado en analogía con el campo electromagnético); sólo son posibles valores:

$$\epsilon_r = \left(r + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad r = 0, 1, 2, \dots$$

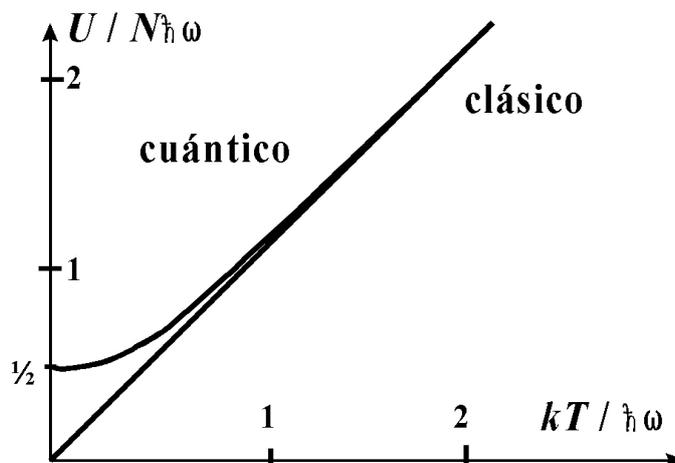
De esta forma se sigue la función de partición:

$$Q_1(\beta) = \sum_r e^{-\beta\epsilon_r} = \sum_{r=0}^{\infty} \exp\left[-\beta\left(r + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right]$$

EJERCICIO 4: Hallar Q_N , la energía libre de Helmholtz, la presión, la entropía, la energía interna y el calor específico.

Estos resultados son notables:

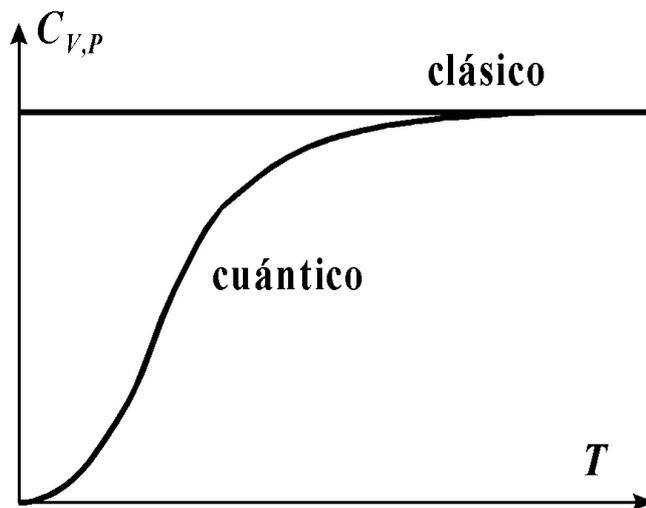
- Difieren esencialmente del caso clásico y, en particular, ni la energía U ni los calores específicos satisfacen el teorema de equipartición. En efecto,
 - clásicamente, $U/N\hbar\omega$ es igual a $k_B T/\hbar\omega$, mientras que
 - cuánticamente, U es siempre superior a $k_B T$



- Las dos tienden a coincidir si $k_B T \gg \hbar\omega$, cuando la energía térmica supera con creces la separación típica entre niveles:

EJERCICIO 5: Deducir el comportamiento dominante de la energía interna y el calor específico a temperaturas muy bajas y muy altas con respecto a la temperatura característica de Einstein $\theta_E = \hbar\omega/k_B$.

- Y se tiene para el calor específico que depende de la temperatura manteniéndose por debajo del valor clásico y tendiendo a éste cuando $k_B T \gg \hbar\omega$.



- Esto coincide globalmente con las observaciones experimentales, aunque hay todavía ciertos problemas teóricos que discutiremos más adelante.

