

## TEMA 5. ESTADÍSTICAS CUÁNTICAS

### 5.1. GAS IDEAL CUÁNTICO

Un gas ideal cuántico es un sistema formado por partículas idénticas, indistinguibles que interactúan débilmente entre sí.

El número de ocupación ( $n_r$ ) = nº de partículas en cada estado cuántico de partícula.

→ Para obtener la función de partición necesitamos saber si las partículas son fermiones o bosones.

→  $\bar{n}_r$  = número medio ocupacional (promedio estadístico)

### 5.2. PRINCIPIO IDENTIDAD DE LAS PARTÍCULAS

Las partículas se dicen idénticas si sus propiedades intrínsecas son las mismas (masa, carga, espín, ...)

Supongamos que dos partículas que se encuentran en regiones del espacio donde sus funciones de onda permanecen netamente separadas (disjuntas)  $\Rightarrow$  podemos distinguirlos y etiquetarlos como (1) y (2).

→ si su movimiento lleva a una situación en la que sus funciones de onda se solapan, siendo no nula la probabilidad de presencia simultánea en un mismo dominio (colisión) perdemos la traza  $\Rightarrow$  perdemos la info sobre la identidad de las partículas irreversiblemente.

→ sucede continuamente en un gas ideal (de ahí la indistinguibilidad).

Colisión. Clásicamente podemos seguir la trayectoria de cada partícula tras el choque si conocemos sus posiciones y momentos antes del mismo. Cuánticamente, el ppio de incertidumbre limita el conocimiento de las posiciones y momentos de las partículas  $\Rightarrow$  pérdida del concepto de trayectoria.

→ CAJERA DE NEBLA. Posibilita el seguimiento de la trayectoria promedio de un hat de partículas.

- en ningún caso podremos saber de qué partícula en concreto se trata.

- la transferencia de momento entre las moléculas del gas y las partículas procedentes de la colisión produce la condensación de vapor de agua.

#### 5.2.1. PRIO INDISTINGUIBILIDAD

Resultado principal de la teoría de partículas idénticas, y puede enunciarse de la siguiente forma:

##### PRIO INDISTINGUIBILIDAD

En un sistema de partículas idénticas, dos estados que difieren únicamente en la permutación de las partículas son iguales.

- permutación debe invariar todos los observables físicos del sistema.

- las funciones de onda poseen propiedades relacionadas con las operaciones de permutaciones: la física no debe cambiar en una rotación del espacio.

El ppio de identidad de las partículas enunciado para las funciones de onda del sistema se expresa:

##### POSTULADO DE SIMETRIZACIÓN

La función de onda de un sistema de partículas idénticas tiene una simetría bien definida: completamente simétrica o completamente antisimétrica.

- este principio necesita ser completado asignando un tipo de simetría a cada clase de partículas idénticas.

→ La función de onda de un sistema de  $N$  partículas idénticas será  $\psi(\xi_1, \dots, \xi_N)$

$$|\psi(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_k, \dots, \xi_N)|^2 = |\psi(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N)|^2$$

$$\psi(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_k, \dots, \xi_N) = e^{-i\alpha} \psi(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N) \quad \forall i, k, \alpha \in \mathbb{R}$$

→ acumulación de una fase global como consecuencia permutación.

## 5.2.2. TH SPIN-ESTADÍSTICA

### TH SPIN-ESTADÍSTICA

- Las partículas con SPIN ENTERO tienen asociada una función de onda totalmente SIMÉTRICA = BOSONES  
 $e^{-i\phi} = 1$
- Las partículas con SPIN SEMIENTERO tienen asociada una función de onda totalmente ANTISIMÉTRICA = FERMIONES  
 $e^{-i\phi} = -1$

## 5.2.3 PPA EXCLUSION

En un sistema formado por fermiones no pueden existir dos o más partículas en el mismo estado cuántico

