

## Tema 7: 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 discreto de Born–Karman.

El estudio de los sólidos ha jugado importante papel en historia de la física:

1. una de las primeras aplicaciones (clásicas) de la ME, y
2. proporcionó evidencia directa de que  $\exists$  efectos cuánticos.

Hoy es importante por sí mismo:

3. tienen infinitas aplicaciones, que requieren buen conocimiento su ME;
4. su comportamiento y tratamiento teórico son característicos y esencialmente diferentes de los de gases y líquidos.<sup>22</sup>

En esta lección, veremos un estudio FE sistemático de sólidos, poniendo en evidencia estos hechos y comprobando cómo, con matemáticas muy sencillas, pueden explicarse con gran exactitud observaciones experimentales referidas a sistemas tan complejos.

El que admitan tratamiento más sencillo que fluidos (que requieren inevitablemente técnicas perturbativas<sup>23</sup>), fue observado por 1<sup>a</sup> vez por Boltzmann en 1871, en relación con su Teorema de equipartición. Su idea (todavía válida):

---

<sup>22</sup>Ej: el concepto FE de sistema ideal tiene más relevancia para sólidos que para fluidos!

<sup>23</sup>Estas técnicas perturbativas empiezan a dar problemas para fluidos y apenas dan información para sólidos. El hecho de que se tenga que hacer uso de técnica perturbativas es sintomático de que la teoría no ha sido formulada correctamente

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

Si las vibraciones de amplitud suficientemente pequeña, la mecánica clásica enseña que, usando una descripción adecuada, esos GDL pueden describirse como conjunto de osciladores armónicos independientes.<sup>1</sup>

### Oscilaciones lineales, aproximación armónica, coordenadas normales (Fonones). Sistema clásico de osciladores independientes (Boltzmann). Ley de Dulong y Petit

Sea

- sólido (concretamente, un cristal) clásico formado por  $N$  átomos o iones monoatómicos;<sup>24</sup>
- 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 cuando sistema en configuración de iones en  $\{x_i\}$  :

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

- para la energía potencial podemos escribir (al menos formalmente):

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

donde

---

<sup>24</sup>Innecesario considerar GDL internos: como las FP factorizan, vale lo dicho para gas de Boltzmann. También olvidamos **electrones libres**, que estudiamos por separado.

- $\Phi_0 \equiv \Phi(\{\bar{x}_i\})$  es la mínima energía del sólido (es cte., luego puede omitirse cambiando el cero de energía),
  - 2º término se anula pues hay mínimo en  $\{x_i\} = \{\bar{x}_i\}$
  - siguiente término representa pues las 1<sup>as</sup> contribuciones no-nulas de vibraciones atómicas.
- Suponiendo pequeñas vibraciones, pueden despreciarse siguientes términos (*aproximación armónica*<sup>25</sup>) apropiada para situaciones reales, como sabemos de otras partes de la física y vamos a ver aquí) 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  $\exists$  una transformación lineal desde las coordenadas  $\xi_i$  a unas “**coordenadas normales**”  $q_i$  con una matriz de transformación tal que el nuevo  $H$  expresado en las nuevas coordenadas y momentos no tiene términos cruzados:

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

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

En definitiva, cambios en energía del sólido alrededor valor  $\Phi_0$  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  $\omega_i$  determinadas por la naturaleza de las interacciones atómicas.

---

<sup>25</sup>Los términos anarmónicos no tienen mucha importancia, esto difiere esencialmente de las técnicas perturbativas donde los términos que se desprecian si tienen importancia pues incluyen interacciones de largo alcance que el formalismo de sistema ideal desprecia.

### **Fonones:**

Clásicamente, vibraciones pueden interpretarse debidas a propagación onda elástica (“**onda de sonido**”) que va distorsionando nudos de la red.

Cuánticamente: los osciladores están cuantizados (sólo son posibles determinadas energías); es claro que la energía de la “onda de sonido” (que perturba esos osciladores) estará también cuantizada, el cuanto es el “**fonón**”.

Similar a ondas electromagnéticas (modos de vibración del campo electromagnético), con su cuanto fotón.

Incluso convendrá introducir eventualmente concepto dualidad onda-partícula (onda de sonido/fonón). Pero hay una diferencia notable:

mientras el  $n^o$  de modos del campo electromagnético es indefinido, el de modos del campo de sonido es  $3N$ , fijado en un sólido por el  $n^o$  de nudos de la red; por supuesto, el  $n^o$  de fonones es también indefinido (pero fijado por el tamaño de la red)

Esta diferencia ocasiona comportamientos termodinámicos distintos para campos de sonido y de radiación, respectivamente,

diferencia que se minimiza a bajas  $T$ s, cuando los modos de frecuencia alta tienen poca probabilidad de estar ocupados. Salvando esta diferencia:

**las vibraciones térmicas de un cristal pueden interpretarse como fonones térmicamente excitados, en analogía con fotones excitados de la radiación del cuerpo negro;**

se consigue evidencia experimental clara de la cuantización de las ondas elásticas con dispersión inelástica de rayos X y neutrones por cristales, llegando a obtenerse las propiedades de los fonones, ej., su relación de dispersión. Al igual que los fotones son bosones.

## Sistema de osciladores independientes: caso clásico. Ley de Dulong y Petit

En definitiva, teoría de radiación del cuerpo negro y teoría de vibraciones en red pueden iniciarse siguiendo tratamiento paralelo a gas ideal de Boltzmann, pero hay dos posibilidades de estudiarlos, es decir, suponer al sistema como:

- un conjunto de osciladores
- una región acotada que contiene un gas de los cuantos correspondientes (fotones o fonones).

Estos cuantos son bosones en los dos casos, luego el 2º punto de vista se desarrollará más adelante. Desarrollamos ahora el 1º punto de vista, separando tratamientos clásico y cuántico.

**Problema:** Siguiendo un camino paralelo al que seguimos en estos apuntes para el campo de sonido, haced el estudio detallado de la radiación del cuerpo negro, considerando conjunto de osciladores independientes y gas de fotones (bosones) independientes.