Así pues tomando θ_E como parámetro fenomenológico se pueden describir las observaciones experimentales:

- **para muchos materiales, $\theta_E < 300$ K**, de manera que se comportan a lo Dulong–Petit a temperatura ambiente.
- **para otros materiales, $\theta_E \sim 1000$ K**, luego muestran C_V dependiente de T y sólo se alcanza el valor clásico a T muy alta.
- Además, el modelo supuso el primer test de las ideas cuánticas fuera de la teoría de la radiación electromagnética. De hecho, este modelo dejó claro en la época cómo hay grados de libertad que no se excitan hasta que el sistema alcanza una temperatura característica tal

que $k_B T$ sea comparable a separación entre los niveles correspondientes. Estas ideas fueron aplicadas enseguida a los grados de libertad internos, como se vió.

Pero el modelo no es cuantitativamente satisfactorio: se observa que C_V sistemáticamente disminuye con T más lentamente de lo predicho.

La solución no tardó: El modelo involucra $3N$ frecuencias características ω_i , y no hay motivo (salvo sencillez) para considerarlas iguales. Suponiéndolas distintas, habría modos de baja frecuencia que se podrían excitar a bajas temperaturas, lo que produciría una disminución menos brusca de C_V cuando $T \rightarrow 0$.

La **teoría de Debye** asume un espectro continuo de frecuencias con un límite superior (para evitar divergencias) ω_D , de modo que:

$$\int_0^{\omega_D} d\omega p(\omega) = 3N,$$

con $p(\omega)d\omega$ el número de modos con frecuencia en el rango $(\omega, d\omega)$. En ausencia de otra información, Debye propone tomar para un medio cristalino general la expresión de Rayleigh,

$$p(\omega) d\omega = V \frac{\omega^2}{2\pi^2 c^3} d\omega,$$

con V el volúmen del medio y c la velocidad de propagación de los modos correspondientes. Además hay que notar que un sólido permite modos longitudinales y transversales, éstos doblemente degenerados, de modo que se escribe

$$3N = \int_0^{\omega_D} d\omega \underbrace{V \left(\frac{\omega^2}{2\pi^2 c_L^3} + 2 \frac{\omega^2}{2\pi^2 c_T^3} \right)}_{p(\omega)} = \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \frac{V \omega_D^2}{6\pi^2}$$

de donde

$$\omega_D^3 = 18\pi^2 \frac{N}{V} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right)^{-1}. \quad (1)$$

En definitiva, Debye propone el espectro:

$$p(\omega) = \begin{cases} \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2, & \text{si } \omega \leq \omega_D \\ 0, & \text{si } \omega > \omega_D. \end{cases}$$

Sustituyendo la suma sobre frecuencias por una integral y usando esta distribución obtenemos:

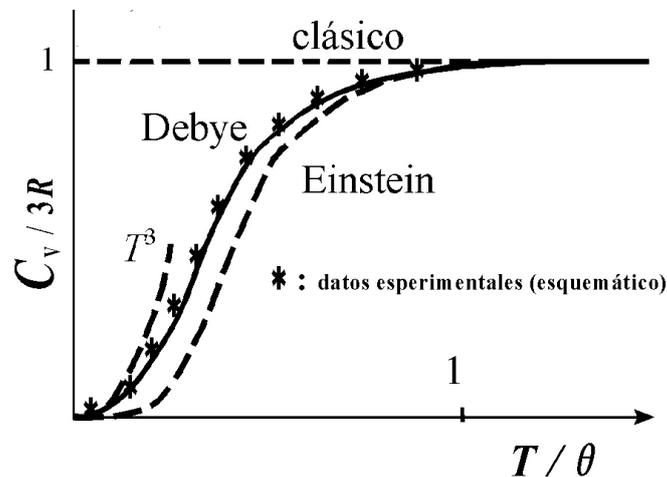
$$C_V = 3Nk_B \mathcal{D}(x_0) \quad (2)$$

donde

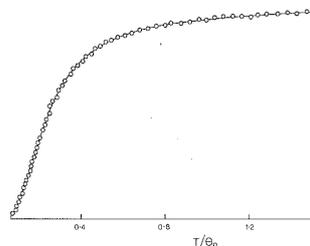
- $x_0 \equiv \beta \hbar \omega_D \equiv \theta_D / T$,
- θ_D es la **temperatura de Debye**

EJERCICIO 6: Obtener la función $\mathcal{D}(x_0)$ y estudiar el comportamiento del calor específico a temperaturas muy altas y muy bajas.