→ Supongamos que los estados cuánticos  $E_i, E_k$  de dos partículas en un sistema fermiónico coinciden. Entonces

$$\begin{aligned} \psi(E_1, \dots, E_i, \dots, E_k, \dots, E_i, \dots, E_N) &= \psi(E_1, \dots, E_k, \dots, E_i, \dots, E_N) \\ \psi(E_1, \dots, E_i, \dots, E_k, \dots, E_i, \dots, E_N) &= -\psi(E_1, \dots, E_k, \dots, E_i, \dots, E_N) \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{por ser} \\ \text{fermiones} \end{array} \right\} \Rightarrow \psi(E_1, \dots, E_i, \dots, E_i, \dots, E_N) = 0$$

PROBABILIDAD NULA (suceso imposible)  
(única posibilidad por verificar ambas condiciones)

→ La descripción de un microestado en un sistema de partículas idénticas no puede incorporar ningún dato relacionado con la identidad de las partículas. Si las partículas son independientes el hamiltoniano será

$$H_{\text{int}} \ll \Rightarrow H = \sum_{i=1}^N H_i$$

→ Los microestados (estados estacionarios) del sistema están caracterizados por los  $N$  estados estacionarios individualmente

$$|\Psi\rangle = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle \quad \text{con } |\phi_i\rangle = \text{autoestado del hamiltoniano } H_i \text{ asociado al autovalor } E_i \text{ de la energía de la partícula.}$$

El espectro energético de cada partícula está determinado por la autogeneración del hamiltoniano de esa partícula

• Podríamos intentar describir el microestado del sistema global especificando el nivel de energía en que se encuentre cada una de las partículas

• Sin embargo, no podemos saber qué partículas están en un determinado nivel de energía, solo CUÁNTAS

Para la descripción de los microestados usamos los números de ocupación  $n_r$  de cada nivel  $r$ -ésimo de energía

MICROESTADO = conjunto de  $n$  cuánticos  $\{n_r\}$

- BOSONES  $\equiv n_r = 0, 1, 2, \dots$
- FERMIONES  $\equiv n_r = 0, 1$   $\equiv$  ppa exclusión (fermiones)

→ Los números de ocupación permiten determinar inequívocamente el estado del sistema y su energía

$$E = \sum_r n_r E_r$$

$$N = \sum_r n_r$$

$$\bar{A} = \sum_r n_r A_r$$

Los números de ocupación contienen toda la INFO ESTADÍSTICA de los SIST. DE PARTÍCULAS IDÉNTICAS.

## 5.2.4. FUNCIÓN PARTICIÓN GAS IDEAL CUÁNTICO.. ANÁLISIS GRAN-CANÓNICO.

Notación  $\left\{ \begin{array}{l} (R, E_r, N_r) \equiv \text{sistema global} \\ (r, E_r, n_r) \equiv \text{partículas individuales} \end{array} \right.$

La función de partición de un gas será, en el colectivo canónico

$$Z = \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta \sum_r n_r E_r}$$

donde hemos usado que un microestado del sistema se describe mediante una colección de números de ocupación  $R = \{n_r\}_{r \in r}$

→ en el conjunto canónico (representativo sist cerrado) los números de ocupación no pueden ser totalmente arbitrarios sino que entre los mismos existe una ligadura determinada por la constancia del nº total de partículas en el sistema

$$N = \sum_r n_r = \text{cte} \quad \Rightarrow \quad Z = \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ N = \sum_r n_r}} e^{-\beta \sum_r n_r E_r}$$

la ligadura dificulta mucho la suma al ser partículas idénticas  $\Rightarrow$  TRABAJAREMOS CON COLECTIVIDAD GRAN-CANÓNICA (sist. abierto y nos quitamos el problema)

La gran función de partición:

$$\Delta = \sum_{\text{todos los microestados}} e^{-\beta \sum_r n_r E_r + \beta \mu \sum_r n_r} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \sum_{\substack{R \\ N \text{ fijo}}} e^{-\beta E_R}$$

microestado para un N determinado

que puede escribirse de la forma:

$$\Delta = \sum_R \exp \left\{ -\beta \sum_r n_r E_r + \beta \mu \sum_r n_r \right\} = \sum_R \prod_r e^{-\beta (E_r - \mu) n_r} = \sum_{n_1, n_2, \dots} \prod_r e^{-\beta (E_r - \mu) n_r} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \prod_r e^{-\beta (E_r - \mu) n_r}$$

$$\Delta = \prod_r \sum_{n_r=0}^{n_{\max}} e^{-\beta (E_r - \mu) n_r}$$

### Ecuación de Estado

La presión estadística está dada por la expresión usual de la colectividad gran-canónica

$$\bar{P} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Delta}{\partial V} \right)_{T, \mu}$$