Notamos primero que, en el caso clásico,

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

y, para  $N$  osciladores independientes

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

con

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

suponiendo de momento la misma frecuencia para todos los osciladores. Se sigue, suponiendo que los elementos son en realidad distinguibles entre sí y  $\nu = 1$  (unidimensional):

$$Q_N(\beta) = [Q_1(\beta)]^N$$

con

$$Q_1(\beta) = \frac{1}{h} \int dq_i dp_i e^{-\beta H_i}.$$

pues los osciladores son unidimensional ( $h$  en vez de  $h^3$ ) Esto es,<sup>26</sup>

$$\begin{aligned} Q_1(\beta) &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dq \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp \left[ -\beta \left( \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 + \frac{1}{2m} p^2 \right) \right] \\ &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dq \exp \left[ -\beta \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \right] \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp \left[ -\beta \frac{1}{2m} p^2 \right] \\ &= \frac{1}{h} \left( \frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{1/2} \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} = \frac{1}{h} \frac{2\pi}{\beta \omega} = \frac{1}{\hbar \beta \omega} \end{aligned}$$

luego:

$$Q_N(\beta) = (\beta \hbar \omega)^{-N}$$

y

$$A \equiv -kT \ln Q_N(\beta) = NkT \ln \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right).$$

---

<sup>26</sup>Notamos que se permite que elongaciones y momentos tomen cualquier valor, aunque, dado que las distribuciones son gaussianas, apenas contribuirán los extremos de los intervalos de integración. Por otra parte, en la integración se usa

$$\int dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Se sigue inmediatamente que la presión es

$$P = -\frac{\partial A}{\partial V} = 0$$

pues hemos tomado  $V = \infty$  en integraciones<sup>27</sup>, como se corresponde con un sólido. La entropía es

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial A}{\partial T} \\ &= -Nk \ln \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right) \underbrace{-NkT \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^{-1} \left( -\frac{\hbar\omega k}{k^2 T^2} \right)}_{+Nk} \\ &= Nk \left( \ln \frac{kT}{\hbar\omega} + 1 \right); \end{aligned}$$

la energía interna es

$$U = A + TS = NkT;$$

el calor específico es

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,P} = C_P = Nk.$$

Es decir, el calor específico y la energía interna son acordes con el T. de equipartición, pues el  $H$  de un oscilador tiene 2 términos cuadráticos independientes ( $2 \times \frac{1}{2}kT \times N$ ).<sup>28</sup>

---

<sup>27</sup>si las hubiese extendido a un cierto  $V$  habría una dependencia en  $V$  que desaparecería en el LT.

<sup>28</sup>Por ser  $P = 0$ , coinciden energía libre de Helmholtz y de Gibbs o entalpía libre,  $G \equiv N\mu = A + PV$ , teniéndose para el potencial químico:  $\mu = \frac{\partial A}{\partial N} = \frac{A}{N} = kT \ln \frac{\hbar\omega}{kT}$ .

**Problema:** Conocida  $Q_N$ , calcúlese la densidad de estados  $\Omega(E)$ . Compárese las termodinámicas que se siguen de  $Q_N$  y de  $\Omega(E)$ , discutiendo el resultado.<sup>29</sup>

### Interpretación de medidas de calores específicos.

- Según ideas de Boltzmann (1871), a muchos efectos, **sólido**  $\equiv 3N$  **osciladores** (átomo  $\equiv 3$  osciladores o uno tridimensional), luego:

$$\text{energía por átomo} = 3kT$$

<sup>29</sup> $\Omega(E)$  es la transformada inversa de Laplace de  $Q_N(\beta)$  luego, considerando  $\beta$  como variable compleja:

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} e^{\beta E} Q_N(\beta) d\beta, \quad \beta' > 0$$

con camino de integración (que puede deformarse en tanto en cuanto la integral converja) paralelo y a la derecha del eje imaginario, es decir, a lo largo de la línea  $\text{Re}\beta \equiv \beta' > 0$ . Pero

$$I = \frac{1}{2\pi i} \int_{s' - i\infty}^{s' + i\infty} \frac{e^{sx}}{s^{n+1}} ds = \frac{x^n}{\Gamma(n+1)}$$

y, en nuestro caso, con  $s \equiv \beta$ ,  $n+1 \equiv N$ ,  $x \equiv E$ , luego  $I = E^{N-1}/\Gamma(N)$  y se sigue

$$\Omega(E) = \frac{1}{(\hbar\omega)^N} \frac{E^{N-1}}{\Gamma(N)} = \frac{1}{E} \left( \frac{E}{\hbar\omega} \right)^N \frac{1}{(N-1)!}, \quad E \geq 0.$$

Sabemos que las termodinámicas que se obtienen de  $Q_N$  y de  $\Omega(E)$  pueden diferir en términos de orden  $\ln N$  o menor. En efecto, usando Stirling,

$$\begin{aligned} S(N, E) &= k \ln \Omega(E) \\ &\simeq k \left[ N \ln \frac{E}{\hbar\omega} - \ln E - \underbrace{(N-1) \ln(N-1)}_{-N \ln N + \ln N} + \underbrace{(N-1)}_{\simeq N} \right] \\ &\simeq k \left[ N \ln \frac{E}{N\hbar\omega} - \ln E + \ln N + N \right] \\ &= Nk \left[ \ln \frac{E}{N\hbar\omega} + 1 \right] + k \underbrace{(\ln N - \ln E)}_{E \propto N, \text{ luego este término es despreciable frente anterior}} \\ &\simeq Nk \left[ \ln \frac{E}{N\hbar\omega} + 1 \right] \end{aligned}$$

También se tiene para la  $T$  del sistema:  $T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N} = \frac{E}{Nk}$ .

calor específico por átomo =  $3k$

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

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

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 <sub>2</sub> 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  $T$ -dependiente, que sólo tendía al valor de Boltzmann a  $T$ 's altísimas, como el diamante:

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



## Correcciones al modelo de Boltzmann. 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 lo siguiente: es importante que los niveles de energía de un oscilador de frecuencia  $\omega$  están cuantizados (es decir, el campo de sonido está cuantizado en analogía con el campo de radiación); sólo son posibles valores:

