

Mecánica estadística.

Generalidades

5.1 INTRODUCCION

El objetivo de la mecánica estadística es analizar el comportamiento de un gran conjunto de partículas o sistemas idénticos, en una forma estadística o probabilística, derivando los valores más probables de las propiedades del *conjunto* sin inquirir en detalle los valores de estas propiedades para una partícula dada en un momento determinado.

Este estudio se limitará a un conjunto de sistemas idénticos que se supondrán independientes unos de otros, excepto que pueden actuar entre sí o con el medio ambiente externo, sólo a través de procesos instantáneos que conservan la energía y la cantidad de movimiento. Por ejemplo, estos sistemas podrían ser las partículas de un gas monoatómico ideal de partículas libres que pueden interactuar unas con otras o con el medio circundante, interviniendo en colisiones instantáneas, o bien podrían representar sistemas de otros tipos. Los campos de fuerza externos (eléctrico, magnético o gravitacional, etc.) también pueden ejercer su influencia en estos sistemas. En tales circunstancias, se puede tratar a cada sistema de un modo independiente de los demás, y se puede describir el comportamiento de cualquier sistema de acuerdo con sus coordenadas en un espacio de fase sesquidimensional cuyas coordenadas son (x, y, z, p_x, p_y, p_z) . Se supone que estas coordenadas son independientes y ortogonales, y la especificación completa del estado de movimiento de cualquier partícula perteneciente al conjunto se expresa asignando valores a estas seis coordenadas espaciales; entonces, su comportamiento subsecuente se puede describir, en principio, basándose en estos conocimientos.

El postulado básico de la mecánica estadística es que la probabilidad *a priori* de que un sistema esté en cualquier estado cuántico dado, es la misma para todos los estados cuánticos del sistema. Esto significa, por ejemplo, que la probabilidad *a priori* de que una partícula libre se encuentre dentro de una región $(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ alrededor de (x, y, z) es la misma para todos los valores de x, y, z , y la probabilidad de que su cantidad de movimiento esté comprendida dentro de una región $(\Delta p_x, \Delta p_y, \Delta p_z)$ alrededor de (p_x, p_y, p_z) es idéntica para todos los valores de (p_x, p_y, p_z) . Se debe subrayar el hecho de que este postulado se refiere sólo a las probabilidades *a priori*, es decir, a las probabilidades que prevalecen en ausencia de cualquier restricción dinámica. Las probabilidades *a priori* en cualquier conjunto de sistemas se modifica casi siempre mediante restricciones externas impuestas al sistema, tales como requisitos de que el número total y la energía total de todos los sistemas que pertenecen al conjunto se mantengan constantes.

Primero se tratarán las partículas pertenecientes al conjunto, como si fueran las clásicas "bolas de billar," considerando que se pueden distinguir unas de otras y suprimiendo que un número cualquiera de ellas puede encontrarse en un solo estado cuántico. Después de esto se investigará el efecto que tiene el principio de exclusión de Pauli y cuál es el efecto de la imposibilidad de identificación de las partículas elementales que se están estudiando. Se recurrirá con mucha frecuencia a los resultados del capítulo anterior e, incluso, en el caso del planteamiento estadístico de las partículas clásicas, se utilizará el marco cuántico de los niveles energéticos y los estados cuánticos, aunque no sea absolutamente necesario hacerlo, con el fin de conservar la misma consistencia y uniformidad.

5.2 LA FUNCION DE DISTRIBUCION Y LA DENSIDAD DE LOS ESTADOS

Para calcular las propiedades promedio de un conjunto de partículas, por lo general se necesita conocer la forma en que dichas partículas están distribuidas, en promedio, en lo que respecta a la energía. Si el número promedio de partículas del sistema que ocupa un solo estado cuántico de energía ϵ se designa como $f(\epsilon)$ y si se hace que $g(\epsilon)d\epsilon$ sea el número de estados cuánticos del sistema, cuya energía está dentro de un rango $d\epsilon$ alrededor de ϵ , entonces, el número de partículas del sistema cuya energía está dentro del rango $d\epsilon$ alrededor de ϵ está dado por $N(\epsilon)d\epsilon$, en donde

$$N(\epsilon) d\epsilon = f(\epsilon)g(\epsilon) d\epsilon. \quad (5.2-1)$$

La cantidad $f(\epsilon)$, como se definió antes, se denomina *función de distribución* del sistema, y depende de las probabilidades relacionadas con la distribución de las partículas del sistema entre los estados cuánticos disponibles. La cantidad $g(\epsilon)$, que depende sólo de la forma en que los estados cuánticos mismos están situados en lo que respecta a la energía, se llama *densidad de los estados*.

Si se conocen estas dos cantidades, el valor promedio de cualquier cantidad α que se puede expresar como una función de la energía total ϵ , se puede evaluar como

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\int \alpha(\epsilon) N(\epsilon) d\epsilon}{\int N(\epsilon) d\epsilon} = \frac{1}{N} \int \alpha(\epsilon) f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon, \quad (5.2-2)$$

la integral de $N(\epsilon)d\epsilon$ tomada sobre todos los valores posibles de ϵ da simplemente N , que es el número total de partículas del sistema. Si la cantidad α es una función de las coordenadas del sistema $q_i = x, y, z$, para $i = 1, 2, 3$, respectivamente) y las cantidades de movimiento $p_i = p_x, p_y, p_z$, en la misma forma) que no se puede expresar como una función exclusiva de la energía total ϵ , entonces α se puede expresar como

una función de las coordenadas y las cantidades de movimiento, como la suma de las energías cinética y potencial,

$$\epsilon = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 + V(q_i), \quad (5.2-3)$$

y el valor promedio de α evaluado como una integral sobre las coordenadas del espacio de fase como

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\iint \alpha(p_i, q_i) f(p_i, q_i) dp_i dq_i}{\iint f(p_i, q_i) dp_i dq_i}. \quad (5.2-4)$$

En este caso, $f(p_i, q_i)$ representa la función de distribución $f(\epsilon)$ en donde ϵ se expresa en función de p_i y q_i por medio de (5.2-3), y las cantidades dp y dq representan los elementos de volumen en el espacio de cantidades de movimiento y en el espacio de coordenadas expresadas en cualquier forma (cartesianas, cilíndricas, esféricas, etc.) que pueda ser conveniente para la integración. La ecuación (5.2-4) no contiene ningún factor de densidad de estados $g(p_i, q_i)$ debido a que, como se verá en breve, en sistemas del tipo que se está estudiando, la densidad de los estados cuánticos en el espacio de fase es constante y se cancelan en el numerador y el denominador de (5.2-4). Las expresiones (5.2-2) o (5.2-4) se mencionarán con frecuencia cuando se calculen los promedios.

Puesto que el factor de densidad de estados $g(\epsilon)$, según se define en relación con (5.2-1), depende sólo de la distribución de los estados cuánticos del sistema en cuanto a la energía, debe existir la posibilidad de calcular $g(\epsilon)$ a partir de la solución de la ecuación de Schrödinger. Esto se puede hacer en relación con las partículas libres tal y como se definieron en la sección 5.1, suponiendo que el sistema está confinado en el interior de un recipiente rígido cuyas dimensiones son x_0, y_0, z_0 en las direcciones x, y, z , respectivamente. En efecto, este recipiente es un pozo de potencial infinitamente profundo para las partículas que se encuentran en su interior, siendo el potencial igual a cero para cada partícula que se encuentra dentro del recipiente, a condición de que las interacciones de las partículas estén restringidas a colisiones instantáneas. En este caso, dentro del recipiente, la ecuación de Schrödinger se puede escribir de acuerdo con (4.8-5) como sigue

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi(x, y, z) = 0, \quad (5.2-5)$$

en donde

$$k^2 = 2m\epsilon/\hbar^2. \quad (5.2-6)$$

De acuerdo con los resultados dados en las secciones 4.10 y 4.11, se puede llegar a la conclusión de que $\psi = 0$, fuera del recipiente. De acuerdo con (4.9-3), se puede esperar que una solución válida para (5.2-5) sería una onda plana de la forma

$$\psi(x, y, z) = Ae^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} = Ae^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = Ae^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}. \quad (5.2-7)$$

Se puede verificar con facilidad que, en efecto, esta solución satisface lo establecido en (5.2-5). En realidad, la ecuación (5.2-7) se puede obtener como una solución de (5.2-5) mediante la técnica de separación de variables que se usó con el

átomo de hidrógeno, suponiendo inicialmente una solución de producto de la forma $\psi = X(x)Y(y)Z(z)$. Sin embargo, para que (5.2-7) sea una solución de (5.2-5), las cantidades k_x, k_y y k_z de (5.2-7) se deben relacionar en tal forma que

$$(5.2-8) \quad k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \text{const.}$$

Y, en este caso, se puede considerar que estas cantidades se comportan como las componentes de un vector k que se conoce como vector de propagación. Si se estudia el carácter físico de la función de onda dependiente del tiempo que se relaciona con (5.2-7) por medio de (4.8-7),

$$\Psi(x, y, z, t) = Ae^{i(k \cdot r - \omega t)}$$

$$(5.2-9) \quad (\omega = \epsilon/\hbar),$$

debe ser evidente que la dirección de k es la misma que aquella en la que avanza el frente de la onda. La explicación física real de esto quedará asignada como tarea para el lector. Utilizando los métodos desarrollados en el último capítulo, se puede demostrar que el valor esperado de la cantidad de movimiento vectorial p está dado por

$$(5.2-10) \quad \langle p \rangle = \hbar k,$$

y que p (y, por tanto, k) es una constante del movimiento.

Para las condiciones de frontera, se requerirá que la función de onda en cualquiera de las caras del recipiente sea igual a la de la cara opuesta. Estas condiciones de frontera *periódicas* o cíclicas se vieron con anterioridad en relación con las vibraciones de red (sección 3.3). En una geometría unidimensional, estas condiciones de frontera representan un sistema que equivale topológicamente a un anillo. En tres dimensiones, las condiciones periódicas de frontera dividen todo el espacio en regiones exactamente similares cuyas dimensiones son (x_0, y_0, z_0) , siendo la función de onda la misma en cada una de ellas, y cualquiera de estas regiones se puede usar para representar el interior del pozo de potencial correspondiente al recipiente. Procediendo de esta manera y suponiendo que los bordes del recipiente se extienden a lo largo del eje x desde 0 hasta x_0 , a lo largo de la dirección y , de 0 a y_0 y en la dirección z , de 0 a z_0 , las condiciones de frontera se convierten en

$$(5.2-11) \quad \begin{aligned} \psi(0, y, z) &= \psi(x_0, y, z) \\ \psi(x, 0, z) &= \psi(x, y_0, z) \\ \psi(x, y, 0) &= \psi(x, y, z_0), \end{aligned}$$

lo cual requiere que en (5.2-7) se tome

$$(5.2-12) \quad \begin{aligned} k_x &= 2\pi n_x/x_0 \quad (n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \\ k_y &= 2\pi n_y/y_0 \quad (n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \\ k_z &= 2\pi n_z/z_0 \quad (n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots), \end{aligned}$$

y luego, (5.2-7) se reduce a

$$(5.2-13) \quad \psi(x, y, z) = Ae^{2\pi i \left(\frac{n_x x}{x_0} + \frac{n_y y}{y_0} + \frac{n_z z}{z_0} \right)}$$

De acuerdo con (5.2-2) y (5.2-6), esto significa que sólo es permisible un grupo discreto de valores de energía dados por

$$(5.2-14) \quad E_{n_x n_y n_z} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \left[\frac{n_x^2}{x_0^2} + \frac{n_y^2}{y_0^2} + \frac{n_z^2}{z_0^2} \right]$$

De acuerdo con (5.2-10), los valores permisibles de (k_x, k_y, k_z) se pueden expresar como los valores permisibles de (p_x, p_y, p_z) en la forma

$$(5.2-15) \quad \begin{aligned} p_x &= \hbar n_x/x_0 \\ p_y &= \hbar n_y/y_0 \\ p_z &= \hbar n_z/z_0. \end{aligned}$$

Si se graficaran todos los valores permisibles de la cantidad de movimiento, haciéndolos corresponder a todos los valores enteros posibles de (n_x, n_y, n_z) en (5.2-15), como puntos en un espacio ortogonal de la cantidad de movimiento cuyas coordenadas son (p_x, p_y, p_z) , se obtendría una red ortogonal simple de los puntos, que representarían los valores permisibles de la cantidad de movimiento, en donde las dimensiones de la célula unitaria $(\hbar/x_0, \hbar/y_0, \hbar/z_0)$ corresponden a los cambios unitarios en (n_x, n_y, n_z) en (5.2-15). El volumen del espacio de cantidad de movimiento correspondiente a un solo estado cuántico del sistema es, simplemente, el volumen de la célula unitaria

$$(5.2-16) \quad V_p = \frac{\hbar^3}{x_0 y_0 z_0} = \hbar^3/V,$$

en donde V es el volumen físico del recipiente. De acuerdo con esto (y con la gráfica de los puntos que representan las cantidades de movimiento permisibles), se observa que la densidad con la que están distribuidos los estados cuánticos permisibles en el espacio de cantidad de movimiento, es uniforme sobre todo el espacio, [lo cual se mencionó anteriormente en relación con las ecuaciones (5.2-4)]. En (5.2-16), no se tomó en cuenta el espín; para partículas con espín de 1/2, como los electrones, existen *dos* estados permisibles de cantidad de movimiento por cada punto reticular dentro del espacio de cantidad de movimiento correspondientes a las dos orientaciones posibles de espín de la partícula. Si se toma esto en cuenta, (5.2-16) debe escribirse en la forma

$$(5.2-17) \quad V_p = \frac{1}{2} \hbar^3/V.$$

Para valores grandes de x_0, y_0 y z_0 , tales como los que se relacionan con un recipiente de dimensiones macroscópicas, el volumen V_p de (5.2-17) se hace muy pequeño y los estados de movimiento (5.2-15) y los estados de energía (5.2-14) se concentran excesivamente en comparación con los intervalos de energía y cantidad de movimiento que se pueden apreciar macroscópicamente. Entonces, para un sistema de dimensiones razonables, estará justificado el considerar que los valores permisibles de energía y cantidad de movimiento están distribuidos en una forma substancialmente continua dentro del espacio de cantidad de movimiento.

(p_x, p_y, p_z), estando todos estos puntos a una energía constante ϵ . De acuerdo con (5.2-6), (5.2-8) y (5.2-10), la ecuación de esta superficie debe ser la de una esfera de radio $p = \sqrt{2m\epsilon}$, o bien,

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = 2m\epsilon \quad (5.2-18)$$

Esta superficie aparece ilustrada en la figura 5.1. En esta misma figura se muestra una esfera similar cuya superficie representa todos los puntos de energía $\epsilon + d\epsilon$. La capa esférica entre estas dos esferas representa la región del espacio de cantidad de movimiento correspondiente a las energías comprendidas en el rango de ϵ a $\epsilon + d\epsilon$. El volumen del espacio de cantidad de movimiento contenido dentro de esta capa es

$$dV_p = 4\pi p^2 dp. \quad (5.2-19)$$

Sin embargo, de acuerdo con (5.2-18),

$$p dp = m d\epsilon, \quad (5.2-20)$$

por lo cual,

$$dV_p = 4\pi p \cdot m d\epsilon = 4\pi m \sqrt{2m\epsilon} d\epsilon. \quad (5.2-21)$$

El número de estados cuánticos que se pueden encontrar en este volumen del espacio de cantidad de movimiento se determina dividiendo este resultado entre el volumen de tal espacio, relacionado con un solo estado cuántico dado por (5.2-17). Por definición, el resultado

$$g(\epsilon) d\epsilon = \frac{8\sqrt{2\pi V}}{h^3} m^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon, \quad (5.2-22)$$

es el factor de densidad de estados que se menciona en (5.2-1). Por supuesto, este resultado se refiere sólo a las partículas libres sujetas exclusivamente a interacciones tales como choques instantáneos. Para otros sistemas, sobre todo aquellos en los que

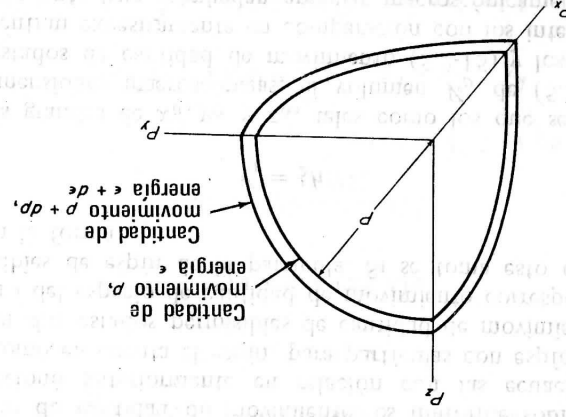


Figura 5.1. Superficies esféricas correspondientes a energías constantes ϵ y $\epsilon + d\epsilon$ graficadas en el espacio de cantidad de movimiento (p_x, p_y, p_z) de una partícula.

5.3 LA DISTRIBUCION MAXWELL-BOLTZMANN

Se puede demostrar que esto es verdad. estados para un recipiente de volumen semejante, independientemente de su forma. del recipiente, por simple intuición se deduce que se obtendría la misma densidad de rectangular. No obstante, puesto que sólo en el resultado final aparece el volumen pertenece estrictamente hablando sólo a un recipiente de la forma de un sólido densidad de estados sería mucho más complejo. Así también, el resultado (5.2-22) se producen interacciones mutuas de largo alcance entre partículas, el factor de

Si no existen restricciones respecto a los valores de energía y cantidad de movimiento que una partícula del sistema pueda poseer, la probabilidad asociada con todos los estados cuánticos es la misma y el promedio del número de partículas por estado cuántico será independiente de la energía. Esto significa que la función de distribución $f(\epsilon)$ será constante. Esta simple situación no es muy importante desde el punto de vista físico, ya que un sistema que está térmicamente aislado del medio que lo rodea debe obedecer la restricción de que la suma de las energías de todas las partículas del sistema debe ser constante, y éste es precisamente el tipo de sistema que se estudiará aquí. En este caso que es más apegado a la realidad se reduce la proporción de partículas que ocupan estados de energía sumamente altos, y la función de distribución ya no es constante con respecto a la energía.

Para determinar cuál es la función de distribución en estas condiciones, será necesario proceder en primer lugar de acuerdo con los lineamientos clásicos, imaginando que las partículas del sistema son objetos *identificables* tales como las bolas de billar numeradas. Todo esto se hará dentro del marco de los estados cuánticos y los niveles de energía, aunque, haciendo caso omiso del principio de exclusión de Pauli, se permitirá que un número de partículas ocupe un estado cuántico dado del sistema. Se supondrá que se trata de un sistema aislado de N partículas distinguibles, con una energía total constante U que se puede distribuir entre n niveles de energía $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots, \epsilon_n$. Desde el punto de vista estadístico, el conjunto tendrá la distribución de energía que corresponde a una distribución aleatoria de partículas entre los niveles, y en donde el número de cada nivel está dado por $N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$. De todas las distribuciones fortuitas de N partículas entre n niveles energéticos, algunas ocurrirán con una probabilidad relativamente alta desde un punto de vista puramente estadístico, y otras serán muy poco probables. Esta situación es análoga al hecho de lanzar simultáneamente dos monedas en las que la distribución (1 águila, 1 sol) es más probable que la distribución (2 águila, 0 sol) o bien, (0 águila, 2 sol). La distribución que tiene la máxima probabilidad de ocurrir es la distribución de partículas entre niveles que *se pueden producir dentro de un número máximo de formas estadísticamente independientes*. En consecuencia, se supondrá que el estado de equilibrio del sistema corresponde íntimamente a esta distribución estadística de partículas entre niveles que tienen la máxima probabilidad en las condiciones del problema.