→ la posible dependencia de la función de partición en el volumen del sistema está contenida en las energías individuales  $E_r$ ; por lo tanto:

$$P = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Delta}{\partial V} \right) = \frac{1}{\beta \Delta} \left\{ \sum_r \left[ -\beta \sum_r n_r \frac{\partial E_r}{\partial V} \right] e^{-\beta \sum_r n_r E_r + \beta \mu \sum_r n_r} \right\} = - \sum_r \frac{\partial E_r}{\partial V} \sum_{\text{Suma todos los microestados}} \frac{n_r}{\Delta} e^{-\beta \sum_r n_r E_r + \beta \mu \sum_r n_r}$$

$$\Rightarrow \boxed{P = - \sum_r \frac{\partial E_r}{\partial V} \bar{n}_r}$$

→ hemos utilizado que

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Delta}{\partial \mu} \right) = \frac{1}{\beta} \sum_r \left[ \beta \sum_r n_r \frac{1}{\Delta} e^{-\beta \sum_r n_r E_r + \beta \mu \sum_r n_r} \right] = \frac{1}{\beta} \sum_r \sum_r n_r \frac{e^{-\beta \sum_r n_r E_r + \beta \mu \sum_r n_r}}{\Delta} = \sum_r \bar{n}_r$$

$$\boxed{\bar{n}_r = - \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Delta}{\partial E_r} \right)}$$



Si tenemos por ejemplo una partícula en una caja, los autovalores de la energía

$$E_r = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[ \left( \frac{n_x}{a_x} \right)^2 + \left( \frac{n_y}{a_y} \right)^2 + \left( \frac{n_z}{a_z} \right)^2 \right] \xrightarrow[\text{caja cúbica}]{a_x=a_y=a_z=a} E_r = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{con } a = V^{1/3}$$

$$\Rightarrow \bar{P} = - \sum_r \frac{\partial E_r}{\partial V} \bar{n}_r = \sum_r \frac{2}{3} \frac{\bar{n}_r E_r}{V} \Rightarrow \boxed{\bar{P} = \frac{2}{3V} \bar{E}} = \text{presión estadística de un sistema de partículas idénticas en una caja (válido para fermiones y bosones)}$$

$$\rightarrow \text{Gas ideal monoatómico} \begin{cases} \bar{P}V = Nk_B T \\ \bar{E} = \frac{3}{2} Nk_B T \end{cases} \Rightarrow \bar{P}V = \frac{2}{3} \bar{E} \quad (\text{es estado similar pero viola 3º p.p.o.}) \quad \rightarrow \text{no para fotones ni gases poliatómicos.}$$

## 5.3. ESTADÍSTICAS DE F-D, B-E, M-B

La obtención de la función de partición y consecuentemente de la distribución de partículas depende, obviamente, del tipo de partículas de que se trate pues la suma para calcular  $\Omega$  depende del número máximo de partículas que pueda haber en cada nivel de energía de partícula.

→ sin restricción caso bosónico

→ 0 o 1 en el caso de los fermiones

### 5.3.1. FERMIONES: ESTADÍSTICA FERMI-DIRAC (F-D)

Las partículas que componen el sistema (gas ideal cuántico) son fermiones, por tanto:

$$\boxed{n_{\max} = 1} \quad \Rightarrow \text{no puede haber más de dos partículas en el mismo estado}$$

La gran función de partición queda entonces

$$\frac{\Omega}{\Omega_{FD}} = \prod_r \sum_{n_r=0}^1 e^{-\beta(E_r - \mu)n_r} \rightarrow \boxed{\frac{\Omega}{\Omega_{FD}} = \prod_r (1 + e^{-\beta(E_r - \mu)})}$$

Si hacemos el logaritmo neperiano  $\ln \frac{\Omega}{\Omega_{FD}} = \sum_r \ln(1 + e^{-\beta(E_r - \mu)})$  podemos obtener los valores medios de distintas magnitudes usando las relaciones del Gran Canónico:

