

Teorías Cuánticas

Ramos Villalobos, Kelvin Julinio*
 Escuela de Física, Universidad Nacional de Trujillo, Perú
 (Dated: 27 de agosto de 2020)

Se hace una demostración de cada una de las ecuaciones que aparecen durante el estudio de la Teoría de Einstein y Debye correspondientes a la Teoría cuántica del calor específico de los Cristales.

I. TEORÍA DE EINSTEIN

- Cada átomo vibra con una frecuencia constante ν y es un oscilador Planck y la energía es dado por $E_n = nh\nu$.

1. Si la temperatura del cristal es baja, entonces $k_B T \ll h\nu$.
2. Si la temperatura del cristal es alta $k_B T \gg h\nu$.

La probabilidad de que un oscilador posea una energía $nh\nu$ cuando el sistema está a una temperatura T , es proporcional a $\exp(-nh\nu/k_B T)$.

La energía promedio $\bar{\varepsilon}$ de un oscilador es:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}} \quad (1)$$

Si consideramos $\varepsilon = h\nu$, $\beta = 1/k_B T$, entonces en (1) se tiene

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\varepsilon\beta}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon\beta}} \quad (2)$$

Ahora bien, si $k_B T \gg h\nu \implies \exp(-h\nu/k_B T) \rightarrow 0$. Por lo tanto, se puede hacer una aproximación.

Sabemos que:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad |x| < 1. \quad (3)$$

y al tomar la derivada de la ecuación (3), se obtiene

$$\sum_{n=1}^{\infty} n x^{n-1} = \frac{1}{(1-x)^2}$$

el cuál es equivalente a

$$\sum_{n=1}^{\infty} n x^n = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (4)$$

Teniendo en cuenta (3) y (4), entonces

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon\beta} = \frac{1}{(1 - e^{-\varepsilon\beta})} \quad (5)$$

y

$$\sum_{n=1}^{\infty} n e^{-n\varepsilon\beta} = \frac{e^{-\varepsilon\beta}}{(1 - e^{-\varepsilon\beta})^2} \quad (6)$$

Al sustituir (5) y (6) en (2) se obtiene

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \varepsilon \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\varepsilon\beta}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon\beta}} = \varepsilon \frac{e^{-\varepsilon\beta}(1 - e^{-\varepsilon\beta})}{(1 - e^{-\varepsilon\beta})^2} \\ &= \varepsilon \frac{e^{-\varepsilon\beta}}{(1 - e^{-\varepsilon\beta})} \left(\frac{e^{\varepsilon\beta}}{e^{\varepsilon\beta} - 1} \right) = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon\beta} - 1} \end{aligned}$$

teniendo en cuenta que se ha definido los parámetros ε y β , entonces la energía promedio de un oscilador (2) viene dado por

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (7)$$

Para un oscilador 3-D que oscila de manera isotrópica, su energía total viene a ser

$$E = \frac{3N_0 h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (8)$$

Se sabe que de calor específico C_v se define

$$C_v = (\partial E / \partial T)_v \quad (9)$$

y como la energía es dado en (8), entonces (9) está dado por

$$C_v = 3N_0 h\nu \frac{[h\nu / (k_B T^2)] e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2}$$

considerando la relación $R = N_0 k_B$, donde N_0 es el número de Abogado, luego

$$C_v = \frac{3R [h\nu / (k_B T)]^2 e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2} \quad (10)$$

* kelvin.ramosv@hotmail.com

En términos de la temperatura de Einstein θ_E , donde $h\nu = k_B\theta_E$, la expresión (10) para el calor específico se expresa como

$$C_v = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \quad (11)$$

Si hay r átomos en una molécula, entonces la capacidad calorífica molar será r veces la expresión en (11), esto es

$$C_v = 3rR \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \quad (12)$$

Ahora bien, si hacemos un análisis del calor específico molar para altas temperaturas, donde $(\theta_E/T) \ll 1$, entonces la exponencial $\exp(\theta_E/T)$ se expande en serie de potencias

$$e^{\theta_E/T} = 1 + \frac{\theta_E}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 + \dots$$

