
Tema 5. Estadísticas Cuánticas de los Gases Ideales

5.1. Función de partición de un gas ideal cuántico

Consideramos un sistema de N partículas idénticas que no interaccionan entre sí. Por ahora no vamos a distinguir entre bosones y fermiones. Vamos a usar la siguiente nomenclatura.

- Las propiedades que se refieran a una partícula las representaremos mediante letras minúsculas.
- Utilizaremos letras mayúsculas para las propiedades del sistema total.

	Estado cuántico	Energía	Número de partículas
Partícula simple	r	ε_r	n_r
Sistema completo	R	E_R	N_R

Con esta notación vemos fácilmente que se verifican las siguientes relaciones

$$E_R = \sum_{j=1}^{N_R} \varepsilon_j = \sum_r n_r \varepsilon_r$$
$$\psi(\xi_1, \dots, \xi_{N_R}) = \prod_{j=1}^{N_R} \psi_{r_j}(\xi_j)$$

Un estado cuántico R de un sistema de partículas idénticas queda totalmente determinado si se conoce el número de partículas que se encuentran en cada estado de partícula simple r ya que no es posible especificar cuáles son las partículas concretas en cada estado. En consecuencia, un estado R se puede especificar mediante el conjunto de números $\{n_{r,R}\}$, los cuales se denominan **números de ocupación**.

Como sabemos, las propiedades termodinámicas de cualquier sistema pueden determinarse evaluando su función de partición Z , definida por

$$Z = \sum_R e^{-\beta E_R}$$

Si sustituimos lo que acabamos de ver de E_R tenemos

$$Z = \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ (n_1 + n_2 + \dots + n_r + \dots = N)}} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots + n_r \varepsilon_r + \dots)}$$

Tal que $(n_1 + n_2 + \dots + n_r + \dots = N)$ son todas las posibles combinaciones de n_R . **Este cálculo resulta bastante complicado debido precisamente a esta condición**, ya que $N \approx N_A$, por lo que resulta mucho más cómoda la utilización del **colectivo canónico generalizado** en donde no existe dicha restricción.

Así pues, pasamos a considerar la gran función de partición que recordemos que viene dada por

$$Q_R = \sum_{N_R=0}^{\infty} e^{-\alpha N_R} \sum_R (N_R) e^{-\beta E_R}$$

expresión la cual es equivalente a

$$Q_R = \sum_{N_R, R} e^{-\alpha N_R - \beta E_R}$$

donde ahora el sumatorio respecto de R se extiende sobre todos los estados posibles con cualquier número de partículas. Utilizando

$$\begin{cases} E_R = \sum_r n_{r,R} \varepsilon_r *1 \\ N_R = \sum_r n_{r,R} *2 \end{cases}$$

podemos desarrollar la expresión.

$$\begin{aligned} Q_R &= \sum_{N_R, R} \exp(-\alpha \underbrace{N_R}_{*2} - \beta \underbrace{E_R}_{*1}) \\ &= \sum_{N_R, R} \exp(-\alpha \sum_r n_{r,R} - \beta \sum_r n_{r,R} \varepsilon_r) \\ &= \sum_{N_R, R} \prod_r e^{-\alpha n_{r,R} - \beta n_{r,R} \varepsilon_r} \\ &= \sum_{N_R, R} \prod_r e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_r) n_{r,R}} \end{aligned}$$

En esta expresión la suma para todos los estados R equivale a sumar para todos los valores posibles del conjunto de números $\{n_r, R\}$, pero ahora sin restricción para la suma, de manera que tenemos.

$$Q = \sum_{n_1, n_2, \dots} \prod_r e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_r) n_{r,R}} = \sum_{n_1=0}^{n_1^{\max}} \sum_{n_2=0}^{n_2^{\max}} \dots \prod_r e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_r) n_{r,R}}$$

donde n^{\max} es el número máximo de partículas que puede haber en cada nivel R .

Ahora es cuando hacemos la **distinción entre fermiones y bosones**, ya que para los fermiones $n_r^{\max} = 1$ y para los bosones $n_r^{\max} = \infty$

Ejercicio: Llegar, a partir de la expresión anterior, a:

$$Q = \prod_r \sum_{n_r=0}^{n_r^{\max}} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_r) n_r}$$

De acuerdo con la expresión anterior la gran función de partición tiene la forma

$$Q = \sum_{n_1=0}^{n_1^{\max}} \sum_{n_2=0}^{n_2^{\max}} \dots \prod_r a_r(n_r) = \sum_{n_1=0}^{n_1^{\max}} \sum_{n_2=0}^{n_2^{\max}} \dots [a_1(n_1) a_2(n_2) \dots]$$