NÚMERO MEDIO DE PARTÍCULAS EN EL SISTEMA

$$(A) \bar{N} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \frac{\Omega}{\Omega_{FD}}}{\partial \mu} \right) = \sum_r \frac{e^{-\beta(E_r - \mu)}}{1 + e^{-\beta(E_r - \mu)}} = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(E_r - \mu)} + 1} = \sum_r \bar{n}_r \Rightarrow \boxed{\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta(E_r - \mu)} + 1}} = \text{DISTRIBUCIÓN FERMI-DIRAC}$$

donde  $\mu = \text{potencial químico} \equiv \text{NIVEL DE FERMI} \Rightarrow \boxed{\mu(T=0) = E_F} \equiv \text{energía Fermi}$

relaciones gran canónico

$$(B) \bar{n}_r = - \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \frac{\Omega}{\Omega_{FD}}}{\partial E_r} \right) = \frac{e^{-\beta(E_r - \mu)}}{1 + e^{-\beta(E_r - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(E_r - \mu)} + 1} \quad \equiv \text{expresiones coinciden}$$

→ la distribución obtenida anteriormente verifica el p.p.o. exclusión de Pauli:

$$0 \leq e^{\beta(E_r - \mu)} < \infty \Rightarrow \boxed{0 \leq \bar{n}_r \leq 1}$$

# ANÁLISIS DISTRIBUCIÓN F-D A DIFERENTES TEMPERATURAS

## (i) A $T=0$

A la temperatura del cero absoluto la distribución de Fermi predice dos comportamientos antagónicos:

$$\left. \begin{aligned} E_r > \mu &\Rightarrow e^{\beta(E_r - \mu)} \rightarrow \infty \Rightarrow \bar{n}_r = 0 \\ E_r < \mu &\Rightarrow e^{\beta(E_r - \mu)} \rightarrow 0 \Rightarrow \bar{n}_r = 1 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Los niveles por debajo de la energía de Fermi} \\ \text{están ocupados, mientras los que tienen una} \\ \text{energía más alta están vacíos.} \end{array}$$

( $\mu(T=0) = E_F \equiv \text{energía Fermi}$ )

→ esto se debe a que, para  $T=0$ , todas las partículas tienden a ocupar niveles con menor energía posible; por el ppio de exclusión, se va situando cada partícula en un nivel en orden ascendente, empezando por el estado fundamental hasta agotarse el n° de partículas.

## OBTENCIÓN ENERGÍA DE FERMÍ

Para un sistema macroscópico, la densidad entre los diferentes niveles de energía del sistema es muy pequeña  $\Rightarrow$  paso al continuo para obtener la función de partición y los valores medios de las magnitudes del sistema.

DENSIDAD ESTADOS. El n° de estados con energía entre  $E$  y  $E+dE$  viene dado por la densidad de estados

$$\boxed{d\Omega(E) = g(E)dE} \quad \Rightarrow \quad d\Omega(E) = \underbrace{(2s+1)}_{\substack{\text{degeneración} \\ \text{estados}}} \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} E^{1/2} dE \quad (\text{degeneración partícula en una caja})$$

↳ degeneración = n° de estados de espín semientero por cada estado translacional

El n° de partículas con energías entre  $E$  y  $E+dE$

$$f_F(E)dE = \bar{n}(E)g(E)dE \quad \Rightarrow \quad \boxed{f_F(E)dE = (2s+1) \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \frac{E^{1/2}}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} dE} \quad \begin{array}{l} \text{con } s = \text{semientero} \\ \equiv \text{DISTRIBUCIÓN} \\ \text{PROBABILIDAD} \\ \text{F-D} \end{array}$$

→ una vez obtenida la distribución anterior, la media de cualquier magnitud se obtiene sumando a las partículas de energía  $E$  e integrando posteriormente sobre todos los valores de energía:

$$\boxed{\bar{A}(E) = \int_0^\infty A(E) f_F(E) dE} \quad \equiv \quad \text{VALOR MEDIO MAGNITUD A} \quad \boxed{\bar{A}(E) = \int_0^\infty \bar{n}(E) g(E) dE}$$