y por lo tanto, el calor específico toma la forma siguiente:

$$\begin{aligned} C_v &= 3rR \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\left(1 + \frac{\theta_E}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 + \dots \right)}{\left(1 + \frac{\theta_E}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 + \dots - 1 \right)^2} \\ &= 3rR \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\left(1 + \frac{\theta_E}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 + \dots \right)}{\left[\left(\frac{\theta_E}{T} \right) \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\theta_E}{T} + \frac{1}{6} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 + \dots \right) \right]^2} \\ &= 3rR \frac{\left(1 + \frac{\theta_E}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 + \dots \right)}{\left(1 + \frac{1}{2} \frac{\theta_E}{T} + \frac{1}{6} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 + \dots \right)^2} \end{aligned}$$

La última serie tiene la forma

$$\begin{aligned} \frac{1 + x/1! + x^2/2! + \dots}{[1 + x/2! + x^2/3! + \dots]^2} &= \frac{e^x}{[xe^x]^2} = \frac{e^{-x}}{x^2} \\ &= 1 - \frac{x}{12} + \dots \end{aligned}$$

por lo tanto, se deduce

$$C_v = 3rR \left(1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\theta_E}{T} \right) + \dots \right) \quad \text{para } T \gg \theta_E \quad (13)$$

Si $r = 1$ y $(\theta_E/T) \ll 1$, entonces la expresión en (13) se reduce a la *ley de Dulong-Petit*, i.e

$$C_v = 3R = 3k_B N_0 \quad (14)$$

y cuando $(T/\theta_E) \ll 1$, la expresión en (12) viene a ser

$$\begin{aligned} C_v &= 3rR (\theta_E/T)^2 e^{-\theta/T} \left[1 - e^{-\theta_E/T} \right]^{-2} \\ &\approx 3rR (\theta_E/T)^2 e^{-\theta_E/T} \quad (15) \end{aligned}$$

II. TEORÍA DE DEBYE

- Se considera un espectro de frecuencias para la oscilación de átomos.
- En un sólido 3D, el número de modos de vibración entre las frecuencias ν y $\nu + d\nu$ debería estar dado por:

$$g(\nu)d\nu = \begin{cases} \frac{9N}{\nu_m^3} \nu^2 d\nu & \text{para } 0 < \nu < \nu_m \\ 0 & \text{para } \nu > \nu_m \end{cases}$$

donde ν_m es la frecuencia máxima permitida. Se define la temperatura de Debye θ_D

$$h\nu_m = k_B\theta_D \quad (16)$$

esto implica que

$$g(\nu)d\nu = \begin{cases} \frac{9N h^3}{(k_B\theta_D)^3} \nu^2 d\nu & \text{para } 0 < \nu < \nu_m \\ 0 & \text{para } \nu > \nu_m \end{cases}$$

Si escribimos el número de frecuencias permitidas en términos de la energía de un fotón ξ , donde $\xi = h\nu$ y $d\nu = d\xi/h$, esta viene a ser

$$g(\xi)d\xi = \begin{cases} \frac{9N \xi^2 d\xi}{(k_B\theta_D)^3} & \text{para } 0 < \xi < \xi_m \\ 0 & \text{para } \xi > \xi_m \end{cases}$$

donde $\xi_m = k_B\theta_D$ es la máxima energía que tiene un fotón en un cristal.

Teniendo en cuenta que los fotones son bosones, entonces éstos siguen la Estadística de Bose-Einstein. Esto implica que, si la energía de la energía total del cristal E , es

$$E = \int_0^{\xi_m} \frac{\xi g(\xi) d\xi}{e^{\xi/k_B T} - 1} \quad (17)$$

Luego, teniendo en cuenta que $\xi_m = k_B\theta_D$ y si sustituimos $g(\xi)$ en la ecuación (17) obtenemos

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{k_B\theta_D} \frac{\xi}{e^{\xi/k_B T} - 1} \frac{9N \xi^2 d\xi}{(k_B\theta_D)^3} \\ &= \frac{9N}{(k_B\theta_D)^3} \int_0^{k_B\theta_D} \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi/k_B T} - 1} \quad (18) \end{aligned}$$

