Modelo de Debye

- Se vio que la densidad de estados para los fonones se puede escribir como:

$$g(\omega)\,d\omega = \frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2}\left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_e^3}\right)$$

- Nota: recordar que $E = \hbar\omega \Rightarrow$ es lo mismo hablar de $g(E)$ ó de $g(\omega)$. Sólo difieren en $\hbar$

- v_t y v_e son las velocidades de las ondas mecánicas transversal y longitudinal en un sólido.

- Se puede definir una velocidad del sonido promedio como:

$$\frac{3}{v_s^3} = \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_e^3}\right)$$

- Así:

$$g(\omega) = \frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v_s^3}$$

- Ahora hay que hacer la mecánica estadística

• La energía media de sistema será:

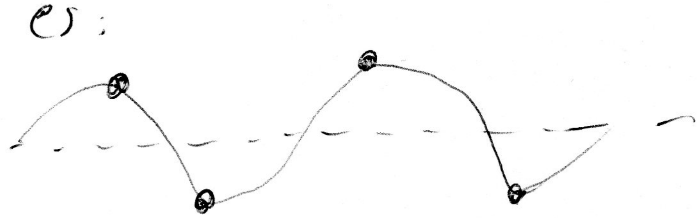
$$\bar{E} = \sum g_i \varepsilon_i \bar{n}_i \longrightarrow \int \frac{3V\cancel{\hbar}\omega^2}{2\pi^2 c^3} \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\, d\omega$$

• Hay que ponle límites a la integral. Se sabe de mecánica clásica que hay 3N modos de oscilación distintos, entonces se introduce una frecuencia máxima ω_D dada por:

$$3N = \int_0^{\omega_D} g(\omega)\, d\omega \qquad (1)$$

• Físicamente esto tiene que ver con el carácter "discreto" de las ondas:

No puede propagarse cualquier frecuencia. La longitud de onda más corta que se puede propaga es:



Hay una longitud de onda mínima $\Rightarrow$ hay una frecuencia máxima

- Haciendo la integral de 1 resulta:

$$\omega_D = 2\pi v_s \left(\frac{3\rho}{4\pi}\right)^{1/3} \qquad \rho = \frac{N}{V}$$

- Se puede definir una temperatura de Debye como:

$$\hbar\omega_D = k_B T_D$$

- De esta forma, la energía resulta de evaluar:

$$E = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^3}\int_0^{kT_D/\hbar} \frac{\omega^3\, d\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

- Puede escribirse como:

$$E = 9Nk_BT\left(\frac{T}{T_D}\right)^3\int_0^{T_D/T}\frac{x^3}{e^x-1}\,dx$$

- Hay que demostrar [ejercicios] que

$$C_V \rightarrow 3R \quad \text{si } T \gg T_D$$

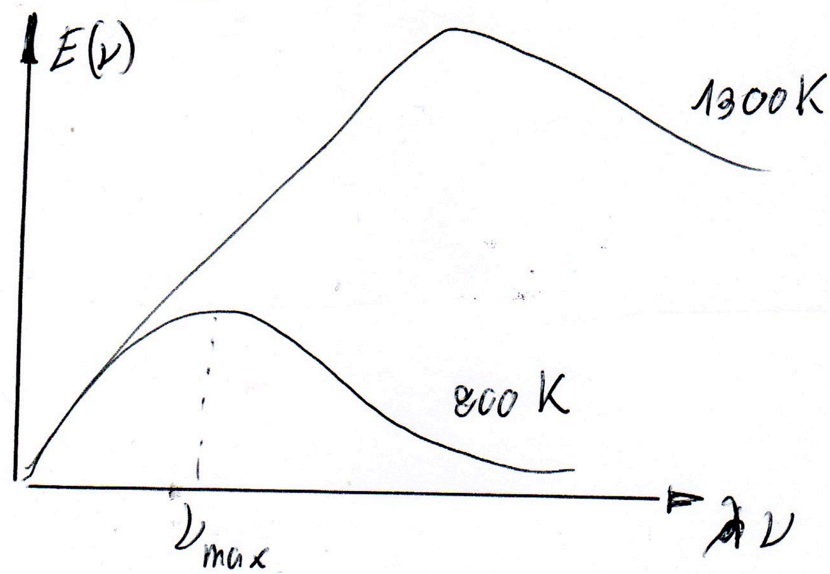
$$C_V \sim T^3 \quad \text{si } T \rightarrow 0$$