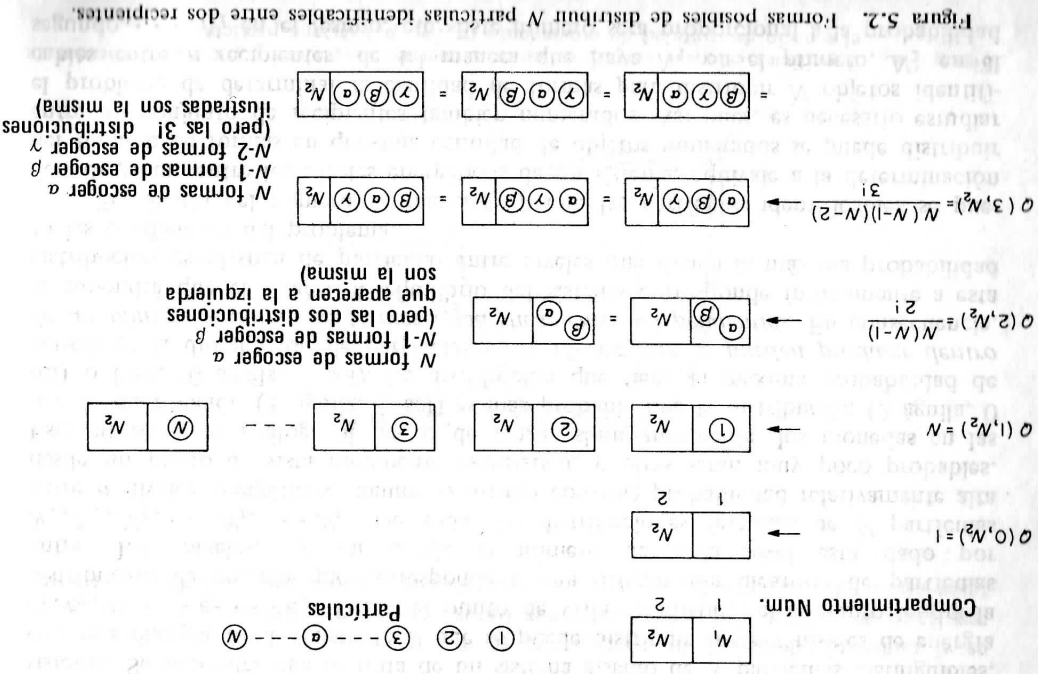
El cálculo del número de maneras en que las partículas identificables se pueden distribuir entre los niveles energéticos de un sistema, equivalente a la determinación del número de formas en que una cantidad de objetos numerados se puede distribuir entre un conjunto de recipientes también numerados. Así pues, es necesario estudiar el problema de determinar la cantidad de formas para distribuir N objetos idénticos entre n recipientes, de tal manera que haya N_1 en el primero, N_2 en el segundo, $\dots, N_i$ en el i ésimo, etc. Este número será proporcional a la probabilidad

con la que pueda ocurrir una distribución en donde $N_1, N_2, \dots, N_n$ objetos se encuentran dentro de los recipientes 1, 2, 3, ..., n .

En primer lugar, se supondrá que se cuenta sólo con dos recipientes en los que se puedan colocar los objetos, como se ilustra en la figura 5.2. En general, se tendrán N_1 objetos dentro del recipiente 1 y N_2 en el recipiente 2, con

$$(5.3-1) \quad N_1 + N_2 = N = \text{const.}$$

Sea $Q(N_1, N_2)$ el número de formas estadísticamente independientes de llegar a la distribución (N_1, N_2) de objetos en los recipientes (1, 2). Ahora, $Q(0, N_2)$ es evidentemente igual a 1, porque la única forma de lograr esta distribución es poner todos los N objetos dentro de la segunda caja, como se indica en la figura. De igual manera, $Q(1, N_2) = N$, ya que para alcanzar esta distribución se puede poner el objeto 1 dentro del primer recipiente y el resto en el segundo, el objeto 2 dentro del primer recipiente y el resto en el segundo, y así sucesivamente hasta N objetos. Existen N formas de seleccionar un objeto para colocarlo dentro del primer recipiente y, por tanto, N maneras de llegar a la distribución deseada. Si se tienen dos objetos dentro de la primera caja, entonces $Q(2, N_2) = N(N-1)/2!$. Este resultado se obtiene debido a que hay N formas de escoger el primer objeto que va al primer recipiente; pero sólo $N-1$ maneras de escoger el segundo de los objetos restantes. Así también, las dos distribuciones en las que el objeto numerado α se escogió como el primero y el objeto numerado β como el segundo para colocarlo dentro del primer recipiente, y en donde β se escogió como el primero y α como el segundo, son en realidad idénticos, y los mismos dos objetos acaban por colocarse dentro de la primera caja; por tanto, el factor $N(N-1)$ se debe dividir entre dos. Para el caso en que se tienen tres objetos dentro de la primera caja, existen N formas de escoger el primero, $N-1$ formas de escoger el segundo y $N-2$ maneras de escoger el



tercero, en tanto que hay 3! formas de permutar entre sí los objetos enumerados α, β , y γ como si se les hubiera seleccionado en primero, segundo y tercer lugares, por lo que $Q(3, N_2) = N(N-2)/3!$. Por supuesto, se puede confirmar con este procedimiento, recordando (5.3-1), se puede establecer que

$$Q(N_1, N_2) = \frac{N!}{N(N-1)(N-2) \dots (N-N_1+1)} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} = \frac{N!}{N_1!N_2!} \quad (5.3-2)$$

Supóngase ahora que el segundo recipiente se divide en dos subcompartimientos que contienen v_1 y v_2 objetos en donde, por supuesto,

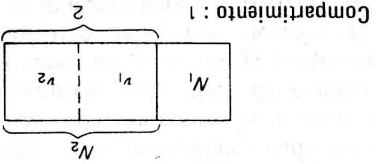
$$(5.3-3) \quad v_1 + v_2 = N_2 = N - N_1,$$

como se ilustra en la figura 5.3. El número de formas independientes que logra la distribución (v_1, v_2) entre los subcompartimientos de la segunda caja es, de acuerdo con (5.3-3),

$$(5.3-4) \quad Q(v_1, v_2) = \frac{v_1!v_2!}{N_2!}$$

Sin embargo, ahora se podría considerar que el sistema tiene tres recipientes distintos y que el número total de maneras de acomodar los objetos, requerido para que haya N_1 en el primer recipiente, v_1 en el segundo y v_2 en el tercero [que se denominará $Q(N_1, v_1, v_2)$], será sencillamente el producto de $Q(N_1, N_2)$ y $Q(v_1, v_2)$, ya que para cada arreglo (N_1, N_2) , habrá $Q(v_1, v_2)$ maneras de acomodar las par-

Figura 5.3. Subdivisión del segundo recipiente en dos subcompartimientos; de hecho, se puede considerar que el sistema así obtenido se ha dividido en tres recipientes diferentes.



tículas entre los subcompartimientos y existen $Q(N_1, N_2)$ maneras básicas de llegar a una distribución (N_1, N_2) para los dos recipientes originales. De donde, se encontrará que

$$(5.3-5) \quad Q(N_1, v_1, v_2) = Q(N_1, N_2) Q(v_1, v_2) = \frac{N!}{N_1!N_2!} \frac{v_1!v_2!}{N_2!} = \frac{N!}{N_1!v_1!v_2!}.$$

A continuación, el trabajo se limita a marcar de nuevo los tres recipientes como las cajas 1, 2 y 3, y denominar a los objetos dentro de cada una N_1, N_2 y N_3 en lugar de N_1, v_1 y v_2 , en cuyo caso (5.3-5) se puede expresar como sigue

$$(5.3-6) \quad Q(N_1, N_2, N_3) = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!}.$$

una vez más, se puede imaginar que el tercer compartimiento se subdivide como antes y, utilizando el mismo procedimiento se obtiene una expresión para el número de acomodos requeridos a fin de distribuir N objetos entre cuatro cajas en un forma tal que se obtenga una distribución (N_1, N_2, N_3, N_4) . Mediante la aplicación repetida de este procedimiento el resultado se puede extender indefinidamente por inducción hasta abarcar el caso en que se tengan n cajas. De acuerdo con (5.3-3) y (5.3-6), es evidente que se encontrará

$$(5.3-7) \quad Q(N_1, N_2, N_3, \dots, N_n) = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_n!} = \frac{N!}{n! \prod_{i=1}^n N_i!},$$

en donde el símbolo $\prod$ indica un producto ampliado, en la misma forma en que el bien conocido $\sum$ expresa una suma.

La probabilidad real relacionada con una distribución dada de N objetos entre n cajas, es el número de diferentes maneras de acomodar objetos en $Q(N_1, \dots, N_n)$ cajas, requerido para obtener esta distribución particular, dividido entre el número total de maneras de acomodar N objetos en n cajas *sin tener en cuenta la distribución resultante de objetos entre las cajas*. Como se puede demostrar con facilidad, este último factor es n^N . La probabilidad relacionada con una distribución dada es, entonces, $Q(N_1, \dots, N_n)/n^N$. Sin embargo, se encontrará que es más conveniente manejar sólo las cantidades $Q(N_1, \dots, N_n)$, que son *proporciones* a las probabilidades reales, ya que sólo se tiene el interés de determinar los valores de $N_1, \dots, N_n$ que le dan un máximo a la probabilidad y, si $Q(N_1, \dots, N_n)$, es un máximo, también lo es la probabilidad asociada.

Ahora se identificará el *íesimo* recipiente con el *íesimo* nivel energético del sistema, y el número de objetos N_i de dicho recipiente con la cantidad de partículas pertenecientes a ese nivel. Sin embargo, se debe permitir un margen por si los niveles energéticos degeneran y se supondrá que hay g_i estados cuánticos independientes asociados con el *íesimo* nivel energético, cada uno de los cuales tiene la misma probabilidad *a priori* de estar ocupado, de acuerdo con el postulado fundamental de la sección 5.1. Entonces, cada nivel de energía se debe considerar no como un solo recipiente, sino como un *grupo* de g_i recipientes, según se ilustra en la figura 5.4. Para un nivel energético dado, por ejemplo, el *íesimo* que contiene N_i partículas y g_i estados cuánticos independientes, existen $g_i^{N_i}$ formas de acomodar las partículas en los estados o recipientes pertenecientes a tal nivel, porque existen g_i opciones independientes respecto al lugar en que se puede colocar la primera partícula y para cada una de éstas, hay g_i selecciones del sitio donde se puede colocar la segunda, y

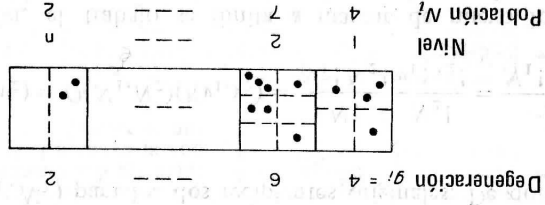


Figura 5.4. La subdivisión de los niveles energéticos en diferentes estados cuánticos de acuerdo con su degeneración. Dichos estados desempeñan el mismo papel que los recipientes del desarrollo estadístico, y cada uno tiene el mismo peso estadístico.

así sucesivamente hasta N_i factores. Cada uno de estos arreglos constituye una forma estadísticamente independiente de distribuir partículas entre los estados cuánticos del sistema, ya que estos estados cuánticos son de igual probabilidad, y no así los niveles energéticos. Si el primer nivel de energía ϵ_1 fuera el *único* nivel degenerado, se tendrían $g_1^{N_1}$ maneras independientes de establecer una distribución específica de partículas entre los niveles energéticos, como se indica en (5.3-7), ya que existen muchas maneras de permutar las partículas entre los distintos estados degenerados pertenecientes al primer nivel, y por cada uno de éstos queda todavía el mismo número de maneras de asignar las partículas a los otros niveles del sistema, de tal modo que se obtenga la distribución $(N_1, N_2, \dots, N_n)$. Si además el segundo nivel estuviera degenerado, se tendrían $g_2^{N_2}$ posibilidades por cada una que se existió antes, siendo ahora el número total de formas independientes en que se logra una distribución dada de las partículas entre los niveles, $g_1^{N_1} g_2^{N_2}$ veces la que se establece en (5.3-7). Es obvio que cuando se incluye la degeneración de todos los niveles, el resultado (5.3-7) se deberá multiplicar por $g_1^{N_1} g_2^{N_2} g_3^{N_3} \dots g_n^{N_n}$, lo cual da

$$(5.3-8) \quad Q(N_1, N_2, \dots, N_n) = \frac{N!}{n! \prod_{i=1}^n g_i^{N_i}} \prod_{i=1}^n g_i^{N_i}$$

cuando se incluye la degeneración. Ahora se supondrá que la distribución real $(N_1, N_2, \dots, N_n)$ de partículas entre los estados energéticos que se observa en equilibrio, es esencialmente la que se suele obtener en el número *máximo* de formas estadísticamente independientes, en otras palabras, la distribución para la que la cantidad Q de (5.3-8) es un máximo. Entonces, Q debe maximizarse con respecto a los parámetros $N_1, N_2, \dots, N_n$, teniendo en cuenta las restricciones

$$(5.3-9) \quad \sum_{i=1}^n N_i = N = \text{const.}$$

$$(5.3-10) \quad \sum_{i=1}^n \epsilon_i N_i = U = \text{const.}$$

Esta maximización se logra con mayor facilidad utilizando la técnica matemática denominada método de los *multiplicadores de Lagrange* y se hará un breve parentesis para describir este tema. Supóngase que se da una función $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ de n variables y hay que determinar los valores de $x_1, x_2, \dots, x_n$ que maximizan f , a condición de que alguna otra constante dada $\phi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ permanezca constante. Para un valor máximo (o mínimo) de f , $df = 0$ y si ϕ permanece constante $d\phi = 0$, de tal manera que si f es un máximo o un mínimo en estas condiciones, entonces

$$(5.3-11) \quad df + \alpha d\phi = 0$$

No obstante, (5.3-11) se puede expresar como

$$(5.3-12) \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} + \alpha \frac{\partial \phi}{\partial x_1} \right) dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} + \alpha \frac{\partial \phi}{\partial x_2} \right) dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} + \alpha \frac{\partial \phi}{\partial x_n} \right) dx_n = 0. \quad (5.3-12)$$

seguridad si para cada i

$$\frac{\partial f}{\partial \phi} + \alpha \frac{\partial x_i}{\partial \phi} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (5.3-13)$$

y como además se dio la información inicial de que

$$\phi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \text{const.} \quad (5.3-14)$$

las ecuaciones (5.3-13) y (5.3-14), tomadas juntas, representan un grupo de $n+1$ ecuaciones simultáneas que se pueden resolver para las n cantidades $x_1, x_2, \dots, x_n$ que maximizan (o minimizan) a f [para el multiplicador indeterminado] α que se introduce en (5.3-11).

Si existen dos funciones auxiliares $\phi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ y $\psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ que se deben mantener constantes mientras se maximiza la función f , entonces se introducen dos multiplicadores arbitrarios α y β , y es necesario que

$$df + \alpha d\phi + \beta d\psi = 0, \quad (5.3-15)$$

que lleva, en la misma forma, a un conjunto de $n+2$ ecuaciones

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} + \alpha \frac{\partial \phi}{\partial x_i} + \beta \frac{\partial \psi}{\partial x_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5.3-16)$$

$$\phi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \phi_0 = \text{const.} \quad (5.3-17)$$

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \psi_0 = \text{const.} \quad (5.3-18)$$

para las $n+2$ incógnitas $x_1, x_2, \dots, x_n, \alpha$ y β .

A continuación se procederá a aplicar este método con el fin de encontrar la distribución $N_1, N_2, \dots, N_n$ para la que (5.3-8) es un máximo. Para facilitar las operaciones matemáticas lo que en realidad se maximizará es $\ln Q$ y no Q propiamente dicha; pero puesto que el logaritmo es una función monótona de un solo valor de todas las variables comprendidas, cuando $\ln Q$ es un máximo, también lo es Q . Si se toma el logaritmo de los dos lados de (5.3-8), se tiene que

$$\ln Q(N_1, N_2, \dots, N_n) = \ln N! + \sum_{i=1}^n N_i \ln g_i - \sum_{i=1}^n N_i \ln N_i + \sum_{i=1}^n N_i \ln N_i. \quad (5.3-19)$$

Se supondrá que este sistema es tan grande que para cada nivel N_i se puede aproximar, utilizando la aproximación de Stirling según la cual, para $x \gg 1$,

$$\ln x! \approx x \ln x - x. \quad (5.3-20)$$

Cuando se usa esta aproximación, (5.3-19) se convierte en

$$\ln Q = \ln N! + \sum_{i=1}^n N_i \ln g_i - \sum_{i=1}^n N_i \ln N_i + \sum_{i=1}^n N_i \ln N_i. \quad (5.3-21)$$

que se debe maximizar bajo las restricciones

$$\phi(N_1, N_2, \dots, N_n) = \sum_{i=1}^n N_i = N \quad (5.3-22)$$

$$\psi(N_1, N_2, \dots, N_n) = \sum_{i=1}^n \epsilon_i N_i = U. \quad (5.3-23)$$

De acuerdo con (5.3-16), esto requiere que

$$\frac{\partial (\ln Q)}{\partial N_i} + \alpha \frac{\partial \phi}{\partial N_i} + \beta \frac{\partial \psi}{\partial N_i} = \frac{\partial}{\partial N_i} \left[\sum_{i=1}^n N_i \ln g_i - \sum_{i=1}^n N_i \ln N_i + \sum_{i=1}^n N_i \right]$$

$$+ \alpha \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\sum_{i=1}^n N_i \right) + \beta \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\sum_{i=1}^n \epsilon_i N_i \right) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

(5.3-24)

Al desarrollar las derivadas de (5.3-24), se observa que los únicos términos de las sumas cuyas derivadas con respecto a N_i no sean cero son aquellos para los cuales $i = i$; por tanto, (5.3-24) se puede reducir a

$$\ln g_i - \ln N_i + \alpha + \beta \epsilon_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (5.3-25)$$

Resolviendo para $\ln(N/g_i)$ y desarrollando los exponenciales, esta expresión se puede escribir en la forma

$$\frac{N_i}{g_i} = e^{\alpha + \beta \epsilon_i} = f(\epsilon_i). \quad (5.3-26)$$

La ecuación (5.3-26) proporciona el número promedio de partículas por estado cuántico del sistema y , por ende, representa por definición la función de distribución de energía $f(\epsilon)$. Esta función de distribución particular de energía, que se obtuvo como (5.3-26) de acuerdo con la suposición clásica de partículas idéntificables y sin utilizar el principio de exclusión de Pauli, se conoce como función de distribución de Maxwell-Boltzmann.