Por otro lado, de la definición de calor específico

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

Al sustituir (18) en la ecuación anterior, se tiene

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{9N}{(k_B\theta_D)^3} \int_0^{k_B\theta_D} \frac{\xi^3 (\xi/k_B T^2 e^{\xi/k_B T}) d\xi}{(e^{\xi/k_B T} - 1)^2} \\ &= \frac{9N}{(k_B\theta_D)^3} \int_0^{k_B\theta_D} \frac{\xi^4 e^{\xi/k_B T} d\xi}{k_B T^2 (e^{\xi/k_B T} - 1)^2} \quad (19) \end{aligned}$$

Para resolver la integral en (19) hacemos integración por partes,

$$u = \xi^4 \implies du = 4\xi^3$$

$$v = \int \frac{e^{\xi/k_B T} d\xi}{(e^{\xi/k_B T} - 1)^2} = -\frac{k_B T}{e^{\xi/k_B T} - 1}$$

entonces

$$I_1 = \int_0^{k_B \theta_D} \frac{\xi^4 e^{\xi/k_B T} d\xi}{(e^{\xi/k_B T} - 1)^2}$$

$$= \left(-\frac{k_B T \xi^4}{e^{\xi/k_B T} - 1} \Big|_0^{k_B \theta_D} + \int_0^{k_B \theta_D} \frac{(k_B T) 4\xi^3 d\xi}{e^{\xi/k_B T} - 1} \right)$$

$$= \left(-\frac{k_B T (k_B \theta_D)^4}{e^{\theta_D/T} - 1} + \int_0^{k_B \theta_D} \frac{(k_B T) 4\xi^3 d\xi}{e^{\xi/k_B T} - 1} \right) \quad (20)$$

Reemplazando (20) en (19) obtenemos

$$C_v = \frac{9N}{(k_B \theta_D)^3 T} \left(-\frac{(k_B \theta_D)^4}{e^{\theta_D/T} - 1} + \int_0^{k_B \theta_D} \frac{4\xi^3 d\xi}{e^{\xi/k_B T} - 1} \right) \quad (21)$$

Si definimos $x = \xi/(k_B T)$ y $x_m = \theta_D/T$, entonces en (21) se tiene

$$C_v = \frac{9N}{(k_B \theta_D)^3 T} \left(-\frac{(k_B \theta_D)^4}{e^{x_m} - 1} + \int_0^{x_m} \frac{4(k_B T x)^3 (k_B T) dx}{e^x - 1} \right)$$

$$= \frac{9N k_B}{(\theta_D)^3 T} \left(-\frac{(\theta_D)^4}{e^{x_m} - 1} + \int_0^{x_m} \frac{4T^4 x^3 dx}{e^x - 1} \right)$$

$$= \frac{9N k_B}{(\theta_D)^3 T} \left(-\frac{T^4 x_m^4}{e^{x_m} - 1} + \int_0^{x_m} \frac{4T^4 x^3 dx}{e^x - 1} \right)$$

$$= 9N k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \left(-\frac{x_m^4}{e^{x_m} - 1} + 4 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right)$$

$$= 3N k_B \frac{1}{x_m^3} \left(-\frac{3x_m^4}{e^{x_m} - 1} + 12 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right)$$

Por lo tanto

$$C_V = 3N k_B f_D(\theta_D/T) \quad (22)$$

donde

$$f_D(x_m) = \frac{1}{x_m^3} \left(-\frac{3x_m^4}{e^{x_m} - 1} + 12 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right) \quad (23)$$

La integral (23) no puede ser evaluado de manera analítica.

II.1. Caso (i)

El primer caso es cuando $T \ll \theta_D$, y como $x_m = \theta_D/T$, esto implica que $x_m \gg 1$.

Vamos a analizar el primer término de (23). Como la función e^x tiene más rápido al infinito que las potencias de x , entonces la cantidad $x^m/(e^{x_m} - 1)$ tiene a cero cuando x_m tiende a ∞ . Esto implica que, en este limite,

el primer término de (23) tiene a 0.