La situación se resume en la figura:



De hecho, puede decirse en general que el acuerdo de la teoría con las observaciones es excelente; por ejemplo en el caso del cobre:



Heat capacity of solids according to the Debye theory. The observed heat capacity of copper is compared with the theory for a value of the characteristic temperature $\theta = 308^\circ\text{K}$.

Las expresiones pueden ajustarse a los datos para determinar θ_D , esto es,

$$\omega_D = \frac{\theta_D k_B}{\hbar}.$$

El valor así obtenido puede compararse con el que se sigue de

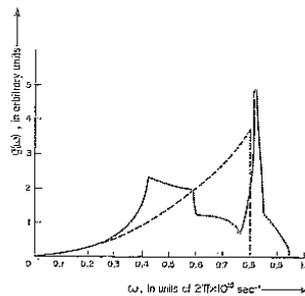
$$\omega_D^3 = 18\pi^2 \frac{N}{V} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right)^{-1}$$

midiendo las constantes elásticas del material. Esta comparación (hecha por Debye) es muy buena; por ejemplo:

	Pb	Ag	Zn	Cu	Al	ClNa	ClK
θ_D de C_V	88	215	308	345	398	308	233
θ_D de c_L, c_T	73	214	305	332	402	320	240

En consecuencia, el modelo ha encontrado innumerables aplicaciones. Pero este éxito fenomenológico no debe ocultar una dificultad básica, cualitativa del modelo. Se pone en evidencia, por ejemplo, al analizar la cuantización de las ondas elásticas en experimentos de dispersión inelástica de rayos X y de neutrones por sólidos.

Uno de estos experimentos mostró que $p(\omega)$ tenía la forma:



The normal-mode frequency distribution $g(\omega)$ for aluminum. The solid curve is derived from X-ray scattering measurements (Walker, 1956) while the dashed curve represents the corresponding Debye approximation.

Esto es, la propuesta de Debye sólo puede considerarse una representación media del espectro, que dá buen resultado para predecir el comportamiento de magnitudes “promediadas”, como C_V , pero no contiene detalles interesantes (por ejemplo, los dos máximos bien diferenciados que se corresponden con los llamados **modos acústicos** (bajas frecuencias) y **modos ópticos** (mayores frecuencias), respectivamente.).

La dispersión inelástica de neutrones también muestra que los fonones tienen **dispersión**, esto es, su velocidad c depende de la λ , un efecto que no puede explicar el modelo.

De hecho, esto evidencia que el modelo es deficiente en que menosprecia la naturaleza discreta del cristal. Es más, resulta contradictorio a este respecto pues:

- admite una descripción continua del cristal consistente con la propagación de todo tipo de ondas, pero
- exige un límite superior para las ω , que implica una λ mínima que resulta ser del orden de magnitud de las distancias interatómicas.

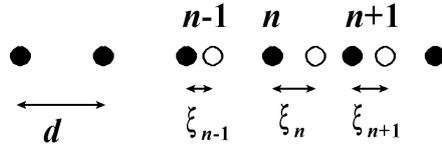
Parece lógico que admitiendo que el cristal es discontinuo puedan aparecer nuevos hechos, especialmente en la región de frecuencias altas.

6. Modelo de Born – von Karman.

Todo lo anterior se tiene correctamente en cuenta en un modelo propuesto por Born y von Karman en 1912 (aunque en el olvido durante 20 años debido, sobre todo, al éxito y sencillez del modelo de Debye).

Átomos idénticos.

Estudiemos como primer ejemplo el caso más sencillo. Sea una cadena lineal de átomos iguales, de masa m , puntuales, separados una distancia d en equilibrio, esto es, cuando la fuerza neta sobre todos los átomos es nula.



Suponemos que cuando los átomos son desplazados de sus posiciones de equilibrio, sufren interacciones de (sólo) los vecinos más próximos acordes con la ley de Hook, esto es, fuerzas proporcionales a los desplazamientos.