→ El número medio de partículas del sistema  $\bar{N}(T) = \sum_r \bar{n}_r = \int_0^\infty \bar{n}(E) g(E) dE = \int_0^\infty f_F(E) dE$  para  $T=0$  donde tenemos que  $\bar{n}(E) = \begin{cases} 0 & E > E_F \\ 1 & E < E_F \end{cases}$ :

$$\bar{N}(T=0) = \int_0^{E_F} g(E) dE = (2s+1) \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE = (2s+1) \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \frac{2}{3} (E_F^{3/2}) \Rightarrow$$

$$\boxed{E_F = \frac{h^2}{[2(2s+1)]^{2/3} 4m} \left( \frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}} \quad \equiv \quad \text{ENERGÍA FERMÍ GAS} \\ \text{FERMIONES}$$

## (ii) A $T > 0$

Cuando la temperatura se incrementa por encima del cero absoluto, los niveles de energía menor que la de Fermi comienzan a despopularse  $\Rightarrow$  se inicia la ocupación de los niveles de energía  $> E_F$

→ Mediante estas excitaciones únicamente podrán cambiar de estado aquellas fermiones que pasen a niveles desocupados  $\Rightarrow$  solo pueden pasar a estados excitados las partículas con energías próximas a  $\mu$  (en una banda  $k_B T$ )

→ Para cualquier  $T > 0$  K:

$$\boxed{\bar{n}_r(E_r - \mu) = \frac{1}{2}} \quad \left\{ \begin{array}{l} E_r > E_F \Rightarrow \bar{n}_r < \frac{1}{2} \text{ (población niveles } E > E_F) \\ E_r < E_F \Rightarrow \bar{n}_r > \frac{1}{2} \text{ (despoblación niveles } E < E_F) \end{array} \right.$$

## (iii) $T \rightarrow \infty$

$$\boxed{\bar{n}_r \rightarrow \frac{1}{2}} \quad \equiv \quad \text{Todos los niveles tienen la misma probabilidad de estar ocupados}$$

## 5.32. BOSONES. ESTADÍSTICA DE BOSE-EINSTEIN (B-E)

Las partículas que forman el gas son bosones y es posible tener más de una partícula en el mismo estado cuántico  $\Rightarrow$  el n° máximo de bosones por estado no tiene restricción alguna:  $n_{\max} = \infty$

La gran función de partición:

$$\Omega = \prod_r \sum_{n_r=0}^{\infty} e^{-\beta(E_r - \mu)n_r}$$

serie geométrica  
 $e^{-\beta(E_r - \mu)} \equiv r$   
por poder aplicar la serie  $e^{-\beta(E_r - \mu)} < 1$

$$\frac{\Omega}{\Omega_{BE}} = \prod_r \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_r - \mu)}} \right)$$

NOTA:  $\sum_{n=0}^{\infty} r^n = \frac{1}{1-r}$  con  $r < 1$

La gran función de partición de un gas de bosones está definida si el potencial químico  $\mu$  es que todas las energías de todos los estados cuánticos de la partícula.

Tomando el logaritmo neperiano:

$$\ln \frac{\Omega}{\Omega_{BE}} = - \sum_r \ln(1 - e^{-\beta(E_r - \mu)})$$

podemos calcular los valores medios de distintos valores.

(i) N° MEDIO PARTÍCULAS en EL SISTEMA

$$(A) \bar{N} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Omega_{BE}}{\partial \mu} \right) = \sum_r \frac{e^{-\beta(E_r - \mu)}}{1 - e^{-\beta(E_r - \mu)}} = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(E_r - \mu)} - 1} = \sum_r \bar{n}_r \Rightarrow \bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta(E_r - \mu)} - 1} \equiv \text{DISTRIBUCIÓN BOSE-EINSTEIN}$$

$$(B) \bar{n}_r = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Omega_{BE}}{\partial E_r} \right) = \frac{e^{-\beta(E_r - \mu)}}{1 - e^{-\beta(E_r - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(E_r - \mu)} - 1} \equiv \text{Coincide}$$