Si ahora efectuamos la suma respecto de n_1 , manteniendo todos los demás n_r constantes resulta

$$Q = \sum_{n_2=0}^{n_2^{\max}} \sum_{n_3=0}^{n_3^{\max}} \dots \left\{ \left[\sum_{n_1=0}^{n_1^{\max}} a_1(n_1) \right] a_2(n_2) \dots \right\}$$

y sumando a continuación respecto de n_2, n_3, \dots , etc, obtenemos

$$Q = \left[\sum_{n_1=0}^{n_1^{\max}} a_1(n_1) \right] \left[\sum_{n_2=0}^{n_2^{\max}} a_2(n_2) \right] \dots$$

lo cual es equivalente a

$$Q = \prod_r \sum_{n_r=0}^{n_r^{\max}} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_r) n_r}$$

Ahora vamos a estudiar algunas propiedades de la gran función de partición en Mecánica Cuántica.

a) **Número medio de partículas en un estado r de partícula simple**

$$\begin{aligned} \overline{n_r} &= \frac{\sum_{N_{R,R}} n_{r,R} e^{-\alpha N_R - \beta E_R}}{Q} = \frac{1}{Q} \sum_{N_{R,R}} n_{r,R} e^{-\alpha N_R - \beta E_R} \\ &= \frac{1}{Q} \sum_{N_{R,R}} n_{r,R} e^{-\alpha \sum_r n_{r,R} - \beta \sum_r n_{r,R} \varepsilon_r} = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \varepsilon_r} \right) = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \varepsilon_r} \right) \end{aligned}$$

$$\overline{n_r} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial \varepsilon_r}$$

b) Ecuación de estado para la presión

Sabemos que la presión puede calcularse a partir de

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{\alpha, \beta}$$

operando, tenemos

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{\alpha, \beta} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial V} \left(\sum_{N_R, R} e^{-\alpha \sum_r n_{r,R} - \beta \sum_r n_{r,R} \varepsilon_r} \right)_{\alpha, \beta}$$

donde la dependencia con V está implícita en ε_r , usamos la regla de la cadena

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\beta} \frac{1}{Q} \sum_{N_R, R} \left(-\beta \sum_r n_{r,R} \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial V} \right) \right) e^{-\alpha \sum_r n_{r,R} - \beta \sum_r n_{r,R} \varepsilon_r} \\ &= - \underbrace{\frac{1}{Q} \sum_r \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial V} \right) \sum_{N_R, R} n_{r,R} e^{-\alpha \sum_r n_{r,R} - \beta \sum_r n_{r,R} \varepsilon_r}}_{\overline{n_r}} \end{aligned}$$

$$\bar{p} = - \sum_r \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial V} \right) \overline{n_r}$$

Ejercicio: Demostrar que para un sistema con partículas que solamente tienen grados de libertad de traslación se cumple que:

$$\bar{p}V = \frac{2}{3} \overline{E}$$

Partimos de

$$\bar{p} = - \sum_r \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial V} \right) \overline{n_r} \xrightarrow{\text{donde}} \varepsilon_r = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mV^{\frac{2}{3}}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

vamos a calcular la derivada

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial V} &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \left(-\frac{2}{3} V^{-\frac{2}{3}-1} \right) = -\frac{2}{3} \underbrace{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mV^{\frac{2}{3}}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}_{\varepsilon_r} \frac{1}{V} \\ &= -\frac{2}{3} \frac{1}{V} \varepsilon_r \end{aligned}$$

ahora sustituimos en la expresión de \bar{p}

$$\bar{p} = \sum_r \left(\frac{2}{3} \frac{1}{V} \varepsilon_r \overline{n_r} \right) = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \sum_r \varepsilon_r \overline{n_r} \Rightarrow \boxed{\bar{p}V = \frac{2}{3} \overline{E}}$$

5.2. Estadísticas de Fermi-Dirac y Bose-Einstein

5.2.1. Función de partición Q para fermiones

Recordemos que en fermiones $n_r^{\max} = 1$, por lo que la función de partición generalizada toma la forma

$$Q = \prod_r \sum_{n_r=0}^{n_r=1} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_r)n_r} = \prod_r (1 + e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_r)})$$

de donde

$$\ln Q = \sum_r \ln (1 + e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_r)})$$

A partir de esta expresión obtenemos la del **número medio de partículas en el sistema**

$$\begin{aligned} \bar{N} &= -\frac{\partial \ln Q}{\partial \alpha} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \left[\sum_r \ln (1 + e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_r)}) \right] = -\sum_r \left[\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln (1 + e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_r)}) \right] \\ &= \cancel{\sum_r} \frac{\cancel{e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_r)}}}{1 + e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_r)}} = \sum_r \frac{\cancel{e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_r)}}}{\cancel{e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_r)}} \left(\frac{1}{e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_r)}} + 1 \right)} = \sum_r \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_r+\alpha)} + 1} \\ &\Rightarrow \boxed{\bar{N} = \sum_r \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_r+\alpha)} + 1}} \end{aligned}$$