Conviene explicar la forma en que las dos constantes α y β se relacionan con las propiedades físicas del sistema. En primer lugar, a la constante β se le asignará el valor

$$\beta = -1/kT, \quad (5.3-27)$$

en donde T es la temperatura absoluta del sistema y k es una constante denominada constante de Boltzmann, y se considerará que esta ecuación junto con (5.3-26) definen lo que se entiende por temperatura. A su debido tiempo se verá que esta definición conduce a todas las bien conocidas características de temperatura que se asocian con un gas ideal y , entonces se podrá ver claramente que, antes de definir la temperatura, ya se *podían* identificar las propiedades de un gas ideal a partir de (5.3-26). Después se podría proceder a la identificación de β con el valor dado arriba, basándose en una comparación de los resultados así obtenidos y la ecuación termodinámica ya conocida del estado de un gas ideal (a partir de la cual se define mas comúnmente la temperatura). Se demostrará que el valor de k se puede relacionar con la constante medida del gas ideal R y el número de Avogadro.

Si se utiliza el valor de β dado en (5.3-27), la expresión (5.3-26) ahora se puede escribir como

$$(5.3-28) \quad N_j = g_j e^{\alpha} e^{-\epsilon_j/kT}.$$

Luego, el valor de la constante α se puede expresar de acuerdo con el número total de partículas N ya que, de acuerdo con (5.3-9) y (5.3-28),

$$(5.3-29) \quad N = \sum_j N_j = e^{\alpha} \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT},$$

por lo cual

$$(5.3-30) \quad e^{\alpha} = \frac{\sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT}}{N},$$

$$(5.3-31) \quad N_j = g_j e^{\alpha} e^{-\epsilon_j/kT} = \frac{\sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT}}{N g_j e^{-\epsilon_j/kT}} N g_j e^{-\epsilon_j/kT}.$$

Si los niveles energéticos del sistema están muy próximos unos de otros, como sucede con los niveles del gas de partículas libres que se vio en la sección anterior, la cantidad g_j de (5.3-28) se puede considerar como $g(\epsilon)d\epsilon$ y la cantidad N_j de la ecuación se considerará como $N(\epsilon)d\epsilon$, de acuerdo con lo expuesto en relación con la ecuación (5.2-1). El número de partículas dentro de un rango energético $d\epsilon$ alrededor de ϵ dentro de este límite, estará dado, de acuerdo con (5.3-28), por

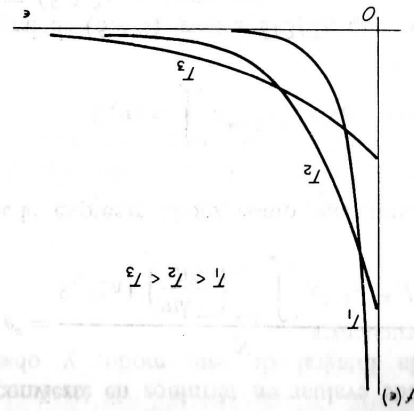
$$(5.3-32) \quad N(\epsilon) d\epsilon = e^{\alpha} e^{-\epsilon/kT} g(\epsilon) d\epsilon = f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon.$$

Para un gas ideal de partículas libres, el factor de densidad de estados $g(\epsilon)$ está dado por (5.2-22). Obsérvese que la forma de (5.3-32) es la misma que la de (5.2-1), siendo $f(\epsilon) = e^{\alpha} e^{-\epsilon/kT}$. Una vez más, como se vio en relación con (3.3-31), se puede evaluar la constante α teniendo en cuenta la condición de que el número total de partículas dentro del sistema será una constante N , por lo cual

$$(5.3-33) \quad N = \int N(\epsilon) d\epsilon = e^{\alpha} \int g(\epsilon) e^{-\epsilon/kT} d\epsilon,$$

$$(5.3-34) \quad e^{\alpha} = \frac{\int g(\epsilon) e^{-\epsilon/kT} d\epsilon}{N},$$

en donde las integrales se toman sobre todas las energías disponibles para las partículas del sistema. Se debe observar que la cantidad $\bar{Q}$ de (5.3-8) está íntimamente relacionada con la entropía termodinámica del sistema. En equilibrio, el estado del sistema es tal que $\bar{Q}$, el número de formas estadísticamente independientes de distribuir las par-



ura 5.5. Representación esquemática de la función de distribución de energía de Maxwell-Boltzmann para tres temperaturas distintas.

ulas entre los estados cuánticos, es un máximo como lo es la entropía del sistema. Por ahora no se entrará en detalles; pero se puede demostrar¹ que la relación existente entre estas dos cantidades es

$$(5.3-35) \quad S = k \ln Q,$$

donde S es la entropía.

LA ESTADISTICA DE MAXWELL-BOLTZMANN PARA UN GAS IDEAL

A continuación se analizarán las propiedades de un gas ideal de partículas es del tipo que se estudió en la sección 4.2. Para este sistema, el factor de densidad de estado $g(\epsilon)$ de está dado por (5.2-22), debido a lo cual, de acuerdo con

$$(5.4-1) \quad e^{\alpha} = \frac{8\sqrt{2\pi} V m^{3/2}}{N} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon}{h^3}.$$

La integración se toma entre los límites cero e infinito, ya que la energía de partículas es totalmente cinética y, por ende, positiva. La integral de (5.4-1) se de expresar en una forma más sencilla mediante la sustitución

$$(5.4-2) \quad x = \epsilon/kT,$$

1 J. E. Mayer y M. Göppert-Mayer, *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, Nueva York 0), capítulo 4.

por lo cual, (5.4-1) se convierte en

$$\epsilon^x = \frac{8\sqrt{2\pi V} \left(\frac{mkT}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx}{N} \quad (5.4-3)$$

La integral se puede expresar ahora como una función Γ , ya que $\Gamma(n)$ se define como

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty x^{n-1} e^{-x} dx, \quad (5.4-4)$$

siendo entonces la integral de (5.4-3) igual a $\Gamma(3/2)$, que, a su vez, es igual a $\sqrt{\pi/2}$. Si se inserta este valor en (5.4-3), se tiene que

$$\epsilon^x = \frac{N}{h^2} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (5.4-5)$$

que permite escribir la función de la distribución de Maxwell-Boltzmann para un gas ideal como

$$f(\epsilon) = \epsilon^x e^{-\epsilon/kT} = \frac{N}{h^2} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\epsilon/kT}. \quad (5.4-6)$$

Nótese que el valor de ϵ^x dado por (5.4-5), es dependiente de la temperatura. También conviene destacar que este valor de ϵ^x pertenece sólo a la función de densidad de estados de partículas libres (5.2-22) y que para sistemas que tienen otras funciones de densidad de estado relacionadas con ellas, el valor de ϵ^x será diferente del que se da en (5.4-5). En la figura 5.5 se muestra una gráfica de la distribución de Boltzmann (5.4-6) para varias temperaturas. De acuerdo con (5.4-6) y (5.2-22), es obvio que la distribución real de la densidad de partículas con respecto a la energía está dada por

$$N(\epsilon) d\epsilon = f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\pi N}{h^2} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon. \quad (5.4-7)$$

La energía interna total y el calor específico del gas se puede obtener fácilmente a partir de estos resultados. Puesto que la energía de las partículas en el rango $d\epsilon$ alrededor de ϵ es $\epsilon N(\epsilon) d\epsilon$, la energía interna total del gas es

$$U = \int_0^\infty \epsilon N(\epsilon) d\epsilon, \quad (5.4-8)$$

o bien, utilizando (5.4-7),

$$U = \frac{2\pi N}{h^2} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{3/2} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon. \quad (5.4-9)$$

2 Véase, por ejemplo, I. S. y E. S. Sokolnikoff, *Higher Mathematics for Engineers and Physicists*, McGraw-Hill Book Co., Inc., Nueva York (1941), páginas. 273-276.

Esta integral se puede evaluar en términos de las funciones Γ , substituyendo (5.4-2). Al desarrollar la integral de este modo, y observando que $\Gamma(5/2) = (3/2)\Gamma(3/2) = 3\sqrt{\pi/4}$, se encuentra

$$U = \frac{3}{2} NkT, \quad (5.4-10)$$

por lo cual, la energía interna promedio por partícula, U/N , es $3/2 kT$ que es un resultado importante y muy conocido. La capacidad calorífica del gas a volumen constante es la razón de aumento de la energía interna con respecto a la temperatura, por lo cual, de acuerdo con (5.4-10),

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} Nk, \quad (5.4-11)$$

independiente de la temperatura. El calor específico c_v es simplemente la capacidad calorífica por unidad de volumen.

El objetivo final es derivar la ecuación de estado para un gas de Boltzmann ideal a partir de las propiedades dinámicas de la partícula y la función de distribución. No obstante, antes de llegar a esto, es necesario convertir las distribuciones de energía (5.4-6) y (5.4-7), en distribuciones de velocidad apropiadas e investigar brevemente cómo se pueden usar estas funciones de distribución de velocidad. En la tabla 5.1 se proporciona el valor de algunas integrales definidas que se utilizan muy a menudo cuando se trabaja con las distribuciones de velocidad de Boltzmann.

En un gas de partículas libres que no poseen ningún grado interno de libertad, toda la energía se basa en la energía cinética de las partículas. Esto se puede relacionar con la velocidad mediante la expresión

$$\epsilon = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (5.4-12)$$

de donde

$$d\epsilon = m v dv, \quad (5.4-13)$$

y la distribución de energía (5.4-7), se puede escribir directamente como una distribución de velocidad de la forma

$$N(v) dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv. \quad (5.4-14)$$

Esta función expresa el número de partículas el sistema cuyas velocidades quedan dentro de un rango dv alrededor de v , o el número de partículas que quedan dentro de una capa esférica cuyo espesor es dv y el radio es v , dentro del espacio de velocidad.

Suponga que ahora se desea conocer cuántas partículas del sistema tienen velocidades tales que la componente x de la velocidad se encuentre dentro de un rango dv_x alrededor de v_x , la componente y está en el rango dv_y alrededor de v_y y la componente z está dentro de un rango derivada de v_z alrededor de v_z , o sea el número de partículas que quedan dentro de un elemento rectangular de volumen $(dv_x dv_y dv_z)$ en el espacio de velocidad centrado alrededor del valor (v_x, v_y, v_z) . Este

TABLA 5.1.

$\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$	$= \frac{\pi c}{4}$
$\int_0^\infty x e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha} = \frac{m}{kT}$	$= \frac{8}{\pi^2 c^2}$
$\int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{4\alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{m}{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2}$	$= \frac{32}{\pi^2 c^3}$
$\int_0^\infty x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{2kT} \right)^2$	$= \frac{32}{\pi^2 c^4}$
$\int_0^\infty x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{8\alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{m}{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{5/2}$	$= \frac{256}{3\pi^3 c^5}$
$\int_0^\infty x^5 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{\alpha^3} = \left(\frac{m}{2kT} \right)^3$	$= \frac{64}{\pi^3 c^6}$
$\int_0^\infty x^6 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{15}{16\alpha^3} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{15}{16} \sqrt{\frac{m}{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{7/2}$	$= \frac{211}{15\pi^4 c^7}$
$\int_0^\infty x^7 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{\alpha^4} = 3 \left(\frac{m}{2kT} \right)^4$	$= \frac{256}{3\pi^4 c^8}$
$\int_0^\infty x^8 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{105}{32\alpha^4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{105}{32} \sqrt{\frac{m}{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{9/2}$	$= \frac{214}{105\pi^5 c^9}$

* La segunda columna de la tabla da el valor de la integral definida que aparece en la primera columna. La tercera columna indica el valor de la integral definida cuando α se hace igual a $m/2kT$, como casi siempre sucede cuando se trabaja con distribuciones de velocidad de Boltzmann. La cuarta columna expresa el resultado que aparece en la tercera columna como un múltiplo de la velocidad térmica media $\bar{c}$, en donde

$$\bar{c} = \sqrt{8kT/\pi m}.$$

número se denominará $N(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$. Ahora se procederá con más cuidado, principiando con (5.4-6) que, de acuerdo con (5.4-12), se puede escribir como

$$f(v_x, v_y, v_z) = \frac{N}{h^3} \left(\frac{2\pi m kT}{\pi} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} \quad (5.4-15)$$

Entonces, como lo requiere (5.2-1),

$$N(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = f(v_x, v_y, v_z) g(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z. \quad (5.4-16)$$

en donde $g(v_x, v_y, v_z)$ es el número de estados cuánticos dentro del elemento de espacio de velocidad $dv_x dv_y dv_z$. De acuerdo con (5.2-17) el número de

estados dentro de un elemento de volumen $dp_x dp_y dp_z$ del espacio de cantidad de movimiento es $(2V/h^3) (dp_x dp_y dp_z)$, por lo cual,

$$\frac{2V}{h^3} dp_x dp_y dp_z = \frac{h^3}{2m^3 V} dp_x dp_y dp_z = g(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z. \quad (5.4-17)$$

Puesto que la densidad de estados en el espacio de cantidad de movimiento, es constante, también lo es la densidad de estados en el espacio de velocidad. Si se substituyen (5.4-15) y (5.4-17) en (5.4-16) y simplifica el resultado, se obtiene

$$N(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z. \quad (5.4-18)$$

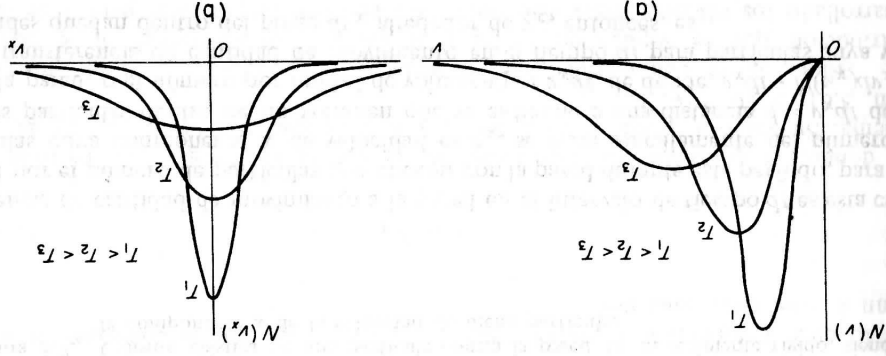
Una tercera función de distribución de velocidad $N(v_x) dv_x$, que representa el número de partículas cuya componente x de velocidad queda dentro del rango dv_x alrededor de v_x , sean cuales fueren los valores de las componentes y -y z -de velocidad para dichas partículas, está íntimamente relacionada con la función de distribución (5.4-18). La función de distribución $N(v_x) dv_x$ se puede calcular a partir de (5.4-18) integrando sobre todos los valores posibles de v_y y v_z , siendo el resultado

$$N(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} [N(v_x, v_y, v_z) dv_y dv_z] dv_x = N \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x. \quad (5.4-19)$$

Los valores de las integrales definidas requeridas al integrar (5.4-18), se tomaron de la tabla 5.1. En la figura 5.6 se ilustra una gráfica de la distribución $N(v)$ y $N(v_x)$ como funciones de la coordenada de velocidad apropiada.

Si se conocen estas tres funciones de distribución de velocidad, es muy fácil evaluar los promedios sobre las distribuciones de velocidad. Por ejemplo, la velocidad

Figura 5.6. (a) Representación esquemática de la distribución de Maxwell-Boltzmann de las velocidades de partículas, $N(v)$ a tres temperaturas distintas. (b) La distribución correspondiente de las componentes x de la velocidad, $N(v_x)$.



térmica promedio $\bar{c}$ para una partícula en una distribución de Boltzmann, se obtiene a partir de (5.4-14) escribiendo

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^\infty v N(v) dv}{\int_0^\infty N(v) dv} = \frac{1}{N} \cdot 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/2kT} dv$$

(5.4-20)

$$= \sqrt{8kT/\pi m},$$

en donde la integral se evaluó con la ayuda de la tabla 5.1.

Ahora ya se puede pasar al estudio de la ecuación de estado de un gas ideal. Supóngase que las partículas chocan contra una área unitaria de la pared de un recipiente lleno con dicho gas, como se ilustra en la figura 5.7. Si la pared es un plano orientado en sentido normal al eje x , las componentes de la cantidad de movimiento p_x y p_z de las partículas que chocan contra la pared, se conservan, si las colisiones de las partículas con las paredes son elásticas, lo cual se supondrá, es el caso de que se trata. En cada colisión, la componente de velocidad v_x dirigida hacia la pared, cambia a $-v_x$, alejándose de la pared. La transferencia de cantidad de movimiento de la partícula a la pared, por colisión, es entonces $2mv_x$. La trans-

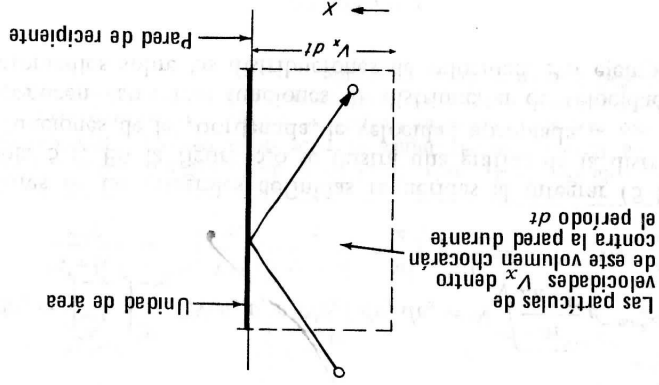


Figura 5.7. Colisión elástica de una partícula contra la pared de un recipiente rígido, siendo v_x la componente x de la velocidad de dicha partícula.

$$(p dv_x)_{v_x} = 2mv_x v_x \cdot N(v_x) dv_x$$

ferencia de cantidad de movimiento a la pared en el intervalo de tiempo dt es esta cantidad por el número de partículas que chocan con la pared durante este período; para partículas cuya componente x de velocidad es v_x , se trata sencillamente del número de tales partículas dentro de un volumen que se extiende a una distancia $d = v_x dt$ detrás de la pared, o el número por unidad de volumen por $v_x dt$, de donde, $v_x dt \cdot N(v_x) dv_x/V$. La transferencia de cantidad de movimiento en el tiempo dt para partículas cuya velocidad es v_x , entonces, es

$$(5.4-21) \quad \left(\frac{dp_x}{dt} \right)_{v_x} = \frac{V}{2m} v_x^2 N(v_x) dv_x,$$

o bien, La razón total de transferencia de cantidad de movimiento a las paredes, mediante las colisiones en que intervienen partículas con todos los valores posibles de v_x , se puede obtener integrando sobre v_x , lo cual da, con ayuda de (5.4-19) y la tabla 5.1,

$$(5.4-22) \quad \frac{dp_x}{dt} = \frac{2m}{N} \int_0^\infty v_x^2 e^{-mv_x^2/2kT} dv_x = \frac{V}{NkT}.$$

Sin embargo, de acuerdo con la ley de Newton, el cambio en el tiempo de la cantidad de movimiento por una unidad de área de la pared del recipiente es igual a la fuerza ejercida sobre una unidad de área de la pared que, por definición, es la presión P . En consecuencia, la ecuación (5.4-22) se reduce a

$$(5.4-23) \quad PV = NkT,$$

que es la ecuación de estado para un gas de Boltzmann de partículas independientes. La ecuación anterior tiene la misma forma que la ley del gas ideal ya conocida, aunque ésta se suele escribir

$$(5.4-24) \quad PV = nRT,$$

en donde n es el número de moles de gas en el sistema y R es una "constante molar de gas" determinada en forma experimental, que es la misma para todos los gases "ideales". Si el sistema tiene n moles de gas, el número de partículas estará dado por $N = nN_A$, en donde N_A es el número de Avogadro igual a 6.026×10^{23} moléculas por mol. En estas condiciones, (5.3-23) toma la forma

$$(5.4-25) \quad PV = nN_A kT,$$

por lo cual, comparando (5.4-24) con (5.4-25), es obvio que la constante de Boltzmann k debe estar dada por

$$(5.4-26) \quad k = R/N_A.$$

de donde, la constante de Boltzmann es la constante de gas por partícula del sistema. Su valor se puede derivar de N_A y R y es igual a 1.380×10^{-16} ergs/°K, o bien, 8.615×10^{-5} eV/°K. Ahora se ve con claridad que el valor de la constante β en la función de distribución que se supuso en (5.3-27), se escogió correctamente. Si se hubieran desarrollado los cálculos hasta este punto sin suponer ningún valor para β , se habría llegado a la ecuación (5.4-23).

$$(5.4-27) \quad PV = -N/\beta,$$

experimentalmente, habría sido obligatorio escoger

$$-N/\beta = nRT = \frac{N}{R T},$$

o bien,

$$\beta = -\frac{N_A}{R T} = -1/kT.$$

(5.4-28)

5. ESTADISTICA DE FERMÍ-DIRAC

En el desarrollo de la función de distribución de Maxwell-Boltzmann, se consideró que las partículas pueden distinguirse; pero en la práctica es imposible distinguir un electrón de cualquier otra partícula elemental. Es más, se admitió que un número cualquiera de partículas ocupara el mismo estado cuántico del sistema, a pesar de que muchas de ellas, sobre todo los electrones, obedecen al principio de exclusión de Pauli, que no permite que un estado cuántico acepte a más de una partícula. Si estas condiciones adicionales se imponen al sistema, los cálculos de la sección 5.4 se deben modificar, dando como resultado otra función de distribución que se conoce como función de distribución de Fermi-Dirac. Esta distribución tiene una importancia enorme, ya que describe la conducta estadística de los electrones libres en los metales y los semiconductores; además, muchas propiedades eléctricas y térmicas de los sólidos que no se pueden comprender en absoluto a la luz de lo establecido con las estadísticas clásicas, se deducen como una consecuencia directa de la estadística de Fermi-Dirac.