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

Se sigue la función de partición:

$$\begin{aligned} Q_1(\beta) &= \sum_r e^{-\beta\epsilon_r} = \sum_{r=0}^{\infty} \exp\left[-\beta\left(r + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right] \\ &= e^{-x/2} \sum_{r=0}^{\infty} e^{-rx} = \frac{e^{-x/2}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{e^{x/2} - e^{-x/2}} \\ &= \left[2 \operatorname{senh}\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)\right]^{-1} \end{aligned}$$

y, para  $N$  osciladores independientes:

$$Q_N(\beta) = [Q_1(\beta)]^N = \left[2 \operatorname{senh}\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)\right]^{-N} = \frac{\exp\left(-\frac{N}{2}\beta\hbar\omega\right)}{[1 - \exp(\beta\hbar\omega)]^N}.$$

La energía libre de Helmholtz es

$$\begin{aligned}
A &\equiv -kT \ln Q_N(\beta) = NkT \ln \left[ 2 \operatorname{senh} \left( \frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \right] \\
&= N \left[ \frac{1}{2} \hbar \omega + kT \ln (1 - \exp(-\beta \hbar \omega)) \right]
\end{aligned}$$

La entropía es

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T} = Nk \left[ \frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} - \ln(1 - \exp(-\beta \hbar \omega)) \right]$$

La energía interna es

$$\begin{aligned}
U &= A + TS = \\
&N \left[ \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \right]
\end{aligned}$$

El calor específico es<sup>30</sup>

$$\begin{aligned}
C_V &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,P} = C_P = \\
&Nk (\beta \hbar \omega)^2 \frac{\exp(\beta \hbar \omega)}{[\exp(\beta \hbar \omega) - 1]^2}
\end{aligned}$$

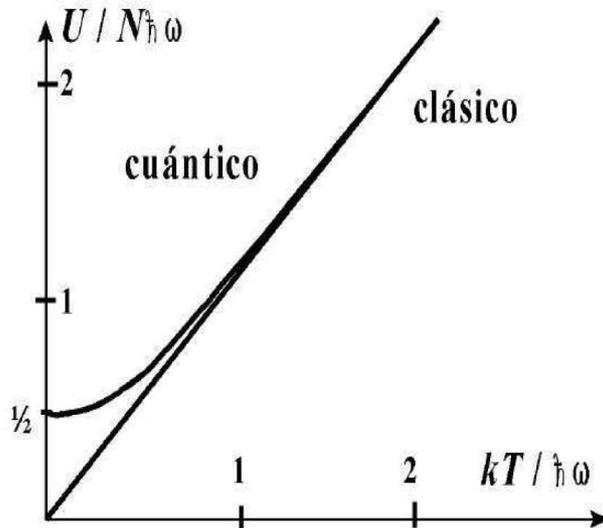
**Estos resultados son notables:**

- Difieren esencialmente del caso clásico y, en particular, ni la energía  $U$  ni los calores específicos satisfacen el T. equipartición. En efecto,

---

<sup>30</sup>y también se tiene  $P = 0$  y  $\mu = A/N$ , como en el caso clásico.

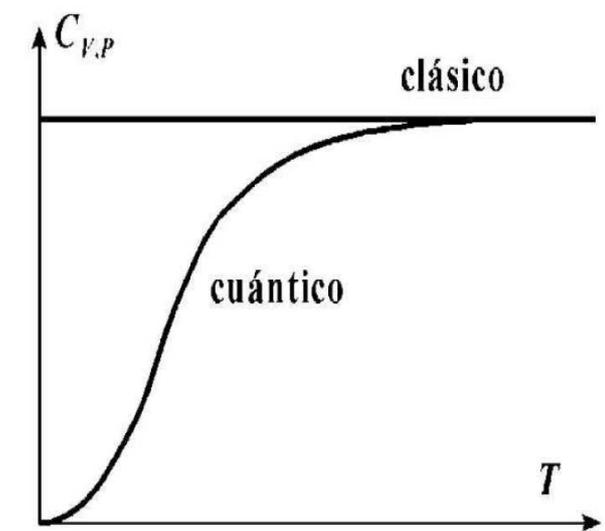
- clásicamente,  $U/N\hbar\omega$  es igual a  $kT/\hbar\omega$ , mientras que
- cuánticamente,  $U$  es siempre superior a  $kT$  :



Tienden a coincidir si  $kT \gg \hbar\omega$ , cuando la energía térmica supera con creces la separación típica entre niveles:

$$U \xrightarrow{kT \gg \hbar\omega} N \left[ \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{1 + \beta\hbar\omega - 1} \right] = N \left[ \frac{1}{2}\hbar\omega + kT \right] \rightarrow NkT$$

- Y se tiene para el calor específico (esquemático, veremos luego):



Es decir, depende de  $T$ , manteniéndose por debajo del valor clásico y tendiendo a éste cuando  $kT \gg \hbar\omega$ .

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



Planck rejected the statistical interpretation of the second law of thermodynamics developed by Ludwig Boltzmann (above) and tried, mistakenly, to justify irreversibility in terms of electrodynamics



Quantum uncertainty – Max Planck is widely credited for being the first person to realize that the energy of a body is "quantized", but history shows that this is probably not what he had in mind at the time. Indeed, the "discovery" of quantum theory should not be seen as a moment of insight in December 1900, but as an extended process by many physicists.



Genuine genius? – some historians regard Einstein as the true father of quantum theory. He developed the theory of light quanta in 1905 and made important contributions in 1907 to the quantum theory of the specific heats of solids and in 1909 to energy fluctuations. Shown here is Einstein (right) receiving the Planck medal from Planck himself in July 1929.