Campo de radiación

- Leyes fenomenológicas

1) Ley del desplazamiento de Wien

$$\lambda_{max} \cdot T = b \qquad b = 2.9\,10^{-3}\,\mathrm{m\,K}$$



2) ¿Cuánto vale la energía total radiada?

$$E = a T^4 \qquad a = 7.56 \times 10^{-16} \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K^4 m^3}}$$

Ley de Stephan - Boltzmann

- Ley de Rayleigh-Wien

$$E(\lambda, T) = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \quad \text{para alta } T$$

Tratamiento estadístico

- Los átomos actúan como osciladores que emiten ondas e.m. cuantizadas
- Se sabe que para un oscilador cuántico:

$$Z = \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)^{-1}$$

- Entonces, la energía de Helmholtz será:

$$F = kT \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)$$

- Si se tienen muchos osciladores:

$$F = kT \int g(\omega) \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right) d\omega$$

con $g(\omega) = \dfrac{V}{\pi^2} \dfrac{\omega^2}{c^3}$

- Remark: osciladores emiten ondas e.m. Estas tienen asociadas partículas llamadas fotones. $g(\omega)$ es la densidad de estados de los fotones

Entonces:

$$F = \frac{kTV}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right) d\omega$$

- Hay que recordar que $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$

entonce $F = U - TS$ y

$$U = F - T\frac{\partial F}{\partial T}$$

$$U = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \omega^3 d\omega \quad (1)$$

- Esta integral tiene solución exacta

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

- $$\left\{ U = \frac{\pi^2 k^4}{15 \hbar c^3} V \cdot T^4 \right\}$$

Se obtiene la ley de Stephan-Boltzmann

De 1 se ve que la densidad de energía por unidad de volumen en el rango $(\omega, \omega + d\omega)$ es:

$$u(\omega) = \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}\,\omega^3$$

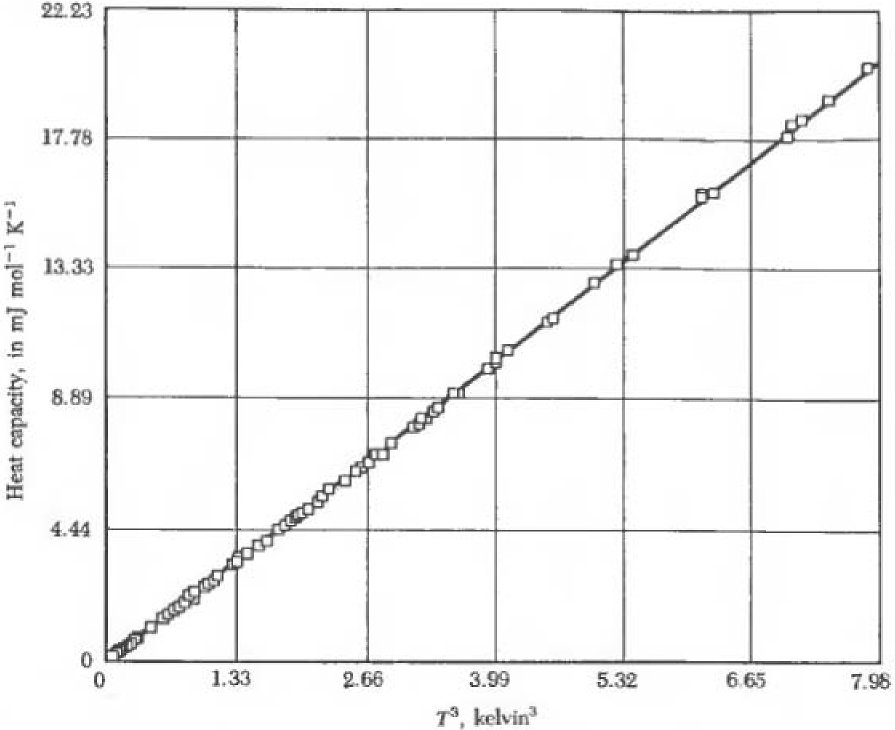
Vamos a obtener la ley que propuso Planck.
Él lo hizo en términos de la longitud de onda