Si las partículas del sistema no se pueden distinguir, tampoco se pueden identificar numéricamente, como se supuso cuando se analizaron las diversas posibilidades ilustradas en la figura 5.2. En realidad, todas las diferentes distribuciones presentadas en cada hilera de la figura 5.2 que dan $Q(N_1, N_2)$ para cualquier valor particular de N_1 , serían iguales si se eliminaran los números que identifican las partículas, en cuyo caso el factor (5.3-7) se reduce a la unidad. Sin embargo, en el íesimo nivel energético se pueden permutar las N_i partículas entre los g_i estados cuánticos pertenecientes a ese nivel, y se puede hacerlo de muchas maneras cada una de las cuales constituye una forma estadísticamente independiente de lograr un arreglo en el que N_i partículas estén en el íesimo nivel energético del sistema, como se ilustra en la figura 5.8. El producto de los números posibles de permutaciones de partículas entre los estados cuánticos sobre todos los niveles energéticos del sistema, da entonces el número de formas independientes de efectuar una distribución dada de partículas entre los niveles de energía.

Degeneración del íesimo nivel de energía g_i	
Estado Núm.	1 2 3 4 5 6 7
	• • • • • • •
	•

Figura 5.8. Una posible distribución de partículas entre los estados cuánticos del íesimo nivel de energía de un sistema en el que se aplica el principio de exclusión de Pauli.

En el caso de Fermi-Dirac, en el que se supone que se aplica el principio de exclusión de Pauli, se permite que haya, como máximo, una partícula por estado cuántico. En relación con la figura 5.8, que describe el íesimo nivel de energía del sistema, existen g_i formas de seleccionar el punto en el que se debe insertar la primera partícula, $g_i - 1$ formas de escoger en donde se inserta la segunda, ya que la segunda no puede ocupar el mismo estado cuántico que la primera, $g_i - 2$ formas de escoger en donde insertar la tercera, y así sucesivamente. El número total de maneras de acomodar N_i partículas en el íesimo nivel obtenido sobre esta base, es

$$g_i(g_i - 1)(g_i - 2) \cdots (g_i - N_i + 1) = \frac{g_i!}{(g_i - N_i)!} \quad (5.5-1)$$

No obstante, las partículas no se pueden distinguir entre sí y por tanto, en un arreglo dado de partículas las $N_i!$ formas de permutarlas unas con otras y entre estados, no se consideraran como permutaciones diferentes. El número real de formas independientes de lograr una distribución de N_i partículas en el íesimo nivel, se obtiene dividiendo (5.5-1) entre $N_i!$, lo cual da

$$\frac{N_i!(g_i - N_i)!}{g_i!} \quad (5.5-2)$$

El número total de formas independientes de lograr una distribución de $(N_1, N_2, \dots, N_n)$ partículas indistinguibles entre n niveles energéticos, en donde no se tiene más de una por estado cuántico, es sólo el producto de los factores individuales de la forma (5.5-2) sobre todos los niveles, es decir,

$$Q_f(N_1, N_2, \dots, N_n) = \prod_{i=1}^n \frac{N_i!(g_i - N_i)!}{g_i!} \quad (5.5-3)$$

Ahora se procederá a maximizar el logaritmo de esta cantidad con respecto a las variables $N_1, N_2, \dots, N_n$ por el método de los multiplicadores lagrangeanos utilizados en la sección 5.3. De acuerdo con (5.5-3), se tiene que

$$\ln Q_f = \sum_{i=1}^n \ln g_i! - \sum_{i=1}^n \ln N_i! - \sum_{i=1}^n \ln(g_i - N_i)! \quad (5.5-4)$$

que, utilizando la aproximación de Stirling (5.3-20) se puede describir

$$\ln Q_f = \sum_{i=1}^n [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln(g_i - N_i)] \quad (5.5-5)$$

Nuevamente, se requiere que el número total de partículas del sistema y su energía total se mantengan constantes, lo que significa que las ecuaciones (5.3-22) y (5.3-23) deben aplicarse también en este caso, de donde, se puede escribir, al igual que antes

$$\frac{\partial(\ln Q_f)}{\partial N_i} + \alpha \frac{\partial N_i}{\partial \phi} + \beta \frac{\partial N_i}{\partial \psi} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5.5-6)$$

y (5.3-23) en esta ecuación, se obtiene

$$-\frac{\partial}{\partial N_f} \left[\sum_i N_i \ln N_i + \sum_i (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i) \right] + \alpha \frac{\partial}{\partial N_f} \left(\sum_i N_i \right) + \beta \frac{\partial}{\partial N_f} \left(\sum_i \epsilon_i N_i \right) = 0. \quad (5.5-7)$$

Al desarrollar las derivadas de la sección 5.3, se encontró que

$$\ln(g_f - N_f) - \ln N_f = -\alpha - \beta \epsilon_f, \quad (5.5-8)$$

o bien, reacomodando, haciendo las exponenciales, y resolviendo para $N_f/g_f = f(\epsilon_f)$,

$$f(\epsilon_f) = N_f/g_f = \frac{1}{1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_f}}. \quad (5.5-9)$$

Esta es la función de distribución de Fermi-Dirac. Al igual que en la sección 5.4, se considerará que el valor de β es

$$\beta = -1/kT, \quad (5.5-10)$$

y más adelante se explicará el porqué de este paso. Lo más aceptado es expresar α como

$$\alpha = \epsilon_f/kT, \quad (5.5-11)$$

en donde ϵ_f es un parámetro con las dimensiones de la energía que se denomina energía de Fermi o bien, nivel de Fermi del sistema. Por tanto, la ecuación (5.5-9) se convierte en

$$N_f = \frac{g_f}{1 + e^{(\epsilon_f - \epsilon_f)/kT}}, \quad (5.5-12)$$

o bien, si se supone que los niveles se juntan formando un continuo, de modo que $g_f(\epsilon_f) \rightarrow g(\epsilon) d\epsilon$, entonces,

$$N(\epsilon) d\epsilon = g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \frac{g(\epsilon) d\epsilon}{1 + e^{(\epsilon - \epsilon_f)/kT}}. \quad (5.5-13)$$

Para un gas de partículas independientes tales como electrones libres, $g(\epsilon) d\epsilon$ se representa mediante (5.2-22), al igual que un gas de Maxwell-Boltzmann.

La energía de Fermi ϵ_f es, en general, una función de la temperatura cuya forma y dependencia de temperatura depende primordialmente de la densidad de la función de estados del sistema, al igual que en el caso del parámetro correspondiente e^{α} de la distribución Maxwell-Boltzmann. Su valor se determina mediante la condición (5.3-22) o bien si se trata de un continuo de niveles, por medio de

$$N = \text{const.} = \int g(\epsilon) d\epsilon \frac{1 + e^{(\epsilon - \epsilon_f)/kT}}{1 + e^{(\epsilon - \epsilon_f)/kT}} = \int g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon. \quad (5.5-14)$$

La integral se toma sobre todas las energías disponibles para las partículas del sistema. Para un gas de Fermi de partículas independientes, $g(\epsilon)$ está dada por (5.2-22) y ϵ_f se determina mediante

$$N = \frac{8\sqrt{2\pi} V m^{3/2}}{h^3} \int_0^{\epsilon_f} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{1 + e^{(\epsilon - \epsilon_f)/kT}}. \quad (5.5-15)$$

Desgraciadamente, esta integral no se puede evaluar en una forma analítica, de modo que ϵ_f no se pueda determinar como una función simple de la temperatura. Sin embargo, en un gas bidimensional de partículas libres, se puede demostrar, mediante los métodos usados para derivar (5.2-22), la función de densidad de estados es

$$g(\epsilon) d\epsilon = \frac{4\pi m A}{h^2} d\epsilon, \quad (5.5-16)$$

o independiente de la energía (ejercicio 3, capítulo 5). En esta fórmula, A representa el área del "recipiente" bidimensional. Para este sistema, (5.5-14) se convierte en

$$N = \frac{4\pi m A}{h^2} \int_0^{\epsilon_f} \frac{1 + e^{(\epsilon - \epsilon_f)/kT}}{d\epsilon} d\epsilon. \quad (5.5-17)$$

que se puede evaluar en forma cerrada, haciendo que uno resuelva para ϵ_f y se obtiene

$$\epsilon_f(T) = kT \ln(e^{\epsilon_f(0)/kT} - 1), \quad (5.5-18)$$

en donde

$$\epsilon_f(0) = \frac{N h^2}{4\pi m A} \quad (5.5-19)$$

es el valor que $\epsilon_f(T)$ toma conforme T tiende a cero, como está dado por (5.5-18). Los detalles del cálculo de este resultado son muy instructivos y quedan asignados como ejercicio para el lector. La variación de la energía de Fermi del gas bidimensional de partículas independientes se ilustra en la figura 5.9. Se notará en este caso, que la energía de Fermi es una función monotonía decreciente de la temperatura. La energía de Fermi para el gas de Fermi tridimensional, con la función de densidad de estados (5.2-22), presentará el mismo comportamiento general, excepto que en este caso, la variación de la energía de Fermi con respecto a la temperatura es lineal cuando los valores de ésta se mantienen razonablemente bajos, en tanto que para el ejemplo bidimensional, la variación es mucho más compleja a temperaturas bajas. Para muchos sistemas, incluyendo estos dos, la variación del nivel de Fermi con respecto a la temperatura es pequeña sobre el rango de temperaturas físicamente posibles; en la figura 5.9, la temperatura a la que $\epsilon_f = 0$ sería del orden de 7500°K para un gas de electrones con la densidad de electrones libres correspondiente a la del cobre metálico. Por esta razón, en muchas aplicaciones la dependencia de temperatura de la energía de Fermi se puede desear o aproximar mediante una función lineal u otra apropiada de la temperatura.

La función de distribución de Fermi propiamente dicha,

$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon - \epsilon_f)/kT}}, \quad (5.5-20)$$

distribución pierde su característica de escalón y varía con más lentitud en función de la energía. De acuerdo con (5.5-20), es evidente que el valor de $f(e)$ a $e = e_f$ es sólo $1/2$, es decir,

$$(5.5-22) \quad (e_f) = \frac{1}{2},$$

de donde, un estado cuántico al nivel de Fermi tiene la probabilidad de ocupación de $1/2$.

En la figura 5.11 se muestra la distribución real de la densidad de partículas $N(e)$ como una función de la energía para un gas de Fermi de partículas independientes, dada por (5.5-13) con la función de densidad de estados (5.2-22). Nueva-mente, en $T = 0$, la curva tiene un carácter escalonado; así la porción para la que $(e < e_f)$ es la parábola de densidad de estados (5.2-22) y para la que $(e > e_f)$ es cero. Al aumentar la temperatura, este aspecto escalonado se hace cada vez menos pronunciado, como se ilustra en el dibujo. A temperaturas bajas, cuando la función de distribución de Fermi es escalonada, se dice que la distribución está sumamente degenerada.

A temperaturas bajas, la distribución de Fermi-Dirac se puede representar como una esfera en el espacio de cantidad de movimiento en el que todos o casi todos los estados cuánticos de energía menor que e_f están llenos, en tanto que todos o la mayoría de los estados de energía mayores que e_f están vacíos. De acuerdo con (5.2-14), la ecuación de la superficie de esta "esfera Fermi" debe ser

$$(5.5-23) \quad p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = 2me_f,$$

de donde, el radio es $\sqrt{2me_f}$, como se ilustra en la figura 5.12. A temperaturas muy altas, la superficie de Fermi está definida muy deficientemente debido a la desaparición de los aspectos escalonados de $f(e)$, y el concepto resulta menos útil. Entonces, se llega a la conclusión que la integral (5.5-15) no puede evaluarse en forma exacta y esto no permite encontrar una expresión simple para la energía de Fermi de un gas de Fermi tridimensional a todas las temperaturas; sin embargo el carácter simple (5.5-21) que adopta la función en $T = 0$ permite evaluar e_f de un modo muy sencillo en el cero absoluto. Si se utiliza (5.5-21) para representar $f(e)$ en $T = 0$, se puede volver a escribir (5.5-14) utilizando la función de densidad de estados (5.2-22) como

$$(5.5-24) \quad \frac{N}{N} = \frac{8\sqrt{2\pi m^{3/2}}}{h^3} \int_{e_f(0)}^{\infty} \sqrt{e} de = \frac{16\sqrt{2\pi m^{3/2}} [e_f(0)]^{3/2}}{3h^3}.$$

Figura 5.11. Representación esquemática de la densidad electrónica como función de la energía asociada a un gas tridimensional de electrones libres.

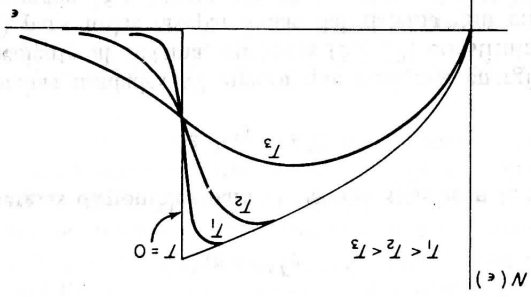
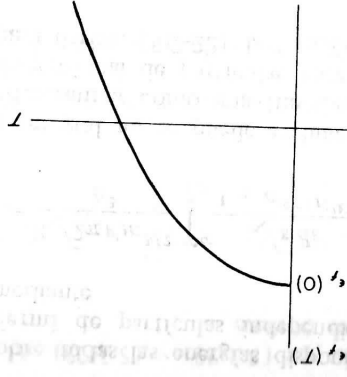


Figura 5.9. Representación esquemática de la variación de la energía de Fermi en función de la temperatura, en un gas bidimensional de electrones libres, de acuerdo con (5.5-18).

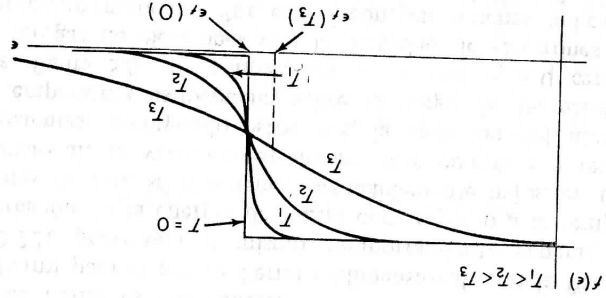


se muestra en la figura 5.10 para varios valores de temperatura. Puesto que sólo una partícula puede ocupar un estado cuántico dado, el valor de $f(e)$ para una distribución de Fermi a una energía particular es justamente igual a la probabilidad de que un estado cuántico de dicha energía esté ocupado. En el cero absoluto, como se puede ver fácilmente en la figura 5.10 y por la ecuación (5.5-20), la función de distribución de Fermi se convierte sencillamente en una función de escalón

$$(5.5-21) \quad f(e) = \begin{cases} 1 & (e < e_f) \\ 0 & (e > e_f) \end{cases}$$

Conforme aumenta la temperatura, los bordes del escalón se redondean y la función de distribución varía rápidamente desde casi la unidad hasta casi cero sobre un rango de energía de algunos múltiplos de kT alrededor del valor $e = e_f$. Al mismo tiempo, el valor de e_f cambia y la variación ilustrada en la figura 5.10 es aproximadamente la que se asocia con el gas electrónico tridimensional, cuya densidad de estados está dada por (5.2-22). A temperaturas muy elevadas, la función de

Figura 5.10. Representación esquemática de la función de distribución de Fermi para cuatro diferentes temperaturas. Obsérvese la variación de la energía de Fermi con la temperatura. La dependencia de la energía de Fermi en relación a la temperatura, tal como se muestra aquí, es típica para un gas tridimensional de electrones libres; pero la variación real en cualquier sistema en particular depende críticamente de la función de densidad de estados (o nivel de degeneraciones) del sistema.