**Problema: Cálculo y discusión de la función densidad de estados  $\Omega(E)$  para un conjunto de osciladores cuánticos.**

Por el T. del binomio,

$$(1-x)^{-N} = \sum_{r=0}^{\infty} \binom{N+r-1}{r} x^r = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(N+r-1)!}{r! (N-1)!} x^r,$$

tenemos:

$$\begin{aligned} Q_N &= (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-N} e^{-\frac{N}{2}\beta\hbar\omega} \\ &= \sum_{r=0}^{\infty} \binom{N+r-1}{r} e^{-\beta(\frac{N}{2}\hbar\omega + r\hbar\omega)}. \end{aligned}$$

Ahora, puesto que están relacionados por transformación de Laplace,

$$Q_N(\beta) = \int_0^{\infty} \Omega(E) e^{-\beta E} dE,$$

se concluye por comparación:

$$\Omega(E) = \sum_{r=0}^{\infty} \binom{N+r-1}{r} \delta\left(E - \left[r + \frac{1}{2}N\right] \hbar\omega\right).$$

Esto indica que hay  $(N+r-1)!/r! (N-1)!$  estados accesibles cuando la energía coincide con uno de los valores  $(r + \frac{1}{2}) \hbar\omega$ , con  $r = 0, 1, 2, \dots$ , y ninguno para otros valores de  $E$  (un resultado históricamente familiar y nada sorprendente hoy). A partir de este resultado puede obtenerse toda la Termodinámica del sistema, que ha de coincidir de la que se sigue de  $Q_N$ , salvo términos de orden  $\ln N$  o menor, tal como ya se vió en el problema para el caso clásico.

**Problema:** llegar al mismo resultado suponiendo que hay que distribuir  $r$  bolas indistinguibles en  $N$  cajas distinguibles de modo que cada caja reciba 0,1,2,... bolas.

Suponiendo que cada bola lleva asociada una energía  $\hbar\omega$  se llega enseguida a lo mismo. Nótese que este procedimiento —que se sigue en algunos libros, particularmente muchos elementales— puede aclarar algunas ideas, pero no es sustitutivo del anterior.

**Observación y problema:** En este momento conviene distinguir dos tipos de osciladores cuánticos,

- “**Oscilador de Planck**”: se corresponde con la situación cuántica que acabamos de tratar, en la que se tiene un sistema cuyos niveles pueden estar ocupados por cualquier número de partículas con energía  $\epsilon = \hbar\omega$ , de modo que los niveles pueden tener energías  $\frac{1}{2}\hbar\omega, \frac{1}{2}\hbar\omega + \epsilon, \frac{1}{2}\hbar\omega + 2\epsilon, \dots$

Representa el comportamiento de los *bosones* (puede haber más de un bosón con números cuánticos iguales, o que en cada nivel puede haber más de un bosón).

- “**Oscilador de Fermi**”: cada nivel sólo puede tener energías 0 ó  $\epsilon$ , es decir, sólo puede estar ocupado por una partícula o vacío.

Representa el comportamiento de *fermiones* (no puede haber más de un fermión con los mismos números cuánticos, en cada nivel sólo puede haber un fermión).

En este caso:

$$Q_1(\beta) = \sum_r e^{-\beta\epsilon_r} = 1 + e^{-\beta\epsilon}.$$

Se sigue que la energía media es, en cada caso (**problema**):

$$\bar{\epsilon}_{\text{Fermi}} = \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/kT} + 1}, \quad \bar{\epsilon}_{\text{Planck}} = \frac{\epsilon}{2} + \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1}.$$

La única diferencia esencial es el signo del denominador, lo que se corresponde con la diferencia formal entre las estadísticas cuánticas de Fermi–Dirac y Bose–Einstein, respectivamente, como veremos.

## Modelos: Einstein *versus* Debye.

La propuesta de Einstein consiste en modelar el sólido como un conjunto de  $3N$  osciladores armónicos unidimensionales, independientes entre sí, con niveles cuantizados, de modo que, **suponiendo osciladores con frecuencias diferentes**, los valores propios del  $H$  del sistema son de la forma:

$$E(\{r_i\}) = \Phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left( r_i + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_i. \quad (13)$$

Se sigue la energía interna:

$$U(\beta) = \left[ \Phi_0 + \sum_i \frac{\hbar}{2} \omega_i \right] + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{\exp(\beta\hbar\omega_i) - 1}, \quad (14)$$

donde:

- primer término: energía de formación, independiente de  $T$ , que tiene el sistema en el cero absoluto;
- término suma: energía térmica propia,<sup>31</sup>

y el calor específico

$$C_V(T) = \frac{\partial U}{\partial T} = k \sum_{i=1}^{3N} \frac{(\beta\hbar\omega_i)^2 e^{\beta\hbar\omega_i}}{(e^{\beta\hbar\omega_i} - 1)^2}. \quad (15)$$

Ya hemos seguido antes el tratamiento más sencillo: todos los modos normales son iguales,

$$\omega_i = \omega_E, \quad \forall i,$$

---

<sup>31</sup>Recuerdo que el n° de fonones es indefinido (aunque sólo pueden acceder a  $3N$  niveles), luego su valor de equilibrio,  $\bar{N}$ , viene determinado por la condición de mínima energía libre,

$$\left( \frac{\partial A}{\partial \bar{N}} \right)_{N=\bar{N}} \Big|_{V,T} = 0,$$

de donde se sigue que el potencial químico,  $\mu = (\partial A / \partial N)_{V,T}$  de un sistema de fonones (como en el caso de fotones, hacerlo como ejercicio) es idénticamente nulo.

como supuso Einstein por sencillez. Escribiendo la **temperatura característica de Einstein**,  $\theta_E \equiv \hbar\omega_E/k$ , se tiene

$$C_V(T) = 3Nk \mathcal{E}\left(\frac{\theta_E}{T}\right), \quad (16)$$

donde se ha introducido la **función de Einstein**:

$$\mathcal{E}(x) \equiv \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}.$$

Se sigue de aquí lo discutido antes gráficamente,<sup>32</sup> que (tomando  $\theta_E$  como parámetro fenomenológico) describe las observaciones experimentales:

- para muchos materiales,  $\theta_E < 300^\circ\text{K}$ , de manera que se comportan a lo Dulong–Petit a  $T$  ambiente;
- para otros materiales,  $\theta_E \sim 1000^\circ\text{K}$ , 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.<sup>33</sup>

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

---

<sup>32</sup>Esto es, confirmando lo asumido antes:

- a  $T$ s altas,  $e^{\theta/T} = 1 + \frac{\theta}{T} + \frac{1}{2}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 + \dots$ , luego

$$\begin{aligned} C_V &\simeq 3Nk \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{1 + \frac{\theta}{T} + \frac{1}{2}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 + \dots}{\left(\frac{\theta}{T} + \frac{1}{2}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 + \dots\right)^2} \\ &\simeq 3Nk \left(1 + \frac{\theta}{T} + \dots\right), \end{aligned}$$

de modo que tiende al valor de Dulong–Petit;

- para  $T \ll \theta_E$ , puede suprimirse el 1 del denominador para escribir

$$C_V \simeq 3Nk \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{-\theta/T},$$

que tiende a cero con la  $T$  de forma exponencial.