Sean ξ_i las **separaciones** de los átomos de sus posiciones de equilibrio:

Así, el átomo n , cuando es desplazado, sufre la acción de sus dos vecinos: fuerzas de signos contrarios proporcionales a los desplazamientos netos:

$$+u(\xi_{n+1} - \xi_n), \quad -u(\xi_n - \xi_{n-1}), \quad u = \text{const}$$

y la ecuación del movimiento para este átomo es:

$$m\ddot{\xi}_n = u(\xi_{n+1} - \xi_n) - u(\xi_n - \xi_{n-1}) = u(\xi_{n+1} + \xi_{n-1} - 2\xi_n)$$

Estamos interesados en soluciones con forma de onda propagándose, luego:

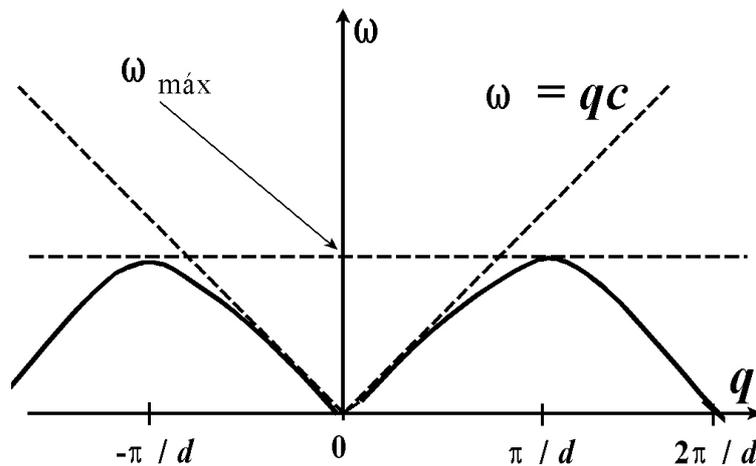
$$\xi_n(t) = e^{-i(\omega t - qnd)}, \quad q = \frac{2\pi}{\lambda},$$

donde q es el **vector de onda**, y nd es la posición de equilibrio del átomo n respecto del origen.

Se sigue inmediatamente:

$$\omega = \omega_{\text{máx}} \left| \text{sen} \left(\frac{qd}{2} \right) \right|, \quad \omega_{\text{máx}}^2 = \frac{4u}{m} \quad (3)$$

que tiene la forma:



Contrasta con el caso de los fotones para el que la relación es lineal,

$$\omega = qc, \quad c = \text{const},$$

Ambos casos coinciden para $qd \ll 1$, esto es, λ s grandes comparadas con las distancias interatómicas, como esperábamos.

Notar que dada la periodicidad de ω en q , el sistema tiene el mismo estado de vibración para el vector de onda q que para $q - 2\pi s/d$, con $s = \pm 1, \pm 2, \dots$. Puesto que la solución general del sistema de ecuaciones de N átomos sólo puede depender de $2N$ constantes del movimiento (N constantes complejas) por lo que se han de elegir N q 's que no estén relacionadas trivialmente. Generalmente, se toma

$$-\frac{\pi}{d} \leq q \leq \frac{\pi}{d},$$

que se conoce como **primera zona de Brillouin**; la **segunda zona de Brillouin** está formada por los siguientes dos medios periodos, uno a cada lado de $q = 0$, y así sucesivamente.

La **relación de dispersión** ($\omega = \omega(q)$) ha de influir en el calor específico. En cualquier caso, la existencia de una $\omega_{\text{máx}}$ (λ mínima) con la que puede propagarse una onda en el cristal, hace que éste sólo transmita ondas $\omega \in [0, \omega_{\text{máx}}]$ y de esta forma aparece de modo natural el **corte** arbitrario de Debye.

EJERCICIO 7: Realizar un estudio similar para el caso de una cadena de átomos con masas alternantes distintas: resolver las ecuaciones del movimiento, hallar las frecuencias propias de vibración. Estudiar los

distintos tipos de oscilaciones propias (modos acústicos y modos ópticos).