(5.5-18), si T es tan grande que $kT \gg \epsilon_f(0)$, el exponente $\epsilon_f(0)/kT$ será pequeño, de tal manera que el exponencial se puede aproximar mediante $1 + [\epsilon_f(0)/kT]$, dando

$$\epsilon_f(T) = kT \ln \frac{\epsilon_f(0)}{\epsilon_f(T)}$$

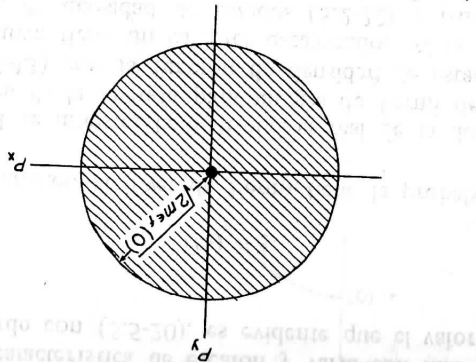
$$= \epsilon_f(0) \left[\frac{kT}{\epsilon_f(0)} \ln \frac{\epsilon_f(0)}{\epsilon_f(T)} \right]$$

$$= -\epsilon_f(0) \left[\frac{kT}{\epsilon_f(0)} \ln \frac{\epsilon_f(0)}{\epsilon_f(T)} \right] \quad (5.5-29)$$

De acuerdo con esto, se advierte que conforme T aumenta, $\epsilon_f(T) \rightarrow -\infty$. Pues to que la energía más baja que puede tener cualquier partícula del sistema es cero, es evidente que la función de distribución será aproximadamente la misma que la de la distribución de Maxwell-Boltzmann a temperaturas muy elevadas. Se puede demostrar que el mismo resultado se aplica al caso tridimensional. Estos resultados también pueden esperarse si se emplea un enfoque físico, ya que a altas temperaturas, las partículas se distribuyen sobre un rango muy amplio de estados energéticos, y el número de partículas en cada rango de energías disponibles es tan pequeño que siempre hay mucho más estados cuánticos disponibles que partículas que puedan ocuparlos. En estas circunstancias, la probabilidad de que dos o más partículas ocupen el mismo estado cuántico siempre se hace sumamente pequeña de modo que no importa mucho si la función de distribución obedece al principio de Pauli (distribución Fermi-Dirac) o no lo obedece (distribución Maxwell-Boltzmann).³ Puesto que la cantidad $\epsilon_f(0)$, que deber ser obligatoriamente mucho menor que kT para que las dos distribuciones coincidan, es proporcional a la densidad de partículas N/V por (5.5-19), la reducción de la distribución de Fermi a una reducción de Maxwell-Boltzmann se desatrollará a temperaturas más bajas en gases menos densos. Por las mismas razones, de acuerdo con (5.5-19), se producirá a temperaturas más bajas en gases en las que la masa de las partículas m sea grande. Debido a ello, las substancias gaseosas ordinarias a temperaturas normales obedecen a la estadística de Maxwell-Boltzmann mejor que a la estadística Fermi-Dirac (o Bose-Einstein). Sin embargo, para un gas denso de partículas muy ligeras, tales como los electrones libres de un metal, la energía de Fermi al cero absoluto es bastante grande y la condición (5.5-28) se puede satisfacer para todas las partículas del sistema sólo a temperaturas tan altas que sean físicamente inalcanzables. Por tanto, cuando se trata de un gas denso de electrones libres, debe utilizarse la estadística de Fermi-Dirac. No obstante, tal que la distribución de Maxwell-Boltzmann casi siempre es una aproximación aceptable de la distribución de Fermi-Dirac o prácticamente igual a ella. Esta situación se examinará más detalladamente en un capítulo posterior.

3 Se podría alegar que aun en este límite la distribución de Fermi-Dirac debe diferir de la de Maxwell-Boltzmann en virtud de que no se pueden identificar las partículas. Sin embargo, se puede demostrar, como se verá en la siguiente sección, que la función de distribución de partículas *no distinguibles*, que no obedecen el principio de exclusión de Pauli (la distribución Bose-Einstein), se aproxima a la función de distribución Maxwell-Boltzmann en este límite. Una forma más exacta de explicar la situación sería afirmar que, en el límite de altas temperaturas, la distribución Fermi-Dirac se acerca a la distribución Bose-Einstein que, a su vez, se acerca a la distribución Maxwell-Boltzmann.

Figura 5.12. La distribución de Fermi al cero absoluto correspondiente a un gas de electrones libres, representada, por medio de una esfera de electrones dentro del espacio de cantidad de movimiento. Esta representación es útil siempre y cuando $T \ll T_F$.



Resolviendo esta ecuación para $\epsilon_f(0)$, se obtiene

$$\epsilon_f(0) = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \quad (5.5-25)$$

De un modo similar, se puede obtener la energía interna de un gas de Fermi al cero absoluto, siendo el resultado

$$U_0 = \frac{\pi^2 h^2}{40m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{5/3} = \frac{5}{3} \frac{1}{N} \epsilon_f(0). \quad (5.5-26)$$

Los detalles de estos cálculos se omiten, pero se proponen como ejercicio para el lector.

Para energías mucho mayores que ϵ_f , $e^{(\epsilon - \epsilon_f)/kT}$ es mucho mayor que la unidad y para tales energías, la función de distribución de Fermi-Dirac (5.5-20) se puede escribir aproximadamente como

$$f(\epsilon) \approx e^{\epsilon_f/kT} e^{-\epsilon/kT}. \quad (5.5-27)$$

Si todas las energías disponibles para el sistema satisfacen la condición

$$\epsilon - \epsilon_f \gg kT, \quad (5.5-28)$$

es decir, si ϵ_f es muchas unidades kT menor que cualquier energía que pueda tener una partícula perteneciente al sistema, entonces (5.5-27) constituirá una buena aproximación de (5.5-20) para todas las partículas del sistema. Sin embargo, la función de distribución aproximada (5.5-27) es, sencillamente, la función de distribución de Maxwell-Boltzmann de (5.4-6) con $\alpha = \epsilon_f/kT$. Entonces, si se conserva la condición (5.5-28) para todas las partículas del sistema, la distribución Fermi-Dirac y la de Maxwell-Boltzmann son casi iguales.

5.6 LA DISTRIBUCION BOSE-EINSTEIN

(5.5-10), no se habría encontrado, por lo general, la correspondencia entre los sistemas Fermi-Dirac y Maxwell-Boltzmann en el límite de las temperaturas altas que, como ya se vio, se puede esperar por razones físicas. Por tanto, se debe llegar a la conclusión de que el valor de β dado por (5.5-10) está físicamente justificado.

En la sección anterior se demostró que la distribución estadística de Fermi-Dirac (5.5-20) es la que caracteriza el comportamiento de un conjunto de partículas no distinguibles que obedecen al principio de exclusión de Pauli (siendo la excepción más conspicua los fotones), es necesario considerar el comportamiento de las partículas no distinguibles, que no obedecen este principio. También en este caso, puesto que las partículas no están numeradas, el factor (5.3-7) se reduce a la unidad y sólo es necesario considerar las posibles permutaciones de N_i partículas idénticas entre g_i estados cuánticos de íesimo nivel energético; pero ahora sin ninguna restricción en lo que respecta al número de partículas que pueden ocupar cualquier estado cuántico.

Sea un arreglo lineal de N_i partículas y $g_i - 1$ particiones que serían necesarias para dividir estas partículas en g_i grupos, como se ilustra en la figura 5.13. No es difícil ver que el número de formas de permutar las N_i partículas entre g_i niveles, es igual al número de permutaciones independientes de objetos y particiones de la figura 5.13. Puesto que se tiene un total de $N_i + g_i - 1$ partículas más las particiones, éstas se pueden arreglar linealmente en $(N_i + g_i - 1)!$ formas; pero puesto que las permutaciones que se hacen entre las partículas y entre las particiones no se consideran como acomodados independientes, el número de acomodados se debe dividir entre el número de maneras de permutar las partículas entre ellas mismas ($N_i!$) y nuevamente entre el número de maneras de permutar las particiones entre ellas mismas ($(g_i - 1)!$), dando

$$(5.6-1) \quad \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!}$$

formas de realizar una distribución de N_i partículas no distinguibles entre g_i estados que pueden alojar a cualquier número de partículas. El número $\bar{Q}_p$ de formas estadísticamente independientes de lograr una distribución ($N_1, N_2, \dots, N_n$) de partículas entre los niveles energéticos del sistema, de acuerdo con estas reglas, es

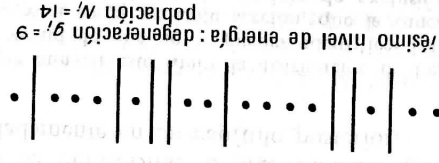


Figura 5.13. Una posible distribución de partículas entre los estados cuánticos del íesimo nivel energético de un sistema en el que no se aplica el principio de exclusión de Pauli.

simplemente el producto de los factores de la forma (5.6-1) sobre todos los niveles del sistema por lo que

$$(5.6-2) \quad \bar{Q}_p(N_1, N_2, \dots, N_n) = \prod_{i=1}^n \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!}$$

Ahora se puede maximizar esta cantidad con respecto a las variables $N_1, N_2, \dots, N_n$, utilizando el método de los multiplicadores de Lagrange y de acuerdo con las restricciones (5.3-22) y (5.3-23). Los cálculos no se incluirán aquí; pero se sugiere que los ejecute el lector como ejercicio. El resultado es

$$(5.6-3) \quad f(g_i) = N_i / g_i = \frac{e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}}{1 - e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}} - 1$$

Esta fórmula se conoce como función de distribución Bose-Einstein. También ahora se puede identificar β como

$$(5.6-4) \quad \beta = -1/kT,$$

mientras que α puede determinarse de acuerdo con el número de partículas del sistema, al igual que se hizo en los casos Maxwell-Boltzmann y Fermi-Dirac. Para el caso de un continuo de niveles muy poco espaciados entre sí, $g_i \rightarrow g(\epsilon) d\epsilon$ y $N_i \rightarrow N(\epsilon) d\epsilon$, lo cual da

$$(5.6-5) \quad f(\epsilon) = \frac{1}{1 - e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon}} - 1$$

Para la función de densidad de estados de partículas independientes (5.5-16) correspondiente a un gas bidimensional de partículas libres, el parámetro α se puede calcular explícitamente en la misma forma que ϵ_f para este sistema, de acuerdo con la estadística Fermi-Dirac. Se puede demostrar entonces que conforme T se incrementa, $\alpha \rightarrow -\infty$, en cuyo caso el factor exponencial del denominador de (5.6-5) se hace mucho mayor que la unidad y la distribución Bose-Einstein (5.6-5) tiende a

$$(5.6-6) \quad f(\epsilon) \approx e^{\alpha} e^{-\beta \epsilon/kT},$$

que es una función de distribución del tipo de Maxwell-Boltzmann. Se puede obtener el mismo comportamiento general para un gas de Bose-Einstein tridimensional de partículas independientes, aunque en este caso no es posible obtener una expresión para α en forma exacta. En el límite de las temperaturas muy altas, las partículas del sistema se distribuyen sobre un rango muy amplio de energía, y el número de partículas en cada rango de energía disponible será mucho más pequeño que el número de estados cuánticos de dicho rango, de donde, para todos los estados $g_i \gg N_i$. En esta situación, se puede escribir, aproximadamente,

$$(5.6-7) \quad \frac{(N_i + g_i - 1)!}{(g_i - 1)!} \approx g_i^{N_i},$$

de donde, (5.6-2) se convierte en

$$(5.6-8) \quad \bar{Q}_p(N_1, N_2, \dots, N_n) \approx \prod_{i=1}^n \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

12. Use la función de densidad de estados calculada en el ejercicio 3 para demostrar que el parámetro α de un gas de Bose-Einstein bidimensional de partículas libres está dado por

$$\alpha = \ln(1 - e^{-h^2 N / (2\pi m k T)}).$$

Analice las propiedades de la función de distribución resultante para $T \rightarrow \infty$ y para $T \rightarrow 0$.

LECTURAS RECOMENDADAS

- W. Band, *An Introduction to Quantum Statistics*, D. Van Nostrand, Princeton, N. J. (1955).
 R. W. Gurney, *Introduction to Statistical Mechanics*, McGraw-Hill Book Co., Inc., Nueva York (1949).
 D. ter Haar, *Elements of Statistical Mechanics*, Holt, Rinehart and Winston, Inc., Nueva York (1954).
 R. B. Lindsay y Maria Göppert-Mayer, *Statistical Mechanics*, John Wiley and Sons, Nueva York (1941).
 I. E. Mayer y Maria Göppert-Mayer, *Statistical Mechanics*, John Wiley and Sons, Nueva York (1940).
 R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, Oxford University Press, Londres (1938).

Cabe notar que esto, aparte de un factor constante $N!$, es igual a $Q(N_1, N_2, \dots, N_n)$ como está dado por (5.3-8) para un sistema Maxwell-Boltzmann. Entonces, desde un punto de vista puramente físico se debe esperar que las distribuciones Bose-Einstein y Maxwell-Boltzmann coincidan en el límite de altas temperaturas. La selección del valor dado por (5.6-4) para β está entonces justificado, ya que esta selección, como se vio antes, lleva directamente a la correspondencia entre la estadística Bose-Einstein y Maxwell-Boltzmann indicada por (5.6-6). En el caso de los gases bidimensional y tridimensional de partículas independientes de Bose-Einstein, conforme la temperatura se acerca a cero, el valor de α tiende a cero y el resultado es que todas las partículas del sistema tienden a condensarse en el estado energético más bajo del sistema al cero absoluto. Este fenómeno, denominado condensación de Bose, es característico de los sistemas que obedecen la estadística de Bose-Einstein. En algunas aplicaciones, conviene obtener la función de distribución Bose-Einstein, sin establecer la restricción de que el número de partículas del sistema sea constante. De acuerdo con (5.3-15) y (5.3-16), se puede ver que este resultado se puede obtener de (5.6-5), si se supone que α es idéntica a cero. En este caso, (5.6-5) se reduce a

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1} \quad (5.6-9)$$

EJERCICIOS

1. Demuestre que el frente de onda asociado con la onda plana $\Psi = e^{i(k \cdot r - \omega t)}$ avanza en la dirección k .
 2. Demuestre, para la partícula libre en tres dimensiones cuya función de onda está dada por (5.2-7), que el valor esperado de la cantidad de movimiento vectorial p es igual a $\hbar k$, y que p (y, por ende, k) es una constante del movimiento.
 3. Calcule la densidad del factor de estados $g(\epsilon)d\epsilon$ para un sistema bidimensional de partículas libres, en el que no hay otras interacciones que colisiones instantáneas y que está contenido en un recipiente rígido de superficie A y de dimensiones x_0 y y_0 . Comience con la ecuación de Schrödinger.

4. Suponga que se lanzan simultáneamente cuatro monedas, ¿cuáles son las probabilidades asociadas con las distribuciones (0 águila, 4 sol), (1 águila, 3 sol), (4 águila, 0 sol)?

5. Encuentre las dimensiones y la superficie del rectángulo de área máxima con lados paralelos a los ejes de las coordenadas, que se puede inscribir dentro de una elipse cuyo eje mayor es $2a$ y cuyo eje menor es $2b$. Los ejes de la elipse pueden considerarse paralelos con los ejes de las coordenadas. Emplee el método de los multiplicadores de Lagrange.

6. Encuentre la velocidad de raíz cuadrada media y la velocidad más probable de una partícula en un gas ideal de Boltzmann.

7. Demuestre que el flujo de partículas en un gas ideal de Boltzmann, cuyas componentes x de velocidad son positivas, por unidad de área sobre un plano normal al eje x es $\frac{1}{4} N c / V$. Nota: el flujo o densidad de corriente se define como el número de partículas por unidad de volumen por su componente de velocidad a lo largo de la normal al plano sobre el que se observa el flujo.

8. Demuestre que la energía de Fermi de un gas de Fermi bidimensional de partículas libres cuya función de estados está dada por el resultado del ejercicio 3, es $\epsilon_F(T) = kT \ln(e^{\epsilon_F(0)/kT} - 1)$, en donde $\epsilon_F(0) = N h^2 / (4 \pi m A)$.

9. Calcule la energía de Fermi, en electrón-volts, para los electrones libres en el cobre al cero absoluto, suponiendo que hay un electrón libre por átomo de cobre. Indique la temperatura a la que kT será igual a $\epsilon_F(0)$.

10. Demuestre que la energía interna por unidad de volumen de un gas de Fermi de partículas libres al cero absoluto es $\frac{3}{5} \frac{V}{N} \epsilon_F(0)$.

11. Demuestre por el método de los multiplicadores Lagrangeanos, que si $Q(N_1, N_2, \dots, N_n)$ está dada por la ecuación (5.6-2), la función de distribución correspondiente a los valores más probables de $N_1, N_2, \dots, N_n$, está dada por (5.6-3).

Vibraciones reticulares y propiedades térmicas de los cristales

6.1 CALCULOS CLASICOS DEL CALOR ESPECIFICO RETICULAR

En la sección 4.4 se delinearon algunos de los problemas que se presentan cuando se calcula el calor específico de un cristal, suponiendo que los átomos de dicho cristal se comportan como osciladores armónicos independientes. Ahora se examinarán estos problemas detalladamente y se estudiará la forma en que se pueden resolver, usando los resultados obtenidos en los capítulos 3-5, relacionando la dinámica reticular, la mecánica cuántica y la mecánica estadística. En todas estas investigaciones se tratará de un cristal compuesto de N átomos, que se mantienen unidos en un arreglo periódico. Se supone que estos átomos sólo pueden vibrar alrededor de sus posiciones de equilibrio ya que están sometidos a fuerzas restrictivas que, en una primera aproximación, obedecen a la ley de Hooke. También se supone que no hay electrones libres, como se encontrarían en un metal, y que toda la capacidad calorífica del cristal se debe a las vibraciones de la red producidas por excitación térmica. Cuando hay electrones libres, también, se puede lograr que se muevan excitándolos por medio de una fuente calorífica externa y, entonces, su movimiento ocasiona un aumento en el calor específico observado; esto se estudiará en un capítulo posterior.