<sup>33</sup>De hecho, este modelo dejó claro en la época cómo hay GDL (congelado) que no se excitan hasta que sistema alcanza  $T$  característica tal que  $kT$  sea comparable a separación entre los niveles correspondientes. Estas ideas fueron aplicadas enseguida a los GDL internos, como se vió.

predicho (es decir va como una potencia  $T^\alpha$  con  $\alpha \sim 3$ ).

La solución no tardó:

El modelo involucra  $3N$  frecuencias características  $\omega_i$ , y no hay motivo (salvo sencillez) para considerarlas iguales. Suponiéndolas distintas, habría modos de baja frecuencia que se excitarían a bajas  $T$ s, 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)  $\omega_D$ , de modo que:

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

con  $g(\omega) d\omega$  el n<sup>o</sup> 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,

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

con  $V$  el volumen 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

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

de donde

$$\omega_D^3 = 18\pi^2 \frac{N}{V} \left( \frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right)^{-1}. \quad (17)$$

En definitiva, Debye propone el espectro:

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

Sustituyendo la suma en (15) por una integral y usando esta distribución como peso:

$$\begin{aligned} C_V &= \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 k \mathcal{E}(x), & x &\equiv \beta \hbar \omega \\ &\equiv \frac{9Nk}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \\ &= 3Nk \mathcal{D}(x_0) \end{aligned} \tag{18}$$

donde

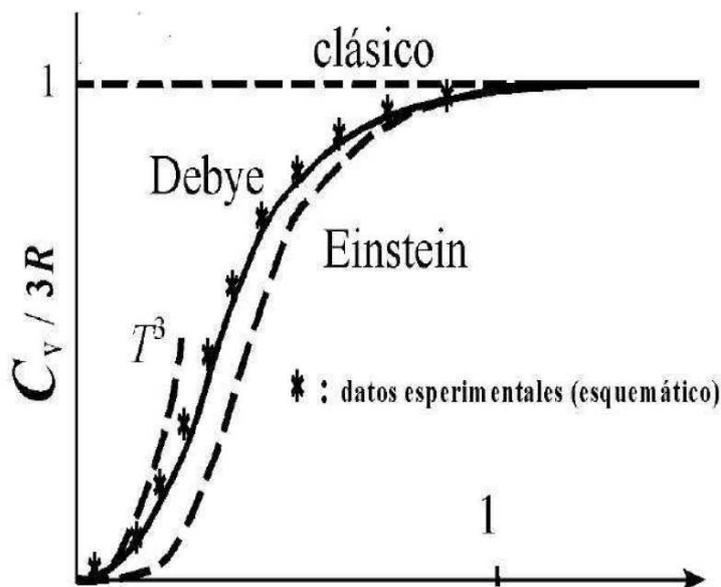
- $x_0 \equiv \beta \hbar \omega_D \equiv \theta_D/T$ ,
- $\theta_D$  es la **temperatura de Debye**, y
- se ha introducido la **función de Debye**:

$$\mathcal{D}(x_0) \equiv \frac{3}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$$

(integrando por partes)

$$= -\frac{3x_0}{e^{x_0} - 1} + \frac{12}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

La situación se resume en la figura:



- $T \gg \theta_D$  ( $x_0 \ll 1$ ) : puede desarrollarse  $\mathcal{D}(x_0)$  en serie con el resultado:

$$\mathcal{D}(x_0) = 1 - \frac{x_0}{20} + \dots,$$

de modo que  $C_V \rightarrow 3R$  para  $T \rightarrow \infty$  ( $x_0 \rightarrow 0$ ). Muchas sustancias tienen  $\theta_D \approx 200^\circ\text{K}$ , de modo que presentan comportamiento clásico a  $T$  ambiente.

- $T \ll \theta_D$  ( $x_0 \gg 1$ ) : sólo están excitados los modos de baja frecuencia (es decir, los de  $\omega < \omega_D$ ), de modo que:

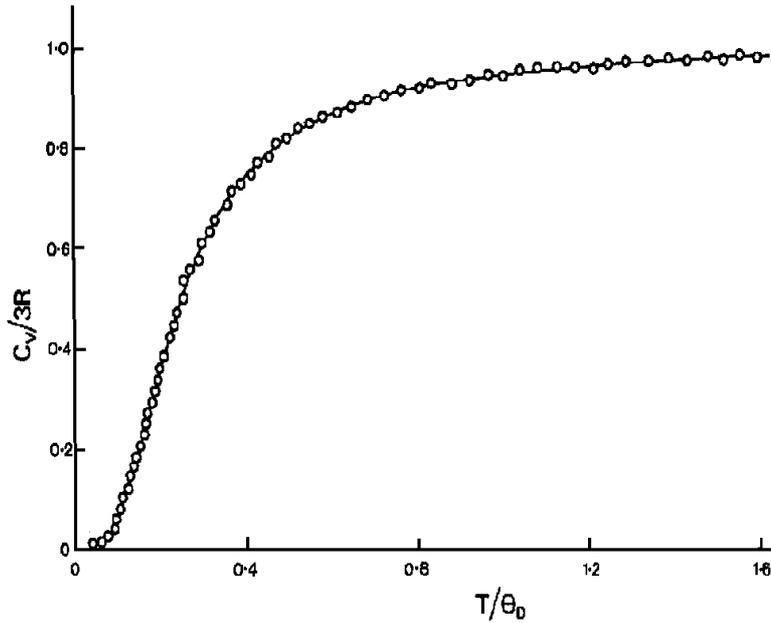
$$\mathcal{D}(x_0) \simeq \mathcal{O}(e^{-x_0}) + \frac{12}{x_0^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \simeq \frac{4\pi^4}{5x_0^3}$$

que conduce a

$$C_V = Nk \frac{12\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \sim T^3, \quad T \rightarrow 0, \quad (19)$$

conocida como **ley  $T^3$  de Debye**, confirmada inmediatamente en  $\text{ClNa}$ ,  $\text{CaF}_2$ , ...