$\rightarrow$  de la condición de que  $E_r > \mu \forall r$   $\Rightarrow e^{\beta(E_r - \mu)} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \infty \Rightarrow \bar{n}_r \rightarrow 0 \forall r, T \rightarrow 0 = \text{todos los partículas en el estado fundamental.}$

DISTRIBUCIÓN DE PARTÍCULAS POR INTERVALO DIFERENCIAL DE ENERGÍA

$$f_{BE}(E) dE = \bar{n}(E) g(E) dE = (2s+1) \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \frac{E^{1/2}}{e^{\beta(E - \mu)} - 1} dE$$

con  $s$  entero  $\equiv$  DISTRIBUCIÓN PROBABILIDAD B-E

## 5.33. ESTADÍSTICA MAXWELL-BOLTZMANN (M-B). LÍMITE CLÁSICO ESTADÍSTICAS CUÁNTICAS

Examinemos las estadísticas cuánticas  $\left\{ \begin{array}{l} \text{B-E} \\ \text{F-D} \end{array} \right.$  en el límite en el que el número medio de ocupación sea mucho menor que uno

$$\left. \begin{array}{l} \text{FERMI-DIRAC} \left\{ \begin{array}{l} \ln \Omega = \sum_r \ln(1 + e^{-\beta(E_r - \mu)}) \\ \bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta(E_r - \mu)} + 1} \end{array} \right. \\ \text{BOSE-EINSTEIN} \left\{ \begin{array}{l} \ln \Omega = - \sum_r \ln(1 - e^{-\beta(E_r - \mu)}) \\ \bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta(E_r - \mu)} - 1} \end{array} \right. \end{array} \right\} \bar{n}_r \ll 1 \Leftrightarrow e^{\beta(E_r - \mu)} \gg 1$$

BAJAS DENSIDADES Y TEMPERATURA CONSTANTE

Supongamos que manteniendo  $T = \text{cte}$  hacemos que el n° de partículas por unidad de volumen mucho menor que el n° de estados de energía por unidad de volumen

$$T = \text{cte} \Rightarrow \frac{N}{V} \ll \frac{\Omega(E)}{V}$$

$\rightarrow$  tomando la expresión

$$\bar{N} = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(E_r - \mu)} \pm 1} = \sum_r \bar{n}_r \equiv \text{desigualdad anterior solo se verifica si cada sumando es mucho menor que la unidad} \Rightarrow \text{n° de sumandos es mucho mayor que el de partículas}$$

$$\text{LÍMITE BAJAS DENSIDADES} \Rightarrow e^{\beta(E_r - \mu)} \gg 1$$



## DENSIDAD FIJA Y ALTAS TEMPERATURAS

En este caso el número de sumandos que contribuyen al número medio de partículas aumenta

$$T \uparrow \Rightarrow E \uparrow \text{ sin dejar de verificarse que } e^{\beta(E-\mu)} \gg 1$$

→ llegando a la misma conclusión que antes

NOTA

$B-E, F-D \Rightarrow$  gas degenerado  
 $H-B \Rightarrow$  gas no degenerado

## BAJAS DENSIDADES Y ALTAS TEMPERATURAS

Los límites de las condiciones de validez de la aproximación clásica

$$\bar{n}_r \ll 1 \Rightarrow e^{\beta(E_r-\mu)} \gg 1 \Leftrightarrow \bar{l} \gg \lambda_B \equiv \text{LÍMITE H-B} = \text{LÍMITE CLÁSICO}$$

Cuando  $\bar{n}_r \ll 1 \Leftrightarrow e^{\beta(E_r-\mu)} \gg 1$ . Podemos hacer por tanto que

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta(E_r-\mu)} + 1} \Rightarrow \boxed{\bar{n}_r = e^{\beta(E_r-\mu)}} \equiv \text{DISTRIBUCIÓN MAXWELL-BOLTZMANN}$$

(límite común de las estadísticas cuánticas para  $n^\circ$  de ocupación  $\ll 1$ )