Para analizar el segundo término de (23) sustituimos en los limites de integración a x_m por ∞ . Esto es,

$$f_D(x_m) = \frac{12}{x_m^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (24)$$

Para resolver (24) veamos lo siguiente: Partimos de la aproximación

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{e^x}{e^x - 1} \quad (25)$$

De (25) se deriva que

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{e^{-x}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1)x}$$

haciendo un cambio de índices ($n + 1 \rightarrow n$) se tiene

$$\frac{1}{e^x - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} \quad (26)$$

Sustituyendo (26) en (24) se obtiene

$$f_D(x_m) = \frac{12}{x_m^3} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-nx} dx \quad (27)$$

Teniendo en cuenta la propiedad de la función gamma

$$\int_0^{\infty} x^k e^{-\alpha x} dx = \frac{\Gamma(k+1)}{\alpha^{k+1}} \quad (28)$$

Entonces en (27) se tiene

$$f_D(x_m) = \frac{12}{x_m^3} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-nx} dx = \frac{12}{x_m^3} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\Gamma(4)}{n^4} \right)$$

$$= \frac{72}{x_m^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \quad (29)$$

Considerando la definición de la *Función Zeta de Riemann*

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s}$$

y con $\zeta(4) = \pi^4/90$, entonces en (29) se obtiene

$$f_D(x_m) = \frac{72}{x_m^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{72}{x_m^3} \zeta(4)$$

$$= \frac{72 \pi^4}{x_m^3 90} \quad (30)$$

Finalmente, como

$$C_v = 3N k_B f_D(\theta_D/T)$$

y teniendo en cuenta el resultado (30), entonces obtenemos

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (31)$$

El cuál es la famosa T^3 *Ley de Debye*.

II.2. Caso (ii)

En este caso se analiza la aproximación $T \gg 0$, lo que implica, $x_m \ll 1$.

Como $x_m \ll 1$, entonces hacemos la expansión de primer orden a la función exponencial en (23). Esto es:

$$\begin{aligned}
 f_D(x_m) &= \frac{1}{x_m^3} \left(-\frac{3x_m^4}{e^{x_m} - 1} + 12 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right) \\
 &= \frac{1}{x_m^3} \left(-\frac{3x_m^4}{(1+x_m) - 1} + 12 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{(1+x) - 1} \right) \\
 &= \frac{1}{x_m^3} \left(-3x_m^3 + 12 \int_0^{x_m} x^2 dx \right) \\
 &= \frac{1}{x_m^3} \left(-3x_m^3 + 12 \frac{x_m^3}{3} \right) \\
 &= 1
 \end{aligned} \tag{32}$$

Esto implica que para $T \gg 0$ y en primera aproximación

$$C_v = 3Nk_B \tag{33}$$

y si $N = N_0$, donde N_0 es el *número de Abogado*, entonces (33) viene a ser la *Ley de Dulong-Petit*.

Si hacemos la expansión de la función exponencial hasta segundo orden en (23), se obtendrá

$$\begin{aligned}
 f_D(x_m) &= \frac{1}{x_m^3} \left(-\frac{3x_m^4}{e^{x_m} - 1} + 12 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right) \\
 &= \frac{1}{x_m^3} \left(-\frac{3x_m^4}{(1+x_m+x_m^2) - 1} + 12 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{(1+x+x^2) - 1} \right) \\
 &= \frac{1}{x_m^3} \left(-\frac{3x_m^3}{1+x_m} + 12 \int_0^{x_m} \frac{x^2}{1+x} dx \right) \\
 &= 1 - \frac{1}{20}x_m^2 + \dots
 \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$C_v = 3Nk_B \left(1 - \frac{1}{20}x_m^2 + \dots \right) \tag{34}$$

El calor específico de un metal a bajas temperaturas estará dado por la expresión siguiente

$$C_v = \gamma T + aT^3 \tag{35}$$

donde γ y a son constantes.

[1] H. Gould *Thermal and Statistical Physics* .