De hecho, puede decirse en general que el acuerdo de (18) con las observaciones es excelente; caso del cobre:



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

La expresión (19) puede ajustarse a datos para determinar  $\theta_D$ , es decir,

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

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

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

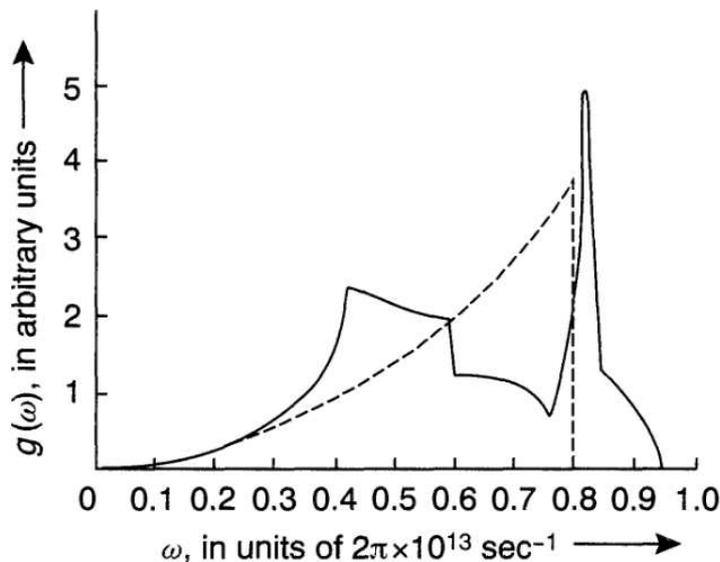
midiendo las constantes elásticas del material. Esta comparación (hecha por Debye) es muy buena; por ejemplo:

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

donde las discrepancias son del orden del error experimental.

En consecuencia, el modelo ha encontrado innumerables aplicaciones. Pero este éxito fenomenológico no debe ocultar una dificultad básica, cualitativa del modelo. Por ejemplo se ha supuesto que  $\Theta_D$  no tiene dependencia en la temperatura lo que supone que las  $c_L$

y  $c_T$  no dependen de la temperatura, lo que no es cierto. 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  $g(\omega)$  tenía la forma:



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

Es decir, la propuesta de Debye sólo puede considerarse una representación media del espectro, que dá buen resultado para predecir 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).

El modelo se puede mejorar, por ejemplo, tomando dos picos en la función de distribución. También estos hechos experimentales sugieren introducir dos  $\omega_D$  uno para los modos longitudinales y otro para los transversales

$$\int_0^{\omega_{D,L}} \frac{V\omega^2}{2\pi^2c_L^3} d\omega = N \quad \int_0^{\omega_{D,T}} \frac{V\omega^2}{2\pi^2c_T^3} d\omega = 2N$$

debido a que las velocidades de propagación sean diferentes en las direcciones transversales y las longitudinales<sup>34</sup> de donde ahora se tiene

$$c_V = Nk [D(x_{0,L}) + 2D(x_{0,T})].$$

Con esto se mejoran mucho los resultados. Sin embargo el modelo conceptualmente no es correcto:

La hipótesis de una  $\omega_D$  no es satisfactoria, no está claro el por qué de su existencia.

La dispersión inelástica de neutrones también muestra que los fonones tienen **dispersión**, es decir, su velocidad  $c$  depende de la  $\lambda$ , 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  $\omega$ , que implica una  $\lambda$  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, en particular como veremos, la existencia de un  $\lambda_{\min}(\omega_{\max})$ .

---

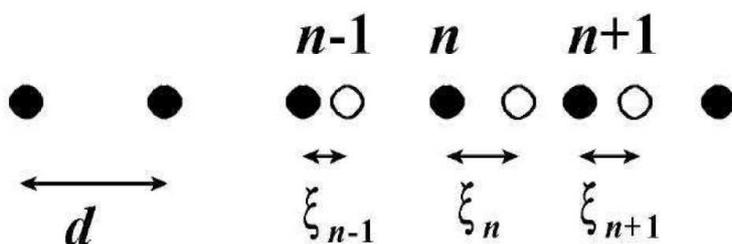
<sup>34</sup>Notad que como  $\omega_{\max} = 2\pi c/\lambda_{\min}$  pero el valor mínimo es el mismo para los modos transversales y longitudinales  $\lambda_L = \lambda_T = (\frac{3}{4}\pi V/N)^{1/3}$

## Modelo de Born – von Karman

Esto 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 de Debye).<sup>35</sup>

Sea el caso más sencillo:

- cadena lineal de átomos iguales, de masa  $m$ , puntuales, separados distancia  $d$  en equilibrio, cuando la fuerza neta sobre los átomos es nula.
- En otro caso, cuando desplazados, sufren interacciones de (sólo) los vecinos más próximos acordes con la ley de Hook, es decir, fuerzas proporcionales a los desplazamientos.
- Sean  $\xi_i$  las separaciones de los átomos de sus posiciones de equilibrio:



- El átomo  $n$ , cuando está desplazado, sufre acción de sus dos vecinos: que son fuerzas de signos contrarios proporcionales a los desplazamientos netos:<sup>36</sup>

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

- y la ec. de movimiento para este átomo es:

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

<sup>35</sup>Evito muchos detalles. Véase Kittel p.168, Dekker p.47, Gopal p.147 y, un tratamiento más general, en L. Brillouin, *Wave Propagation in Periodic Structures*, Dover, N.Y. 1953.

<sup>36</sup>No se determina el signo resultante, que dependerá del de los desplazamientos netos.