Es inmediato demostrar que el resultado obtenido recupera el resultado clásico de Maxwell-Boltzmann para la función de partición de un sistema de  $N$  partículas indistinguibles e independientes

$$Z_N = \frac{z^N}{N!}$$

→ Para  $\bar{N} \ll \Omega(E)$ , denominando  $\ln \frac{\Omega}{N} = \sum_r \ln \bar{z}_r$

$$\ln \bar{z}_r = \ln \bar{z}_r^{BE} = e^{-\beta(E_r-\mu)} \Rightarrow \ln \frac{\Omega}{N} = \sum_r e^{-\beta(E_r-\mu)} \xrightarrow{\text{función partición canónica de 1 partícula}} \ln \frac{\Omega}{N} = e^{\beta\mu} z \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\Omega}{N} = \exp(e^{\beta\mu} z)}$$

$z = \sum_r e^{\beta E_r}$

que coincide con la función de partición canónica pues  $\frac{\Omega}{N} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(e^{\beta\mu} z)^n}{n!} \Rightarrow \frac{\Omega}{N} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta\mu n} z^n = \exp(e^{\beta\mu} z)$

## 5.4. GAS IDEAL MONOATÓMICO EN EL LÍMITE CLÁSICO.

El cálculo de la función de partición se reduce a obtener la función de partición individual de cada una de las partículas que forman el sistema. En la estadística de Maxwell-Boltzmann:

$$\frac{\Omega}{N!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu n} z^n}{n!} \quad \text{con} \quad z = \frac{1}{N!} \left[ \sum_r e^{-\beta E_r} \right]^N$$

Los niveles de energía (estados estacionarios) correspondientes a un átomo del gas son los de una partícula encerrada en una caja de volumen  $V$  igual al del gas. Así:

$$E_r = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[ \left( \frac{n_x}{a_x} \right)^2 + \left( \frac{n_y}{a_y} \right)^2 + \left( \frac{n_z}{a_z} \right)^2 \right]$$

→ Sumar a todos los microestados equivale a sumar sobre todos los  $(n_x, n_y, n_z)$  posibles:

$$z = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[ \left( \frac{n_x}{a_x} \right)^2 + \left( \frac{n_y}{a_y} \right)^2 + \left( \frac{n_z}{a_z} \right)^2 \right] \right\} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{a_x^2} \right\} \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_y^2}{a_y^2} \right\} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_z^2}{a_z^2} \right\}$$

→ La unicidad del exponente entre dos niveles consecutivos de energía

$$\Delta \epsilon_i = \epsilon_{i+1} - \epsilon_i = \beta \frac{\pi^2 \hbar^2 (2n_i + 1)}{2m a_i^2}$$

Cuando el sistema es macroscópico  $\Delta \epsilon_i \ll \Rightarrow \Delta \epsilon_i \ll k_B T \Rightarrow$  paso al continuo (para separación entre niveles)

$$\sum_{n_i=1}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \frac{\pi^2 \hbar^2 n_i^2}{2m a_i^2} \right\} \approx \int_0^{\infty} dn_i \exp \left\{ -\beta \frac{\pi^2 \hbar^2 n_i^2}{2m a_i^2} \right\} \int \frac{a_i (2m)^{1/4} (k_B T)^{1/4}}{2\pi \hbar} \frac{1}{\sqrt{\pi}} = \frac{a_i}{h} (2\pi m k_B T)^{3/2} \Rightarrow$$

$\int_0^{\infty} dx e^{-ax^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

$$\Rightarrow z = \prod_i \left( \frac{a_i}{h} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right) \Rightarrow z = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

→ así podemos escribir

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2\pi m k_B T)^{3N/2} = \text{función de partición canónica de un conjunto de partículas idénticas indistinguibles en el límite clásico.}$$

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^3q d^3p \exp\left\{-\beta \sum \frac{p_i^2}{2m}\right\} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left[ \int dp e^{-\beta \sum \frac{p_i^2}{2m}} \right]^{3N} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2\pi m k_B T)^{3N/2}$$

• ESPACIO ENERGÍAS

$$Z_1 = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} = \int_0^\infty \underbrace{g(\epsilon)}_{\substack{\text{partícula} \\ \text{en caso 3D}}} e^{-\beta \epsilon} d\epsilon = \int_0^\infty \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} e^{-\beta \epsilon} d\epsilon = V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$