El cálculo clásico supone que cada átomo es un oscilador armónico clásico tridimensional que vibra independientemente de todos los demás átomos del cristal. En estas circunstancias, se puede calcular la energía térmica interna total del cristal determinando la energía promedio de un solo oscilador y multiplicando el resultado por N . Para un solo oscilador armónico isotrópico tridimensional, la energía total es

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (6.1-1)$$

siendo

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}m\omega_0^2(x^2 + y^2 + z^2) = \frac{1}{2}m\omega_0^2r^2, \quad (6.1-2)$$

en donde m es la masa y ω_0 la frecuencia natural del oscilador. Si se supone que la distribución de los osciladores por energía obedece a la ley de distribución Maxwell-Boltzmann, la función de distribución que expresa la probabilidad de que un oscilador tenga una energía dada ϵ es

$$f(\epsilon) = Ae^{-\epsilon/kT} = Ae^{-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{m\omega_0^2r^2}{2kT}} = f(p, \mathbf{r}) \quad (6.1-3)$$

en donde N es una constante. De acuerdo con (5.2-4), la energía promedio está dada por

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\int \int \int \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 r^2 \right) e^{-\frac{p^2}{2m} - \frac{m \omega_0^2 r^2}{2}} e^{-\frac{2m}{kT}} \cdot p^2 \sin \theta \, dp \, d\theta \, dr}{\int \int \int e^{-\frac{p^2}{2m} - \frac{m \omega_0^2 r^2}{2}} \cdot p^2 \sin \theta \, dp \, d\theta \, dr} \quad (6.1-4)$$

En este caso se prefirió usar coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) para el espacio de coordenadas y (p, θ, ϕ) para el espacio de la cantidad de movimiento, para fines de integración la cual, por supuesto, debe hacerse sobre todo el espacio de fase. Puesto que el integrando no tiene dependencia en relación de θ, p, θ, ϕ , o ϕ, p la integración sobre estas variables se puede desarrollar de un modo muy sencillo, dando un factor de 4π tanto al numerador como al denominador, y dejando

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\frac{1}{2} \int_0^\infty p^4 e^{-\frac{p^2}{2m}} dp}{\frac{1}{2} \int_0^\infty p^2 e^{-\frac{p^2}{2m}} dp} + \frac{\int_0^\infty p^2 e^{-\frac{p^2}{2m}} dp}{\int_0^\infty p^2 e^{-\frac{p^2}{2m}} dp} = \langle \epsilon_k \rangle + \langle \epsilon_p \rangle. \quad (6.1-5)$$

En el primer término de (6.1-5), cada doble integral de (6.1-4) se ha expresado como un producto de una integral p y otra integral r ; las integrales r del numerador y el denominador son iguales y se anulan, dando el primer término de la expresión antes presentada. El segundo término se maneja en la misma forma; pero en este caso las integrales de p del numerador y el denominador son las que se cancelan. Es evidente que el primer término de la expresión anterior representa la energía cinética promedio y el segundo la energía potencial promedio. Al evaluar las integrales con la ayuda de la tabla 5.1, se encuentra que

$$\langle \epsilon_k \rangle = \langle \epsilon_p \rangle = \frac{3}{2} kT \quad \text{por ende} \quad \langle \epsilon \rangle = 3kT. \quad (6.1-6)$$

Para un conjunto de N oscilaciones independientes, la energía interna total U es, sencillamente,

$$U = N \langle \epsilon \rangle = 3NkT, \quad (6.1-7)$$

y la capacidad térmica C_p es, por definición,

$$C_p = (\partial U / \partial T)_p = 3Nk. \quad (6.1-8)$$

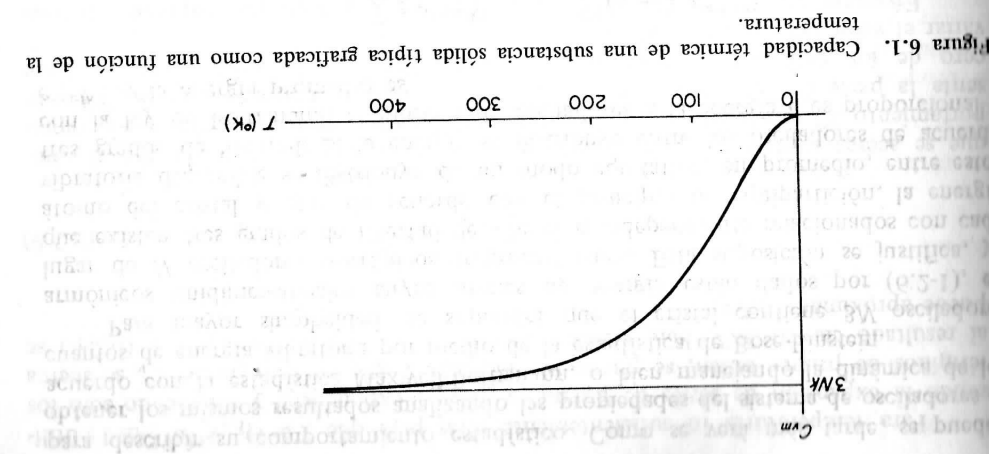
El calor específico es la capacidad calorífica por gramo (o por unidad de volumen). La capacidad calorífica es una constante independiente de la temperatura. Para un mol de cualquier sustancia, N es igual al número de Avogadro N_a y la capacidad calorífica molar C_{vm} está dada por

$$C_{vm} = 3N_a k = 5.96 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ K. \quad (6.1-9)$$

Este resultado se conoce como la ley de Dulong y Petit, y los alumnos que han estudiado química elemental están familiarizados con ella ya que es la base de una forma rudimentaria de estimar el peso atómico de un elemento desconocido. La

6.2 TEORIA DE EINSTEIN SOBRE EL CALOR ESPECIFICO

Levy de Dulong y Petit concuerda totalmente con los resultados experimentales obtenidos con la mayoría de las sustancias a la temperatura ambiente y por encima de ella; pero conduce a errores notables a temperaturas bajas. En el rango de temperaturas bajas, el calor específico de todas las sustancias tiende a cero siendo proporcional a T^3 conforme T se acerca a cero, como se ilustra en la figura 6.1.



1 Por supuesto, Einstein utilizó el resultado de Planck $\epsilon_n = nh\nu$ más bien que el resultado de la mecánica ondulatoria que se da en (6.2-1) para los niveles de energía de un oscilador armónico. Si se usa el resultado original de Planck, la expresión final de la energía interna y el calor específico que se obtienen difieren de los resultados aquí derivados, sólo en la ausencia de una contribución energética de punto cero independiente de la temperatura a la energía interna.

como está dado por (4.12-27). Se puede considerar que los osciladores tienen una distribución de energía del tipo Maxwell-Boltzmann, ya que forman un conjunto de sistemas que son distinguibles o identificables en virtud de su ubicación en puntos separados y distintos de la red, y puesto que cualquier número de osciladores puede estar en cualquier estado cuántico del sistema. Por tanto, aunque los átomos son osciladores cuantizados, la distribución clásica de Maxwell-Boltzmann sigue siendo la más apropiada para describir su comportamiento estadístico. Por otro lado, los verdaderos cuantos de energía vibratoria que absorben o emiten los osciladores, no son entidades distinguibles y, por tanto, la estadística de Bose-Einstein se debe utilizar

Einstein investigó las discrepancias en la teoría clásica del calor específico y, en 1911, logró explicar cualitativamente el calor específico (por lo menos en su forma observada y desde un punto de vista experimental) como una función de la temperatura. En la teoría de Einstein, los átomos se consideraban nuevamente como osciladores armónicos independientes e idénticos con una sola frecuencia de vibración natural ω_0 , pero se toman como osciladores cuánticos armónicos que pueden tener sólo valores discretos de energía¹ tales que

$$\epsilon_n = (n + \frac{1}{2})h\nu_0 \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (6.2-1)$$

para describir su comportamiento estadístico. Como se verá más tarde, se pueden obtener los mismos resultados analizando las propiedades del sistema de osciladores de acuerdo con la estadística Maxwell-Boltzmann, o bien manejando la dinámica de los cuantos de energía vibratoria por medio de la estadística de Bose-Einstein.

Para mayor simplicidad, se supondrá que el cristal contiene $3N$ osciladores armónicos unidimensionales cuyos niveles de energía están dados por (6.2-1), en lugar de N osciladores isotrópicos tridimensionales. Esta suposición se justifica, ya que existen tres grados de libertad de vibración independiente relacionados con cada átomo del cristal y que, de acuerdo con el principio de equipartición, la energía vibratoria disponible se distribuye entre los osciladores de acuerdo a tres grados de libertad. Si la energía se distribuye entre los osciladores de acuerdo a la ley de Boltzmann, el número de osciladores a la energía ϵ es proporcional a $e^{-\epsilon/kT}$ y la energía promedio es

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n e^{-\epsilon_n/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\epsilon_n/kT}} = h\omega_0 \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (n + \frac{1}{2}) e^{-(n + \frac{1}{2})x}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n + \frac{1}{2})x}} \quad (6.2-2)$$

en donde

$$x = -h\omega_0/kT. \quad (6.2-3)$$

Sin embargo, la ecuación 6.2-2 se puede escribir como

$$\langle \epsilon \rangle = h\omega_0 \frac{\frac{1}{2}e^{\frac{1}{2}x} + \frac{3}{2}e^{\frac{3}{2}x} + \frac{5}{2}e^{\frac{5}{2}x} + \dots}{e^{\frac{1}{2}x} + e^{\frac{3}{2}x} + e^{\frac{5}{2}x} + \dots} = h\omega_0 \frac{d}{dx} \ln[e^{\frac{1}{2}x}(1 + e^x + e^{2x} + \dots)]$$

La energía interna se obtiene multiplicando la energía promedio por oscilador, por el número de osciladores, como antes, de donde,

$$U = 3N\langle \epsilon \rangle = \frac{3Nh\omega_0}{2} + \frac{e^{h\omega_0/kT}}{3Nh\omega_0 - 1} \quad (6.2-5)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 3Nk \left(\frac{h\omega_0}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\omega_0/kT}}{(e^{h\omega_0/kT} - 1)^2} \quad (6.2-6)$$

Este resultado se puede expresar en una forma algo más sencilla definiendo una "temperatura de Einstein" Θ_E tal que

$$h\omega_0 = k\Theta_E. \quad (6.2-7)$$

Al substituir $k\Theta_E$ en lugar de $h\omega_0$ en (6.2-6), se tiene que

$$C_v = 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}. \quad (6.2-8)$$

$$C_v = 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} \quad (6.2-9)$$

Para temperaturas lo suficientemente altas para que $T \gg \Theta_E$, $e^{\Theta_E/T} \approx 1$; utilizando la expansión de series de potencias para la exponencial y reteniendo sólo los términos de primer orden, se puede ver fácilmente que en este límite, C_v se acerca al resultado clásico $3Nk$. Para temperaturas bajas ($T \ll \Theta_E$), $e^{\Theta_E/T} \gg 1$ y (6.2-8) se puede aproximar mediante

La temperatura de Einstein $\Theta_E = h\omega_0/k$ se puede calcular fácilmente si se conoce ω_0 . Esta frecuencia natural de vibración se puede calcular a partir de la masa atómica y las constantes elásticas observadas del cristal.² Para muchos elementos metálicos, el valor calculado de esta manera es del orden de 100-200°K y, por ende, la transición del comportamiento a bajas temperaturas al de altas temperaturas debe ocurrir en este rango de temperaturas. Experimentalmente, se ha encontrado que la teoría de Einstein satisface las observaciones en todas las temperaturas, excepto a las bajas, en donde el comportamiento de T^3 observado no se puede obtener. Por lo general, los valores calculados de Θ_E y los que se obtienen aplicando la expresión teórica (6.2-8) a datos observados, también concuerdan con bastante exactitud. Evidentemente, la teoría de Einstein proporcionó una explicación mucho mejor de los datos experimentales que la teoría clásica, a pesar de que la coincidencia con la experiencia no es perfecta. La teoría de Debye, de 1912, permitió eliminar la discrepancia entre la teoría y los resultados experimentales a baja temperatura y mejoró la aceptación general de los datos experimentales. En la teoría de Debye, se toman en

citación $h\omega_0$ tiende a cero, y en consecuencia, también lo hace el calor específico absoluto, la fracción de átomos del baño térmico que poseen la mínima energía de excitación similares a temperaturas más altas. Conforme la temperatura se acerca al cero, la cantidad de calor muy pequeña, en comparación con la que se puede transferir en condiciones similares a temperaturas más altas. Confronte la temperatura se acerca al cero, la energía interna se obtiene multiplicando la energía promedio por oscilador, por el número de osciladores, como antes, de donde,

cuenta las interacciones entre los átomos que dan como resultado que exista un rango de valores posibles de frecuencia vibratoria en lugar de un solo valor ω_0 , como se describió en el capítulo 3.

6.3 TEORIA DE DEBYE SOBRE EL CALOR ESPECIFICO

La teoría de Debye sobre el calor específico, primeramente propuesta en 1912, consideraba a los átomos de los cristales como osciladores que están acoplados y que pueden propagar ondas elásticas cuya frecuencia varíe sobre un amplio rango de valores, como lo predicen los cálculos del capítulo 3. Aunque todavía se obtienen algunos resultados que son aproximaciones, se encontró que eran superior al modelo de Einstein en lo que respecta a las predicciones sobre el calor específico de sustancias en la región de temperaturas bajas. Además, proporcionó una base para varias investigaciones subsecuentes más detalladas.

Puesto que de acuerdo con lo anterior, los átomos del cristal no vibran independientemente unos de otros, es más conveniente trabajar con los modos normales de vibración del sistema, que con el movimiento vibratorio de un solo átomo. Ya se vio (en la sección 3.3 y el ejercicio 7, capítulo 3), que para una cadena lineal unidimensional de N átomos, existen esencialmente N modos normales de vibración. En el caso de un cristal tridimensional de N átomos, cada átomo puede vibrar independientemente a lo largo de las tres direcciones de las coordenadas, de manera que, para este sistema, se tienen $3N$ modos normales posibles. Puesto que cualquier movimiento vibratorio del sistema se puede considerar como una superposición de vibraciones independientes de modo normal, los modos normales se pueden tomar como oscilaciones armónicas independientes cuyos niveles de energía permisibles están dados por (6.2-1) y cuya energía promedio está dada por (6.2-4), a condición de que el número de modos normales excitados estén distribuidos en cuanto a energía de acuerdo con la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann.

Supóngase ahora que en un rango de frecuencia $d\omega$ alrededor de la frecuencia ω , existen $g(\omega)d\omega$ modos normales de vibración del cristal. En consecuencia, la cantidad $g(\omega)$ debe representar el número de modos normales por unidad de frecuencia a la frecuencia ω . El aumento de la energía vibratoria interna del cristal, producido por estos modos de vibración, está dada por

$$dU = \langle \epsilon(\omega) \rangle g(\omega) d\omega \quad (6.3-1)$$

en donde $\langle \epsilon(\omega) \rangle$ es la energía promedio de un modo de vibración de frecuencia ω , según lo establece la fórmula (6.2-4). Es más conveniente calcular el número de modos normales $g(k)dk$ en un intervalo dk alrededor del número de onda k , y, puesto que $dk = (dk/d\omega)d\omega$ (6.3-1) se puede escribir como

$$dU = \langle \epsilon(\omega(k)) \rangle g(k) dk = \langle \epsilon(\omega) \rangle g(k) \frac{d\omega}{dk} d\omega \quad (6.3-2)$$

Para calcular $g(k)$, sea un cristal rectangular cuyas dimensiones son (L_x, L_y, L_z) y supóngase que el origen se encuentra en un vértice del cristal, y que los bordes del cristal coinciden con los ejes x , y y z . Las ecuaciones de movimiento de

la amplitud mecánica vibratoria $u(x, y, z, t)$, conduce entonces a soluciones vibratorias de la forma

$$u(x, y, z, t) = Ae^{i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)} = Ae^{i(k \cdot r - \omega t)} \quad (6.3-3)$$

$$\begin{aligned} n(L_x, y, z, t) &= n(0, y, z, t) \\ n(x, L_y, z, t) &= n(x, 0, z, t) \\ n(x, y, L_z, t) &= n(x, y, 0, t) \end{aligned} \quad (6.3-4)$$

entonces, es evidente que $k_x L_x = 2\pi n_x$, $k_y L_y = 2\pi n_y$, $k_z L_z = 2\pi n_z$, o bien,

$$\begin{aligned} k_x &= 2\pi n_x / L_x \\ k_y &= 2\pi n_y / L_y \\ k_z &= 2\pi n_z / L_z \end{aligned} \quad (6.3-5)$$

en donde n_x, n_y, n_z son enteros positivos o negativos. Los valores permisibles (k_x, k_y, k_z) , a los cuales corresponde un solo modo normal de vibración que satisfacen las condiciones periódicas de frontera, se pueden graficar como puntos en un espacio k ortogonal, como el que se ilustra en la figura 6.2. Los modos normales permisibles forman una red ortorrómbica simple en este espacio, siendo las dimensiones de la célula unitaria $(2\pi/L_x, 2\pi/L_y, 2\pi/L_z)$.

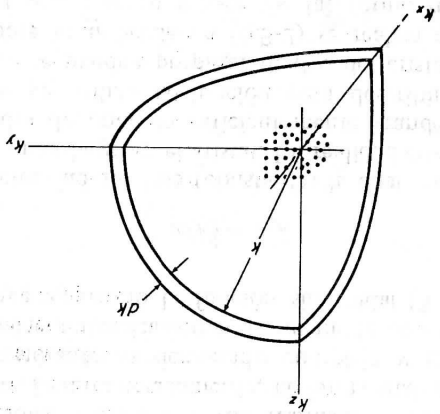


Figura 6.2. Superficies esféricas correspondientes a valores constantes de la constante de propagación k y $k + dk$, graficadas en un sistema de coordenadas (k_x, k_y, k_z) .

Si las dimensiones del cristal L_x, L_y, L_z son lo suficientemente grandes, la célula unitaria se hará pequeña y los puntos que representan los modos normales permisibles se amontonarán en un modo muy semejante al diagrama que aparece en

la figura 6.2. En este caso, se puede calcular $g(k) dk$, evaluando el volumen del espacio k entre la superficie esférica de radio k

$$(6.3-6) \quad k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2$$

que es el lugar geométrico de todos los puntos correspondientes al número de onda k , y otra superficie esférica de radio $k + dk$, que es el lugar geométrico de todos los puntos cuyo número de onda es $k + dk$. El volumen requerido es, sencillamente, el comprendido entre las dos superficies de la figura 6.2 o $4\pi k^2 dk$. El número de modos normales permisibles se obtiene dividiendo esta cantidad entre el volumen de la célula unitaria correspondiente a un solo modo normal del sistema. Este volumen es $8\pi^3/(L_x L_y L_z) = 8\pi^3/V$, en donde V es el volumen del cristal. Este procedimiento da como resultado el valor

$$g(k) dk = \frac{k^2 V}{2\pi^2} dk.$$

Sin embargo, existen en realidad tres modos normales independientes para cada punto permisible en el espacio k , uno correspondiente a una vibración longitudinal (que ya se vio antes) y los otros dos que corresponden a dos vibraciones transversales mutuamente ortogonales que, hasta ahora, no se han considerado en este análisis. Para tomar en cuenta esas posibilidades, el lado derecho de la ecuación anterior debe multiplicarse por un factor de 3, lo cual da finalmente

$$(6.3-7) \quad g(k) dk = \frac{3k^2 V}{2\pi^2} dk.$$

En este punto, se desearía utilizar alguna relación como la (3.3-7) que expresa la variación de k como una función de ω para una red monoatómica, encontrando $dk/d\omega$ y substituyendo los resultados junto con (6.3-7) y (6.2-4) en (6.3-2), e integrando finalmente sobre ω . Born y von Karman,⁴ fueron los primeros en delinear este procedimiento. Desafortunadamente, la forma matemática de la ecuación es tal que la expresión resultante es demasiado compleja y no se puede integrar en forma cerrada o manejarse numéricamente de un modo conveniente. Para contrarrestar esta dificultad, Debye aproximó la función sinusoidal (3.3-7) escribiéndola como una función lineal:

$$(6.3-8) \quad \omega(k) = v_0 k$$

en donde v_0 es una velocidad de fase (constante) la cual, en principio, es igual a la velocidad del sonido de onda larga en el cristal. En realidad esto es, lo que indica (3.3-7) con respecto a longitudes de onda lo suficientemente grandes para satisfacer la condición $ka \ll \pi$, pero Debye utilizó la función para describir el comportamiento de todas las vibraciones que se pueden propagar dentro del cristal. La integración sobre ω indicada en (6.3-2) se realiza entre los límites cero y una frecuencia máxima ω_m que se escoge de tal forma que el número total de modos normales de frecuencia menores que ω_m deben ser justamente $3N$, ya que se sabe que éste es el número real de modos normales que existen para un cristal de N átomos.⁵ Existe un número de onda k_m correspondiente a ω_m y todos los modos

⁴ M. Born T. von Karman, *Physikalische Zeitschrift* 13, 297 (1912).
⁵ Si hubiera sido posible usar una expresión exacta para relacionar ω y k , la integración se habría desarrollado dentro de los límites de la primera zona de Brillouin. Esto habría garantizado que se hubiera satisfecho *automáticamente* la condición de que el número total de modos fuese igual a $3N$.

normales para los que $k < k_m$ tienen frecuencias $\omega < \omega_m$, de acuerdo con (3.3-7) o (6.3-8). Por tanto, debe haber solamente $3N$ modos normales de oscilación dentro de una esfera de radio k_m en el espacio k . Puesto que el volumen del espacio k ocupado por un solo modo normal es $8\pi^3/3V$, se puede escribir

$$\frac{4}{3} \pi k_m^3 = 3N \cdot \frac{8\pi^3}{3V}$$

$$(6.3-9) \quad k_m = (6N\pi^2/V)^{1/3}$$

por lo cual, utilizando la aproximación de Debye (6.3-8),

$$\omega_m = v_0 k_m = v_0 (6N\pi^2/V)^{1/3}.$$

$$(6.3-10)$$

La variación de ω en función de k , de acuerdo con la aproximación de Debye, se ilustra y se compara con el valor dado por (3.3-7) en la figura 6.3. En (6.3-10)

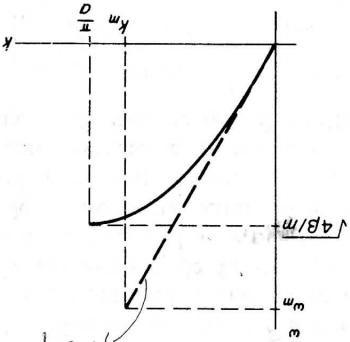


Figura 6.3. La verdadera relación de dispersión (curva continua) y la relación de dispersión (curva punteada) de acuerdo con la aproximación de Debye.

se supone que la velocidad v_0 es la misma para ondas elásticas longitudinales y transversales. Por lo general, esto no es cierto; pero la diferencia no es siempre lo suficientemente grande para que afecte el resultado final de un modo significativo. Si ahora se substituye (6.2-4) y (6.3-7) en (6.3-2), utilizando (6.3-8) siempre que sea necesario expresar k en función de ω , e integrando desde cero hasta ω_m , se obtiene

$$U = \frac{3hV}{2\pi^2 v_0^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega^3}{\omega^3} d\omega + \frac{e^{h\omega/kT}}{\omega^3} \left[d\omega = \frac{16\pi^2 v_0^3}{3hV} + \frac{2\pi^2 v_0^3}{3hV} \int_0^{\omega_m} \frac{e^{h\omega/kT}}{\omega^3} d\omega - 1 \right]$$

$$(6.3-11)$$

La integral del primer término anterior se evalúa fácilmente y origina en el punto cero un aumento de la energía interna el cual, por otra parte, es independiente de la temperatura y no modifica en nada el calor específico. La integral del segundo término no se puede evaluar en forma exacta; pero se solucionará numéricamente.