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

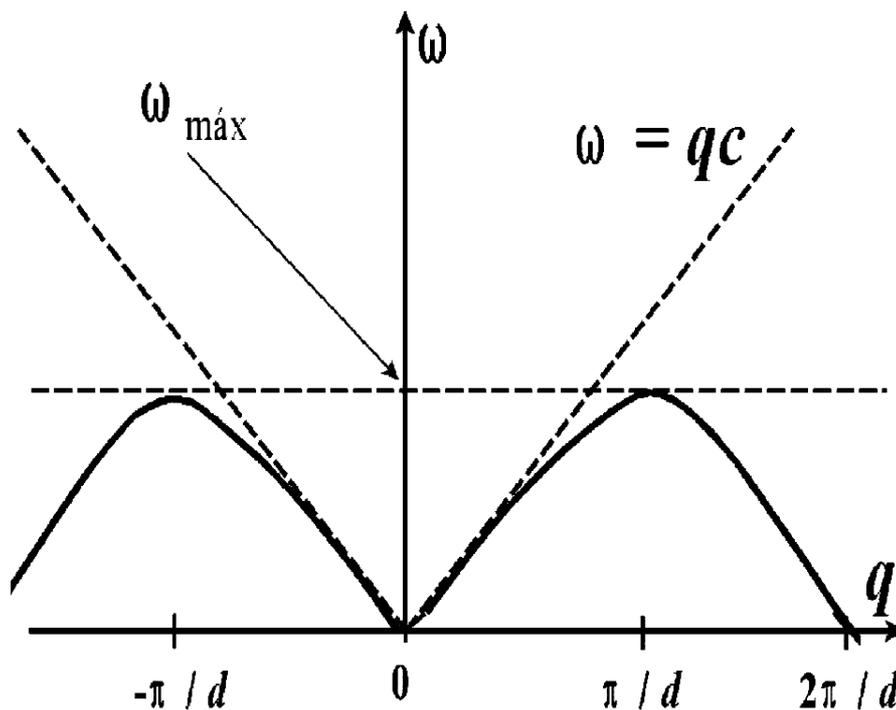
$$\xi_n(t) = e^{-i(\omega t - qnd)}, \quad q = \frac{2\pi}{\lambda},$$

donde

- $q$  = vector de onda, y
  - $nd$  = posición de equilibrio del átomo  $n$  respecto del origen.
- Se sigue inmediatamente, después de introducir en la ec. diferencial:

$$\omega = \omega_{\text{máx}} \left| \text{sen} \left( \frac{qd}{2} \right) \right|, \quad \omega_{\text{máx}}^2 = \frac{4u}{m} \quad (20)$$

que tiene la forma:



- Contrasta con caso de un alambre continuo para el que la relación es lineal<sup>37</sup>,

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

<sup>37</sup>En un cable si la onda se desplaza una longitud de onda su velocidad de propagación es  $c = \lambda\nu = \text{cte.}$ , entonces  $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda = qc$ .

correspondiente a las líneas rayadas en la figura (const. veloc. propag. onda).

- las dos descripciones coinciden para  $qd \ll 1$ , es decir,  $\lambda$ s grandes comparadas con las distancias interatómicas, como esperábamos.
- Si comparamos  $\omega = qc$  (relación siempre cierta, lo que no siempre es cierto es que  $c = cte.$ ) con (20):

$$c = \frac{4u}{mq} \left| \text{sen} \left( \frac{qd}{2} \right) \right|, \quad (21)$$

es decir, se tiene que mientras que la velocidad de propagación es constante en el caso continuo, es función periódica de  $q = 2\pi/\lambda$  para un sólido discreto.<sup>38</sup> Luego este modelo tan sencillo muestra dos hechos relevantes:

- 1 Existencia de dispersión de fonones, Eq. (21), como se observa experimentalmente, y que ha de influir en el  $C_V$ .
- 2 La  $\exists$  de  $\omega_{\text{máx}}$  ( $\lambda$  mínima) con la que puede propagarse onda en el cristal, lo que hace que éste sea actúe como especie de *filtro*: sólo transmite ondas  $\omega \in [0, \omega_{\text{máx}}]$  y así aparece de modo natural el *corte* arbitrario que suponía la teoría de Debye.

---

<sup>38</sup>Dada la periodicidad de  $\omega$  en  $q$ , el sistema tiene el mismo estado de vibración para el vector de onda  $q$  que para  $q - 2\pi s/d$ , con  $s = \pm 1, \pm 2, \dots$ . Con objeto de tener una relación única entre  $\omega$  y  $q$ , hay que limitar rango de variación de  $q$ . Generalmente, se toma

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

que se conoce como **primera zona de Brillouin**; la  $2^a$  está formada por los siguientes dos medios períodos, uno a cada lado de  $q = 0$ , y así sucesivamente.

## Otros hechos sobresalientes del modelo Born – von Karman

### Condiciones periódicas en los límites:

Sea cadena con  $N$  átomos y longitud  $L = Nd$ , y supongamos que los índices  $n$  y  $n + N$  se refieren al mismo átomo (cadena en forma de anillo). La solución de onda propagándose debe ahora cumplir

$$\xi_n(t) = \xi_{n+N}(t),$$

que implica

$$e^{iqnd} = e^{iq(n+N)d} \implies qNd = 2\pi g, \quad g = \text{entero}$$

En definitiva  $g$  da cuenta del número de modos. Limitándonos a la 1ª zona de Brillouin:

$$-\frac{\pi}{d} \leq q \leq \frac{\pi}{d} \implies -\frac{\pi}{d} \leq \frac{2\pi g}{Nd} \leq \frac{\pi}{d} \implies -\frac{N}{2} \leq g \leq \frac{N}{2},$$

luego (omitiendo  $q = 0 \implies c = 0$ , todos los átomos en reposo), hay  $N$  valores distintos:

$$q = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N/2.$$

En consecuencia:

- en este sistema unidimensional, hay tantos modos de vibración como átomos libres para moverse (lo que no es novedad respecto teoría anterior). Esto ocurre también en 3 dimensiones pues éstas son independientes;
- el espectro de frecuencias es discreto, pues a cada valor de  $g$  le corresponde uno de  $q$  y a éste un  $\omega_q$ ;
- si el sistema es macrocópico,  $N, L \rightarrow \infty$ , como el número de estados  $\sim N$ , entonces la separación entre líneas del espectro es  $\frac{1}{N} \rightarrow 0$ ;
- puesto que  $q = (2\pi/L)g$  (pues  $L = Nd$ ) se tiene  $d g = (L/2\pi) d q$  para este espectro prácticamente continuo con  $-\frac{\pi}{d} \leq q \leq \frac{\pi}{d}$