También podemos calcular el **número medio de partículas en el estado r** .

$$\begin{aligned} \bar{n}_r &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial \varepsilon_r} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_r} \left[\sum_r \ln (1 + e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_r)}) \right] \\ &= \cancel{\frac{1}{\beta}} \frac{\cancel{\beta} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_r)}}{1 + e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_r)}} = \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_r+\alpha)} + 1} \\ &\Rightarrow \boxed{\bar{n}_r = \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_r+\alpha)} + 1}} \end{aligned}$$

Por lo que se cumple que $\bar{N} = \sum_r \bar{n}_r$. A la expresión de \bar{n}_r se la conoce como la **distribución de Fermi**.

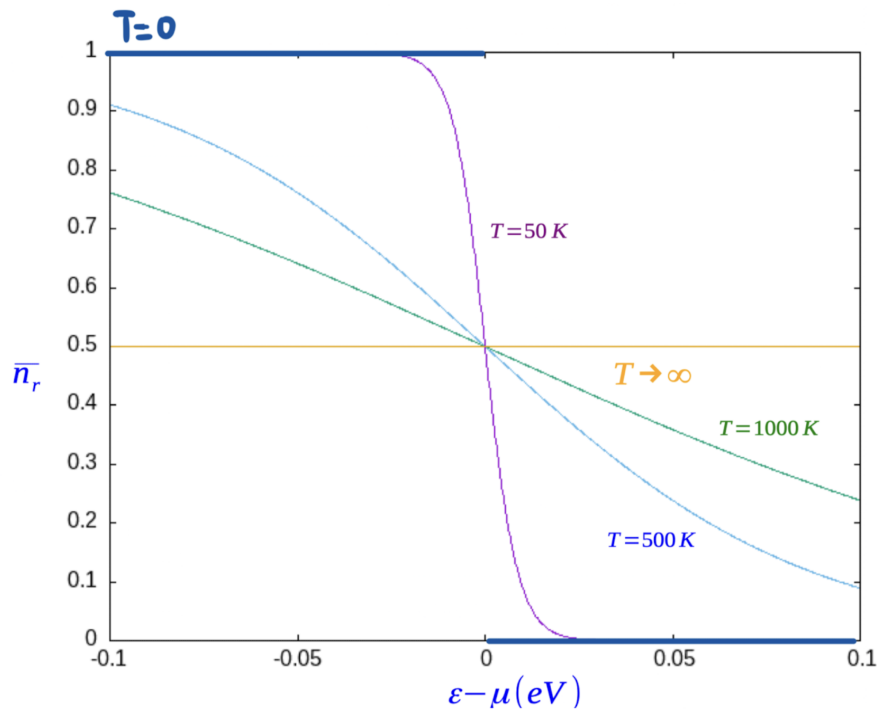
Estadística de Fermi-Dirac

$$\begin{aligned} \ln Q &= \sum_r \ln (1 + e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_r)}) \\ \bar{n}_r &= \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_r+\alpha)} + 1} \end{aligned}$$

La expresión de $\overline{n_r}$ puede reescribirse usando $\mu(T)$, ya que $\alpha = -\beta\mu$

$$\overline{n_r} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} + 1}$$

Además, $\mu(T)$ recibe el nombre de **nivel de Fermi** y su valor para $T = 0$, que representaremos por μ_0 el de **Energía de Fermi**. En la figura de debajo se representa la forma de $\overline{n_r}$ para distintos valores de la temperatura. En el cero absoluto es una función escalón que vale 1 para $\varepsilon_r \leq \mu_0$ y 0 para $\varepsilon_r > \mu_0$, de forma que todos los estados que correspondan a una energía menor o igual que la energía de Fermi están ocupados, mientras que los estados de energía superior están vacíos.



5.2.2. Función de partición Q para bosones

En este caso $n_r^{\max} = \infty$ por lo que la función de partición generalizada queda

$$\begin{aligned} Q &= \prod_r \sum_{n_r=0}^{n_r=\infty} e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_r)n_r} = \prod_r (e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_r)0} + e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_r)} + e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_r)2} + \dots) \\ &= \prod_r \underbrace{(1 + e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_r)} + e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_r)2} + \dots)}_* \end{aligned}$$

*) Esto es una suma de términos de una **progresión geométrica** de razón $e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_r)} = e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)}$

$$\sum_{n=0}^{\infty} ar^n = \frac{a}{1-r}, \quad |r| < 1$$

por lo tanto converge si $e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)} < 1$. Debe converger ya que describe un sistema físico.