$$u(\omega)\,d\omega = u(\lambda)\,d\lambda$$

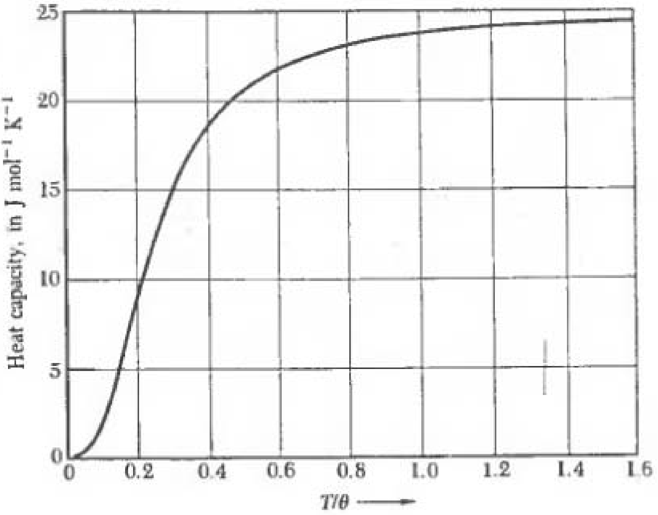
$$u(\lambda)\,d\lambda = u(\omega)\underbrace{\frac{d\omega}{d\lambda}}_{-\frac{2\pi}{c\lambda^2}} \cdot d\lambda = \underbrace{-\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\,\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}}_{\text{ley propuesta por Planck}}\,d\lambda$$

- Si se expande el denominador a primer orden

$$u(\lambda) \simeq \frac{8\pi T}{\lambda^4} \quad \text{— ley de Rayleigh Wien —}$$



22.23
17.78
13.33
8.89
4.44
0
0
1.33
2.66
3.99
5.32
6.65
7.98
Heat capacity, in mJ mol⁻¹ K⁻¹
T³, kelvin³



Heat capacity, in J mol^{-1} K^{-1}
0
5
10
15
20
25
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
T/θ ⟶

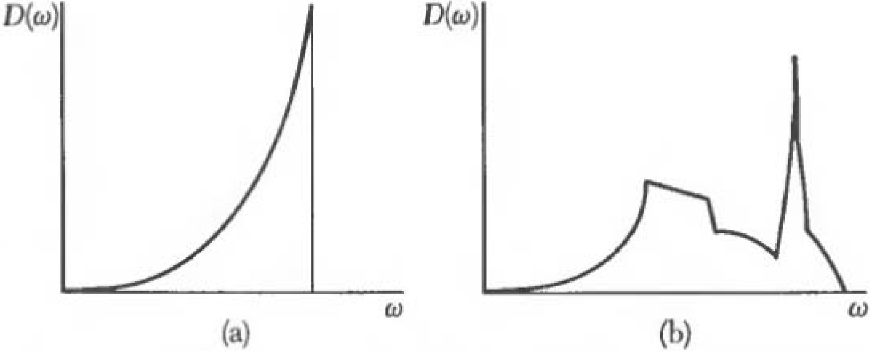


Figure 14 Density of states as a function of frequency for (a) the Debye solid and (b) an actual crystal structure. The spectrum for the crystal starts as ω^2 for small ω, but discontinuities develop at singular points.