- usando la *representación de ondas estacionarias*<sup>39</sup>, en la que  $0 \leq q \leq \frac{\pi}{a}$  y  $d g = (L/\pi) d q$ , llevando a la expresión de  $C_V$ :<sup>40</sup>

$$C_V(T) = k \frac{L}{\pi} \int_0^{\pi/d} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} d q, \quad x = \frac{\hbar \omega}{kT}.$$

### Falta figura

#### Átomos distintos:

Supongamos que alternan en la cadena átomos de distinta masa,  $M > m$ , y que los numeramos  $\dots, 2n - 1, 2n, 2n + 1, \dots$ , de modo que son distintos los pares de los impares. Se siguen las ecs. del movimiento:

$$\begin{aligned} m \ddot{\xi}_{2n} &= u (\xi_{2n+1} + \xi_{2n-1} - 2\xi_{2n}) \\ M \ddot{\xi}_{2n+1} &= u (\xi_{2n+2} + \xi_{2n} - 2\xi_{2n+1}), \end{aligned}$$

a resolver usando ondas del tipo:

$$\xi_{2n}(t) = \zeta e^{-i(\omega t - q 2nd)}, \quad \xi_{2n+1}(t) = \eta e^{-i[\omega t - q(2n+1)d]}$$

con amplitudes  $\zeta$  y  $\eta$  distintas. Se sigue el sistema:

$$\begin{aligned} -\omega^2 m \zeta &= 2u \eta \cos qd - 2u \zeta \\ -\omega^2 M \eta &= 2u \zeta \cos qd - 2u \eta, \end{aligned}$$

que para que tenga soluciones,  $\zeta, \eta$  no-nulas se tiene que tener

$$\begin{vmatrix} 2u - \omega^2 m & -2u \cos qd \\ -2u \cos qd & 2u - \omega^2 M \end{vmatrix} = 0$$

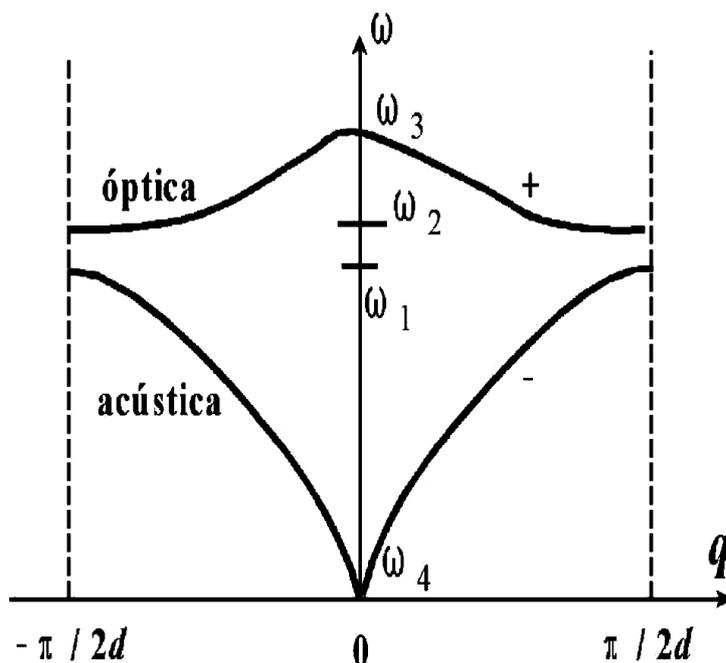
de donde

$$\omega^2 = u \left( \frac{m + M}{mM} \right) \pm u \left[ \left( \frac{m + M}{mM} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(qd)}{mM} \right]^{1/2}$$

<sup>39</sup>Para una onda estacionaria de  $g$  nodos ( $g = 1, 2, \dots$ ) en una cuerda de longitud  $L$  su  $\lambda_g = 2L/g$  luego  $q = \frac{\pi}{L} g > 0$ .

<sup>40</sup> $\omega = \omega_{\text{máx}} \left| \sin \left( \frac{qd}{2} \right) \right| \implies q = \frac{2}{d} \arcsin \left( \frac{\omega}{\omega_{\text{máx}}} \right)$ , luego  $d q = \frac{d q}{d \omega} d \omega = \frac{2}{d} \frac{d \omega}{\sqrt{1 - \left( \frac{\omega}{\omega_{\text{máx}}} \right)^2}} \frac{1}{\omega_{\text{máx}}} = \frac{2}{d} \frac{d \omega}{(\omega_{\text{máx}}^2 - \omega^2)^{1/2}}$ .

y tenemos dos posibles relaciones de dispersión  $\omega^\pm$



con

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{2u}{M}}, \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{2u}{m}}, \quad \omega_3 = \sqrt{\frac{2u(M+m)}{Mm}}.$$

Es decir:

- si  $q \approx 0$ , hay dos soluciones,  $\omega_4 \propto q$  y  $\omega_3 \approx \text{const}$
- usando  $\omega_4$  en las soluciones  $\xi_{2n}$  y  $\xi_{2n+1}$  se tiene  $\zeta \approx \eta$ , es decir, los átomos se mueven conjuntamente, como en las ondas de sonido ordinarias, con un velocidad  $c = [2ud^2 / (M+m)]^{1/2}$ . A esta rama se la llama en consecuencia acústica, y se habla de **fonones acústicos**.
- usando  $\omega_3$ , se llega a  $\zeta \approx -(M/m)\eta$ , de modo que los átomos adyacentes se mueven en sentido contrario, manteniendo fijo su CDM. Si los dos átomos tienen cargas opuestas, como ClNa, se origina dipolo fluctuante que puede interactuar fuertemente con campo electromagnético; se habla en consecuencia de **fonones ópticos**.
- Con este modelo la distribución  $g(\omega)$  muestra dos picos, de acuerdo con observaciones experimentales.<sup>41</sup>

<sup>41</sup>Gopal p.147–152; también “otras propiedades”, p.152–155.