Por lo general, se acostumbra expresar estos resultados en una forma algo diferente. Si se hace que

$$(6.3-12) \quad x = h\omega/kT,$$

$$(6.3-13) \quad x_m = h\omega_m/kT = \frac{h\nu_0}{kT} \left(\frac{V}{6N\pi^2} \right)^{1/3}$$

$$(6.3-14) \quad \Theta = \frac{h\omega_m}{k} = \frac{k}{h\nu_0} \left(\frac{V}{6N\pi^2} \right)^{1/3}$$

entonces, (6.3-12) se puede escribir en la forma

$$(6.3-15) \quad U = \frac{8}{9} Nk\Theta + 9NkT \left(\frac{\Theta}{T} \right)^3 \int_{\Theta/T}^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Como se puede ver, el parámetro Θ tiene las dimensiones de la temperatura y desempeña el papel de una temperatura característica en (6.3-15) más o menos en la misma forma que lo hace la temperatura de Einstein en (6.2-8). Θ se conoce generalmente como la *temperatura de Debye*. Por supuesto, es independiente de la temperatura, excepción hecha de la ligera variación de temperatura introducida por el cambio de V y de ν_0 al cambiar la temperatura.

Al derivar (6.3-11), con respecto a la temperatura, se puede determinar la capacidad térmica y se demuestra fácilmente que el resultado es

$$(6.3-16) \quad C_v = \frac{3h^2 V}{2\pi^2 v_0^3 k T^2} \int_0^{\infty} \omega^4 \frac{e^{h\omega/kT}}{(e^{h\omega/kT} - 1)^2} d\omega = 9Nk \left(\frac{\Theta}{T} \right)^3 \int_{\Theta/T}^{\infty} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}.$$

La integral de (6.3-16), que es una función exclusiva de Θ/T , se puede evaluar de un modo numérico dando una función cuya gráfica se ilustra en la figura 6.4. A altas temperaturas $T \gg \Theta$ y el término exponencial de la expresión central de (6.3-16) se pueden ampliar al igual que se hizo en relación con (6.2-8), obteniéndose una expresión que se puede integrar fácilmente; a continuación, usando (6.3-10) se puede demostrar que se obtiene el resultado clásico $C_v = 3Nk$. A bajas temperaturas,

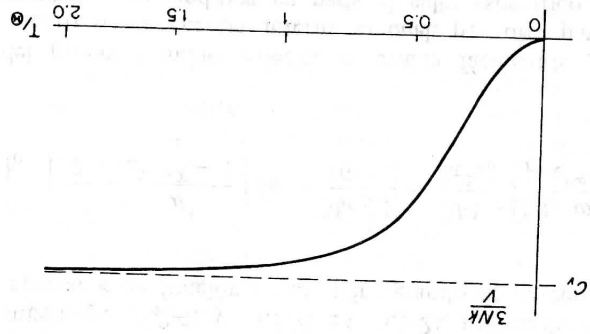


Figura 6.4. La capacidad térmica de un sólido monoatómico aislador, de acuerdo con la teoría de Debye, graficada en función de la variable de temperatura Θ/T .

en la expresión del lado derecho de (6.3-15), el límite de la integral se acerca a infinito y, por los métodos de integración de contorno, se puede demostrar que la integral definida resultante es igual a $\pi^4/15$, dando

$$(6.3-17) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = C_v = \frac{5}{12\pi^4} Nk \left(\frac{\Theta}{T} \right)^3 \quad (T \gg \Theta).$$

Esto se conoce como la "Ley T^3 de Debye" y sus predicciones sobre los calores específicos en la región de temperaturas bajas concuerdan aceptablemente con los datos experimentales obtenidos con muchas sustancias.

El valor de la temperatura de Debye se puede calcular a partir de (6.3-14), y obtenerse experimentalmente seleccionando el valor de Θ con el que se obtenga la mayor concordancia entre los datos experimentales y la expresión teórica (6.3-16). Los valores calculados y los determinados de un modo experimental están casi siempre de acuerdo en el caso de sustancias que obedecen las suposiciones hechas de acuerdo con la teoría de Debye. Para los elementos metálicos más comunes, la temperatura de Debye se registra generalmente en el rango de 150-450° K. Seitz⁶ presenta una tabla de temperaturas de Debye y un análisis detallado de la concordancia entre los valores de la temperatura de Debye, calculados y determinados de un modo experimental.

En un cristal, en el que los átomos no son todos idénticos, por ejemplo, el NaCl, se pueden excitar vibraciones elásticas pertenecientes a modos ópticos o acústicos, y los resultados calculados mediante este procedimiento ya no se pueden aplicar directamente en los cristales de este tipo. Sin embargo, los modos acústicos y los ópticos se pueden utilizar por separado. Los modos acústicos se pueden manejar mediante el procedimiento anterior, mientras que la variación de ω con k para los modos ópticos es, como lo ilustra por ejemplo la figura 3.11, tan pequeña, que generalmente se obtiene una aproximación bastante buena al considerar los modos ópticos como vibraciones de una sola frecuencia dada por (3.4-10). Los modos ópticos se pueden tratar mediante el método de Einstein, desarrollado en la sección anterior y los valores aportados por los modos óptico y acústico se combinan para dar la capacidad calorífica total del cristal. Blackman,^{7,8} estudió con cierto detalle estas y otras modificaciones de la teoría primitiva de Debye, y llegó a la conclusión de que en ciertos casos específicos, el procedimiento de Debye puede llevar a errores notables y que en tales circunstancias, es mejor usar el procedimiento más exacto de Born-von Karman.

Se suele pensar que una sustancia metálica posee un gran número de electrones libres que pueden servir para producir en el metal un flujo de corriente al aplicarle un campo eléctrico, lo cual explica la gran conductividad eléctrica de los metales. Tomando esto como base, se podría esperar que los electrones libres adquirirían una energía cinética adicional cuando el cristal está cerca de una fuente térmica externa y que debido a ello habría un aumento notable en el calor específico. En realidad, y contrario a lo esperado, este aumento es tan pequeño que se puede pasar por alto a temperaturas mayores de aproximadamente 5° K. Por debajo de esta temperatura, en los cristales metálicos se puede distinguir una variación lineal del calor específico con respecto a la temperatura, que se debe efectivamente a los electrones libres. La explicación de este comportamiento peculiar del calor específico electrónico se dará en el análisis detallado que hace en el capítulo siguiente.

⁶ F. Seitz, *Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill Book Co., Inc., Nueva York (1940), páginas 110-111.

⁷ M. Blackman, *Z. Physik* 86, 421 (1933).

⁸ M. Blackman, *Proc. Roy. Soc.* 148, 384 (1935); 159, 416 (1937).

Hasta ahora el calor específico de materiales sólidos se ha estudiado en relación con osciladores armónicos cuánticos y la energía interna se ha calculado determinando el número de osciladores que hay en promedio en cada estado energético permisible. Si las vibraciones de la red se pueden tratar de este modo, entonces deben existir cuantos de energía vibratoria emitidos o absorbidos cuando ocurran transiciones entre un estado cuántico y otro. Uno de los resultados de la mecánica cuántica del oscilador armónico es que, a una aproximación de primer orden, las transiciones ocurren sólo entre estados adyacentes del sistema,⁹ en otras palabras, en tales transiciones, el número cuántico del oscilador puede cambiar sólo por ± 1 . De acuerdo con esto, el cambio de energía $\Delta\epsilon$ del oscilador correspondiente a la energía del cuanto que se absorbe o emite, debe ser

$$\Delta\epsilon = \Delta n \cdot h\nu = \pm h\omega$$

en donde ω es la frecuencia del oscilador. El signo más de (6.4-1) se relaciona con la absorción y el signo menos con la emisión.

Un cuanto de energía acústica de esta índole se denomina comúnmente *fonón*, para guardar cierta analogía con el término *fotón* usado para un cuanto de energía electromagnética. Un fonón se parece al fotón en que se debe considerar como algo que tiene características tanto de onda como de partícula; de hecho, es muy posible tratar la interacción entre dos fonones o entre un fonón y un electrón, como una "colisión" de dispersión entre dos partículas. En efecto, el resultado de Debye para el calor específico se puede obtener considerando las vibraciones reticulares del cristal como un *gas de fonones*. Puesto que los fonones son partículas no distinguibles, se debe utilizar la función de distribución Bose-Einstein para describir la distribución de partículas entre los estados energéticos del sistema y, dado que el número de fonones del sistema no es constante con respecto a la temperatura, la forma que toma la función de distribución es (5.6-9), en donde $\alpha = 0$.

El número de fonones en el rango de frecuencias $d\omega$, alrededor de ω (correspondiente a un rango de energía $d\epsilon$ alrededor de $\epsilon = h\omega$) es, entonces,

$$N(\omega) d\omega = \frac{g(\omega) d\omega}{e^{h\omega/kT} - 1} \quad (6.4-2)$$

en donde $g(\omega) d\omega$ es el número de vibraciones normales posibles del sistema dentro del rango $d\omega$ alrededor de ω . No obstante, en (6.3-2) y (6.3-7), ya se sabe que

$$g(\omega) d\omega = g(k) \frac{dk}{k} d\omega = \frac{3k^2 V}{2\pi^2} \frac{d\omega}{k} d\omega \quad (6.4-3)$$

Utilizando la aproximación de Debye (6.3-8) para expresar k y $dk/d\omega$ en función de ω (6.4-2) se convierte en

$$N(\omega) d\omega = \frac{3V}{\omega^2} \frac{d\omega}{\omega^2} \frac{e^{h\omega/kT} - 1}{2\pi^2 v_0^3} \quad (6.4-4)$$

⁹ Para una derivación de esta regla de selección véase R. B. Leighton, *Principles of Modern Physics*, McGraw-Hill Book Co., Inc., Nueva York (1959), páginas 211-222.

6.5 EXPANSION TÉRMICA DE LOS SÓLIDOS

Al integrar sobre todas las frecuencias permisibles desde cero hasta la frecuencia máxima de Debye ω_m , se obtiene directamente el resultado (6.3-11). Por supuesto, el término de energía de punto cero no se obtiene cuando la energía interna se calcula en esta forma, ya que la energía de punto cero no está relacionada de ningún modo con la distribución de los fonones. Sin embargo, este término no modifica el calor específico y los dos métodos conducen al mismo valor (6.3-16) del calor específico; dicho resultado es de interés físico y accesible a la medición. En consecuencia, el sistema se puede tratar como un conjunto de osciladores armónicos distinguibles que obedecen a la estadística de Maxwell-Boltzmann o bien, como un gas de fonones o cuantos de energía vibratoria, que no son distinguibles, y que obedecen a la estadística de Bose-Einstein.

$$U = \int_0^{\omega_m} \epsilon(\omega) N(\omega) d\omega = h\omega N(\omega) d\omega \quad (6.4-5)$$

El aumento de la energía interna correspondiente al rango de frecuencias $d\omega$ alrededor de ω es, simplemente, la energía cuántica $h\omega$ multiplicada por el número de cuantos que haya en ese rango de frecuencias. Por tanto,

La representación de un sólido como sistema de átomos que tienen la libertad para vibrar alrededor de un arreglo periódico de posiciones de equilibrio, desarrollado en las secciones anteriores, basta para explicar el comportamiento observado del calor específico y, también, es suficiente para entender la expansión térmica de los sólidos. No obstante, en este caso se encuentra que si los átomos del cristal son simples osciladores armónicos ideales, no puede haber una expansión térmica en absoluto, de acuerdo con el pensamiento de la mecánica clásica ni la cuántica, y que el efecto total de la expansión térmica de un cristal real depende de la inarmonía de las vibraciones de la red.

Este resultado se puede comprender cualitativamente considerando la energía potencial de interacción entre átomos cercanos, que debe tener la forma de una función de la distancia interatómica, como se ilustra en la figura 6.5. El mínimo en la curva de energía potencial, en B , es la posición clásica de equilibrio del átomo en cuestión cuando está en reposo. Si las fuerzas interatómicas fueran tales que el átomo al activarlo por excitación térmica vibrara alrededor de su posición de equilibrio, como un oscilador armónico clásico ideal, entonces la curva potencial de esta parábola perfecta cuyo vértice se ubicaría en B . En un "pozo" de potencial de esta naturaleza, el átomo ejecutaría vibraciones armónicas alrededor del punto de equilibrio B , las excursiones máximas a partir de dicho punto de equilibrio en ambas direcciones serían iguales, y la distancia interatómica promedio ($\bar{x}$) sería igual a la constante de red a temperatura cero, a . Así pues, no habría ninguna expansión térmica en absoluto.

Sin embargo, en realidad, el cristal se desintegra al aplicarle una cantidad finita de energía y, por tanto, el pozo potencial en el que vibran los átomos debe tener aproximadamente la apariencia que se ilustra en la figura 6.5. En este caso, aunque es casi parabólico alrededor del punto mínimo B , el verdadero pozo se desvía cada

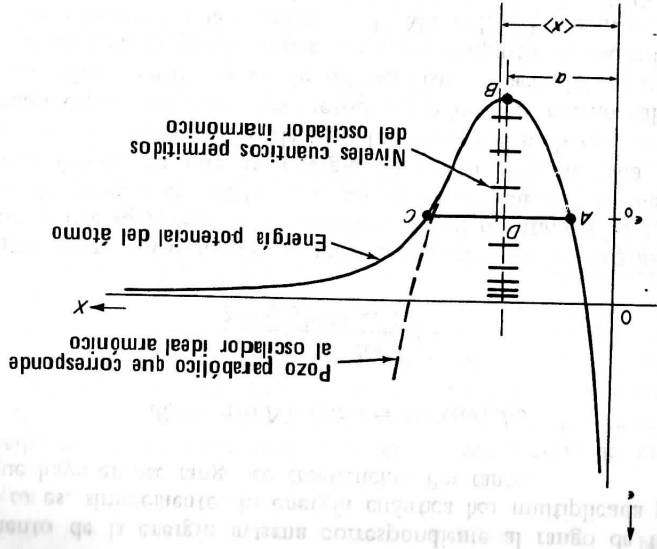


Figura 6.5. Representación de la energía potencial de un solo átomo del cristal en función del espaciamiento interatómico, ilustrando el papel de la componente inarmónica en la expansión térmica.

vez más de la forma parabólica conforme aumenta la distancia que lo separa del punto mínimo. Si el átomo tiene una energía e_0 , como debe ser, de acuerdo con el cuadro clásico, deberá vibrar entre los límites de amplitud extrema A y C , siendo las vibraciones de naturaleza más bien inarmónica. No obstante, la distancia DC entre la posición de equilibrio y la posición de máxima extensión es ahora mayor que la distancia AD entre la posición de equilibrio y la posición de máxima compresión. La distancia interatómica promedio $\langle x \rangle$ es, por tanto, mayor que la constante de red a temperatura cero y se observa una expansión térmica. Se puede demostrar que esta observación clásica del efecto lleva a la conclusión de que la expansión térmica $\langle x \rangle - a$ es directamente proporcional a la temperatura o que el coeficiente de expansión térmica $d\langle x \rangle / dT$ es independiente de la temperatura. Esto concuerda bastante bien con lo observado en la mayoría de las sustancias, en el rango de temperatura ambiente o un poco por encima de ella.

No obstante, a temperaturas bajas, el coeficiente de expansión térmica observado en la mayoría de los materiales se hace mucho más pequeño que el valor clásico y, en efecto, tiende a cero conforme la temperatura absoluta se acerca a cero. También aquí la representación clásica se hace inaplicable y los átomos del cristal deben considerarse como osciladores cuánticos y no como clásicos. Para calcular la expansión térmica, primero se debe resolver la ecuación de Schrödinger utilizando un potencial inarmónico (por lo general basta con modificar el potencial armónico (4.12-6) mediante la adición de un término cúbico en x) para obtener los niveles energéticos e_n y las funciones de onda correspondientes a este potencial modificado y, a continuación, se debe encontrar el valor esperado $\langle x \rangle_n$ para cada estado energético permisible según (4.8-11). Entonces, la distancia interatómica, promedioada sobre una distribución de Maxwell-Boltzmann, debe escribirse (en analogía con (6.2-1)) como

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_n \langle x \rangle_n e^{-e_n/kT}}{\sum_n e^{-e_n/kT}} \quad (6.5-1)$$

en donde la suma se toma sobre todos los niveles de un oscilador inarmónico. Los detalles de este procedimiento son muy complejos y no se presentarán aquí. El coeficiente de expansión térmica calculado mediante este método se acerca a cero y concuerda aceptablemente con los experimentos sobre un amplio rango de temperaturas.

6.6 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA RETICULAR DE LOS SÓLIDOS

La conducción de calor en los sólidos es un proceso en el que las vibraciones de red desempeñan también un papel importante. En los cristales metálicos en los que se tienen grandes concentraciones de electrones libres, éstos hacen aumentar notablemente la conductividad térmica y, en efecto, constituyen el mecanismo principal para el transporte de energía térmica a través del cristal. El estudio de la conductividad térmica electrónica en los metales se facilitó realizándolo a la luz de la teoría del electrón libre de los metales y, por tanto, se pospondrá hasta un capítulo posterior. Sin embargo, en sustancias no metálicas, el transporte de calor a través del cristal se debe exclusivamente a las vibraciones de la red.

La conductividad térmica se define generalmente como una situación de flujo térmico unidimensional, en la que hay una diferencia de temperatura ΔT sobre una distancia Δx , originando un flujo de calor ΔQ , en una superficie A dentro de un tiempo Δt . La conductividad térmica es el coeficiente de proporcionalidad entre el flujo de calor por unidad de área y el gradiente de temperatura. De acuerdo con esta definición, se puede escribir

$$J_{qx} = \frac{1}{\Delta Q} \frac{\Delta Q}{\Delta t} = -K \frac{\Delta x}{\Delta T} \quad (6.6-1)$$

en donde K es el coeficiente de conductividad térmica y J_{qx} el flujo de calor por unidad de área o la densidad de corriente térmica. El signo menos es obligatorio, ya que K se considera como una cantidad positiva; pues, con un gradiente de temperatura positivo se obtendría una corriente térmica negativa. Si se conserva la energía térmica, la corriente térmica debe obedecer siempre a la ecuación de continuidad de la forma

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_q = \frac{\partial J_{qx}}{\partial x} = - \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (6.6-2)$$

Si se combinan (6.6-2) y (6.6-1), se puede ver fácilmente que la temperatura (y , por ende, la energía térmica por átomo) debe obedecer a una ecuación diferencial de la forma

$$K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (6.6-3)$$

Esta ecuación diferencial parcial es esencialmente la misma que la ecuación que describe el transporte por difusión de partículas móviles en un medio en el que existe un gradiente de concentración. Difiere de la ecuación para la propagación radiactiva (3.1-12) en que el lado derecho es la primera derivada con respecto al tiempo y no la segunda derivada. Sus soluciones características tienen un comporta-

miento exponencial en lugar de armónico con respecto al tiempo, como se verá más adelante en un capítulo posterior.

En un sistema compuesto de osciladores armónicos ideales, los diversos modos normales de oscilación del sistema son completamente independientes los unos de otros, no existiendo en absoluto ningún acoplamiento entre los diferentes modos normales de vibración. Si se excita un modo normal dado de dicho sistema, éste vibrará en forma estable en ese mismo modo normal durante un período indefinido. En un sistema de este tipo, la energía de vibración se propaga directamente por radiación acústica en lugar de hacerlo por un proceso mucho más lento que se asocia con la conducción térmica. Así pues, la energía fluye a través del sistema con la velocidad del sonido, y no existe un mecanismo mediante el cual se pueda hacer aleatoria esta energía y mediante el cual se crea una resistencia térmica, de modo que la conductividad térmica del espécimen es esencialmente infinita. Estas observaciones son aplicables a los osciladores cuánticos al igual que a los osciladores clásicos. Este estado de cosas se puede describir en función de los fonones mediante la proposición de que los fonones correspondientes a diferentes vibraciones armónicas de modo normal no interactúan entre sí en absoluto —o que su sección transversal de interacciones mutuas es cero.

Si se introduce una pequeña inarmonía en dicho sistema, se produce un acoplamiento entre los diversos modos normales. En este caso, si en un principio se excita un solo modo normal, la energía que inicialmente pertenece a este modo se transferirá gradualmente a otros modos normales que pueda tener el sistema y, así, quedará aleatorizada. En el lenguaje de los fonones, se puede decir que los fonones que representan las diferentes vibraciones de modo normal del sistema, interactúan (o chocan) unos con otros. En otras palabras, un grupo de fonones correspondientes a un solo modo normal del sistema armónico interactúan (o dispersarán unos a otros) de tal forma que, después de cierto tiempo, las cantidades de movimiento de cada fonón y sus direcciones de propagación cambiarán de una manera esencialmente aleatoria. La distribución de los fonones se convierte así, en una distribución que representa una selección más o menos aleatoria de los modos normales del sistema, dentro de las restricciones impuestas por la conservación de energía y la cantidad de movimiento en las interacciones individuales.

De acuerdo con esto, es evidente que la conductividad térmica sería infinita, de no ser por la inarmonía de las vibraciones de red. La fuerza de la componente de inarmonía del potencial interatómico es, por tanto, un factor primordial en la determinación de la conductividad térmica. Puesto que la magnitud de la inarmonía aumenta de acuerdo con la amplitud de vibración, es de esperarse que la conductividad térmica disminuya conforme se incrementa esta amplitud, llegando a una reducción de la conductividad térmica de la red al aumentar la temperatura. Este efecto se observa de un modo muy general en los experimentos efectuados a temperaturas lo suficientemente elevadas. Una medición inversa de la fuerza de la interacción inarmónica entre los átomos de cristal, está dada por la distancia promedio que un fonón puede recorrer entre las colisiones aleatorizadoras o fenómenos de dispersión en que intervienen otros fonones. Esta distancia se conoce como la trayectoria libre media para las interacciones fonón-fonón y la conductividad térmica de los sólidos se puede entender con mayor facilidad *sobre una base* cualitativa en términos de la trayectoria libre media. En secciones posteriores se tendrá la ocasión de analizar la trayectoria libre media de los sólidos se comprenderá con mayor claridad considerando al cristal como un recipiente que encierra un "gas" de fonones. Primero se desarrollará una fórmula para la conductividad térmica de un gas monoatómico ideal y luego se examinará cómo se puede aplicar a la red de un sólido cristalino. En primer lugar, se debe definir el número de partículas de un gas ideal

que tienen una velocidad en el rango de dv alrededor de v , que cruzan un elemento de área dS por unidad de tiempo, desde una dirección que queda dentro del rango angular $d\theta$ alrededor del ángulo polar θ . Esta cantidad es la mitad del número dentro del rango de velocidad en el interior de una columna cuya sección transversal es $dS \cos \theta$ (que es la proyección del área dS sobre un plano normal a la dirección θ) que queda a una distancia de r centímetros del elemento de área propiamente dicho. Esta situación se ilustra en la figura 6.6. El factor un medio se incluye porque, en promedio, sólo la mitad de las partículas dentro de la columna que va a lo largo de la dirección θ , están encaminadas hacia el elemento de área, y el resto va en dirección opuesta. Si $n(v)dv$ es el número de partículas por unidad de volumen que tienen la velocidad dentro del rango v alrededor de v , entonces, el número que cruza el elemento de área es

$$dn = \frac{1}{2} v \cdot n(v) dv \cdot \frac{4\pi \sin \theta d\theta}{4\pi \cos \theta} \cdot dS \cos \theta = \frac{1}{2} v n(v) \sin \theta d\theta dv dS. \quad (6.6-4)$$

El factor asociado con $\sin \theta$ anterior representa la relación del ángulo sólido subtendido por $d\theta$ alrededor de θ y el ángulo sólido 4π subtendido por todo el espacio; es evidente que ese factor debe aparecer también en la expresión. Si se integra sobre v utilizando la distribución Maxwell-Boltzmann (5.4-14) (y recordando que la distribución de velocidad es independiente de θ), se obtiene

$$n(\theta) d\theta = \frac{1}{2} n \sin \theta d\theta dS \quad (6.6-5)$$

con c dada por (5.4-20), como el resultado deseado. En este punto conviene hacer notar que el problema de la conducción térmica siempre implica un flujo de energía y un gradiente de temperatura, es decir que el sistema en cuestión *nunca* se encuentra en un estado de equilibrio térmico. Por esta razón, no es estrictamente correcto utilizar las funciones de distribución estadística que se aplican a sistemas en equilibrio. Sin embargo, si el gradiente de temperatura del sistema es tan pequeño que la variación fraccional de la temperatura absoluta sobre una trayectoria libre media es reducida, se justifica el uso de la distribución en equilibrio como una aproximación. En todo caso, el problema se limitará aquí al estudio de sistemas de esta naturaleza. La cuestión del uso de distribuciones estadísticas en sistemas que no están en equilibrio, se examina en el siguiente capítulo.

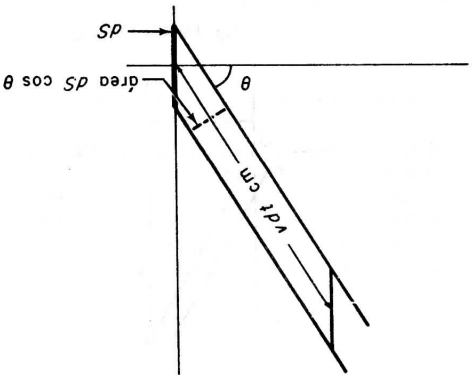


Figura 6.6. Geometría de partículas que fluyen a través de un plano, usadas en el cálculo de la sección 6.6.

Por lo pronto, considérese la situación ilustrada en la figura 6.7. Se supone que existe un gradiente de temperatura a lo largo del eje x , de tal manera que las partículas en el origen tienen una energía promedio ϵ y las que se encuentran a una corta distancia hacia la izquierda tienen la energía promedio $\epsilon + \Delta\epsilon$. Supóngase que una partícula principia a una distancia l del origen y cede su energía a la distribución en el origen, en una colisión que se produce en ese lugar. De acuerdo con la expansión de Taylor, la energía de esta partícula es

$$\epsilon + \Delta\epsilon = \epsilon + \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \Delta x = \epsilon + (l \cos \theta) \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \quad (6.6-6)$$

Por supuesto, para esta partícula se tendrá otra que va en dirección opuesta y que transporta ϵ energía desde el origen hasta el punto inicial de la primera partícula. El transporte neto de energía es $\Delta\epsilon = (l \cos \theta) (\partial \epsilon / \partial x)$, y, puesto que el valor promedio de l es simplemente la trayectoria libre media entre las colisiones aleatorias, que se denominará λ , el transporte neto de energía por partícula, promediada sobre la distribución de las longitudes de trayectoria l , es

$$\epsilon = (\lambda \cos \theta) \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \quad (6.6-7)$$

Para partículas con un ángulo polar θ , de acuerdo con (6.6-5) y (6.6-7), se produce un flujo neto de energía ΔF por unidad de área, en donde

$$\Delta F = \frac{\Delta\epsilon \cdot n(\theta) d\theta}{1} = \frac{2}{1} n\lambda \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \quad (6.6-8)$$

Al integrar sobre el ángulo polar θ entre los límites de 0 y π se puede ver fácilmente que el flujo total de energía debe ser $\frac{2}{3} n\lambda (\partial \epsilon / \partial x)$. No obstante, de acuerdo con la definición de la conductividad térmica, K (6.6-1), esto debe ser igual también a $K (\partial T / \partial x)$. De acuerdo con esto,

$$K \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{3} n\lambda \frac{\partial \epsilon}{\partial x} = \frac{1}{3} n\lambda \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (6.6-9)$$

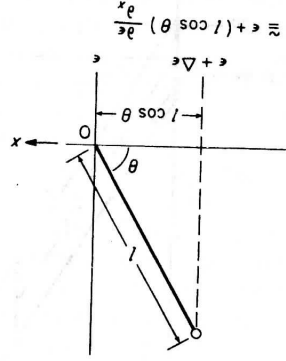


Figura 6.7. Trayectoria de una partícula en un sistema que contiene un gradiente de temperatura en la dirección x .

por lo cual,

$$K = \frac{1}{3} n\lambda \frac{\partial \epsilon}{\partial T} = \frac{1}{3} c_p \lambda c_v \quad (6.6-10)$$

de donde, por definición, el calor específico c_p es $n(\partial \epsilon / \partial T)$.

Este resultado, que se acaba de derivar para un gas ideal de Maxwell-Boltzmann, es aplicable también a una distribución de fonones, a condición de que se sobreentienda que la velocidad $\bar{c}$ se refiere a una velocidad promedio de fonón, esto es, a una velocidad promedio de *sonido* dentro del cristal. [Se recordará que la distribución de Boltzmann se utilizó sólo para velocidades promedio al obtener (6.6-5).] Entonces, de acuerdo con (6.6-10), el problema de determinar la conductividad térmica de red se puede reducir esencialmente a la determinación de la trayectoria libre media de los fonones en el cristal, ya que la velocidad del sonido y el calor específico se pueden medir o calcular con facilidad. Desgraciadamente este problema no es tan sencillo. Reproducir el trabajo comprendido en su cálculo queda más allá del alcance de este libro. Peters,¹⁰ fue el primero en resolver este problema, y encontró que λ es proporcional a $1/T$ a temperaturas elevadas y a $e^{\Theta/2T}$ a temperaturas bajas. De acuerdo con esto, la conductividad térmica se deberá hacer infinitamente grande conforme la temperatura se acerca al cero absoluto, ya que el producto de c_p y λ divergirá al infinito en este límite. Sin embargo, en realidad, a temperaturas muy bajas la trayectoria libre del fonón deja de estar limitada por las interacciones fonón-fonón y se ve limitada, por el contrario, por la dispersión de fonones mediante impurezas e imperfecciones en el cristal o bien, en cristales muy puros, por las superficies de la misma muestra de cristal. En este último caso, se ha encontrado que la conductividad térmica del cristal es una función del tamaño de la muestra! En cualquier caso, la trayectoria libre media tiende a un límite finito conforme T se acerca a cero, y la conductividad se acerca a cero conforme T tiende a cero, debido al hecho de que c_p se desvanece en el límite de la temperatura cero. Entonces, al incrementarse la temperatura la conductividad térmica aumenta de cero a cierto valor máximo y luego disminuye conforme la temperatura se incrementa más todavía. Este comportamiento cualitativo se ha observado, efectivamente, de un modo experimental en la mayoría de los casos y las magnitudes de los valores calculados (6.6-10) a partir de los valores calculados de λ , concuerdan con los datos experimentales en el orden de magnitud. Casimir¹¹ fue el primero en estudiar el efecto de la dispersión a través de las fronteras del cristal, y Klemens¹² fue quien trató detalladamente el efecto de ciertos tipos de imperfecciones.

EJERCICIOS

1. Demuestre de un modo explícito, utilizando la estadística de Maxwell-Boltzmann, que la energía promedio de un oscilador armónico clásico tridimensional es sencillamente tres veces la de un oscilador armónico clásico unidimensional a la misma temperatura y que, por tanto, no importa si el cristal de N átomos se considera como un conjunto de N osciladores tridimensionales o bien, como $3N$ osciladores unidimensionales.
2. Calcule, por el método de Debye, la capacidad calorífica de una red cristalina periódica bidimensional que contiene N átomos idénticos, y demuestre que a temperaturas bajas, la capacidad calorífica varía con la temperatura como T^2 . ¿Cuál es el límite en alta temperatura para la capacidad térmica?

10 R. Peters, Ann. Physik 3, 1055 (1929).
11 H. B. G. Casimir, Physica 5, 495 (1938).
12 P. G. Klemens, Proc. Roy. Soc. A208, 108 (1951).

3. Calcule la temperatura de Debye Θ para (a) diamante, (b) germanio, (c) cobre y (d) plomo, y compare sus resultados con los valores publicados de los datos experimentales de la capacidad térmica.

4. Utilice la relación de Planck para expresar la energía de un fonón en relación con su frecuencia y la relación de De Broglie para expresar la cantidad de movimiento en función del número de onda; encuentre una expresión para la "masa" equivalente de un fonón de energía térmica promedio a 300° K, y compare este valor con la masa electrónica. Puede suponer que k es tan pequeña que se puede hacer caso omiso de los efectos de dispersión.

5. Demuestre que el valor promedio $\langle x \rangle_n$ de la amplitud de un oscilador armónico cuántico, en el mismo estado de energía, es cero.

6. Utilice las leyes de la termodinámica para demostrar que la diferencia entre el calor específico de una sustancia a presión constante y a volumen constante está dada por

$$c_p - c_v = \frac{9\alpha^2 VT}{K_{iso}}$$

en donde α es el coeficiente lineal de expansión y K_{iso} es la compresibilidad isotérmica $-V^{-1}(\partial V/\partial P)_T$. Nota: Observe que, de acuerdo con las relaciones de Maxwell $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$.

7. Sea un conjunto de N sistemas idénticos que tienen sólo dos niveles de energía, a las energías cero y ϵ_0 . Suponiendo que los sistemas son distinguibles, encuentre (a) la energía interna del conjunto, (b) la capacidad térmica, (c) las expresiones aproximadas para la capacidad térmica en los límites de temperatura alta y baja. Grafique la capacidad térmica en función de la temperatura.

8. Para el conjunto de sistemas que se vio en relación con el ejercicio 7, demuestre que la capacidad térmica alcanza un valor máximo a una temperatura T_0 para la que

$$x \tanh x = 1$$

en donde $x = \epsilon_0/2kT$. Demuestre también que la capacidad térmica a esta temperatura está dada por

$$c_p(\text{máx}) = Nk(x_0^2 - 1)$$

en donde $x_0 = \epsilon_0/2kT_0$. Las contribuciones a la capacidad térmica de sistemas de esta naturaleza, se encuentran con frecuencia a temperaturas bajas en sustancias paramagnéticas y se conocen también con el nombre de *anomalías de Schottky*.

9. De acuerdo con la expresión de la mecánica cuántica $\epsilon = (\frac{1}{2} + n_x + n_y + n_z)\hbar\omega_0$ (en donde n_x, n_y y n_z pueden ser cero o enteros positivos) para los niveles de energía de un oscilador armónico tridimensional, demuestre, en el límite de las energías grandes en donde $\epsilon \gg \hbar\omega_0$ y $d\epsilon \gg \hbar\omega_0$, que el número de estados cuánticos dentro de un rango $d\epsilon$ alrededor de la energía ϵ , está dado por $g(\epsilon)d\epsilon = \epsilon^2 d\epsilon/2(\hbar\omega_0)^3$.

10. Utilice el resultado del problema 9 para demostrar que la expresión $\langle \epsilon \rangle = 3kT$ para la energía promedio de un oscilador armónico clásico tridimensional de un sistema cuyos miembros están distribuidos en energía de acuerdo con la ley de Boltzmann, se puede obtener sencillamente evaluando la expresión

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\int \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon}{\int f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon}$$

Compare críticamente los aspectos físicos de este método y el que se utilizó para obtener el mismo resultado en la sección 6.1.

REFERENCIAS GENERALES

P. G. Klemens, *Thermal Conductivity and Lattice Vibrational Modes*, en *Solid State Physics, Advances in Research and Applications*, Vol. 7, Academic Press, Nueva York (1959), pp. 1-98.

1. de Lannay, *The Theory of Specific Heats and Lattice Vibrations*, en *Solid State Physics, Advances in Research and Applications*, Vol. 2, Academic Press, Nueva York (1956), pp. 219-303.

R. B. Leighton, *Principles of Modern Physics*, McGraw-Hill Book Co., Inc., Nueva York (1959), capítulo 6.

R. B. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Clarendon Press, Oxford (1955), capítulo II.

R. Seltz, *Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill Book Co., Inc., Nueva York (1940), capítulo III.