Entonces la función de partición generalizada queda

$$Q = \prod_r \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)}}$$

Al igual que antes, podemos calcular el logaritmo de la expresión anterior.

$$\ln Q = - \sum_r \ln (1 - e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)}) = - \sum_r \ln (1 - e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_r)})$$

A partir de esta expresión obtenemos podemos obtener el **número medio de partículas** en el sistema.

$$\begin{aligned} \bar{N} &= - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \alpha} \right) = - \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[- \sum_r \ln (1 - e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_r)}) \right] = \sum_r \left[\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln (1 - e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_r)}) \right] = \\ &= \sum_r \frac{e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_r)}}{1 - e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_r)}} = \sum_r \frac{1}{e^{(\alpha + \beta\varepsilon_r)} - 1} \\ &\Rightarrow \boxed{\bar{N} = \sum_r \frac{1}{e^{(\alpha + \beta\varepsilon_r)} - 1}} \end{aligned}$$

y también obtenemos el **número medio de partículas en el estado r** .

$$\begin{aligned} \bar{n}_r &= - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial \varepsilon_r} = \cancel{\frac{1}{\beta}} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_r} \left[\cancel{\sum_r} \ln (1 - e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_r)}) \right] \\ &= \frac{1}{\cancel{\beta}} \frac{\cancel{\beta} e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_r)}}{1 - e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_r)}} = \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_r + \alpha)} - 1} \\ &\Rightarrow \boxed{\bar{n}_r = \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_r + \alpha)} - 1}} \end{aligned}$$

También se verifica $\bar{N} = \sum_r \bar{n}_r$. A la expresión de \bar{n}_r se la conoce como la **distribución de Bose**.

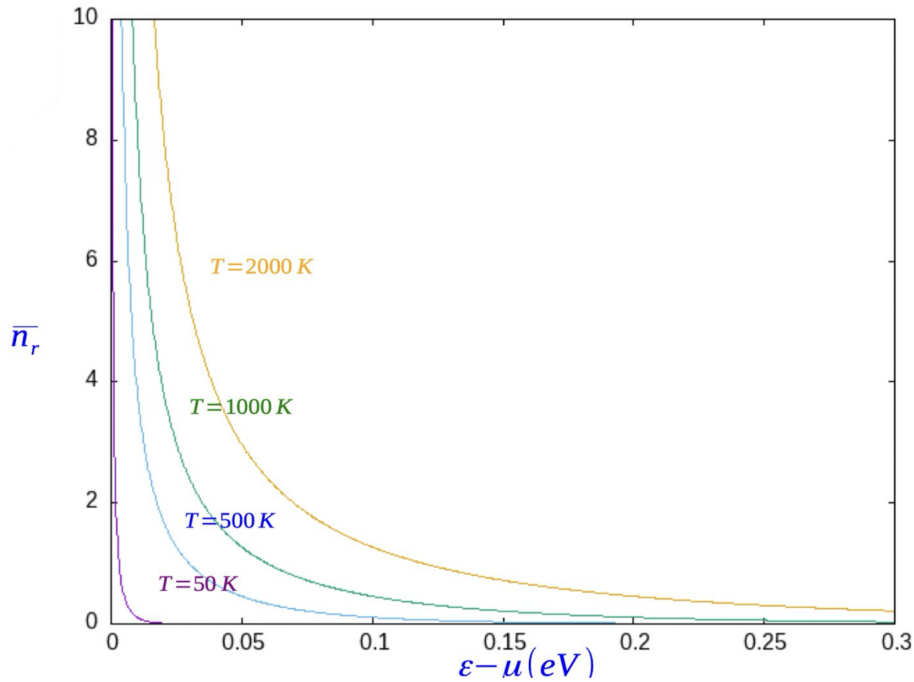
Estadística de Bose-Einstein

$$\begin{aligned} \ln Q &= - \sum_r \ln (1 - e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_r)}) \\ \bar{n}_r &= \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_r + \alpha)} - 1} \end{aligned}$$

En este caso, si reescribimos la expresión de \bar{n}_r usando $\mu(T)$ tenemos

$$\overline{n_r} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} - 1}$$

En este caso $\overline{n_r}$ puede ser mayor que 1, y en particular tiende a infinito cuando $\varepsilon_r \rightarrow \mu$. En la figura de abajo se representa el comportamiento de la función de distribución de Bose para distintos valores de la temperatura. En el cero absoluto todos los bosones se agrupan en el estado de mínima energía, tendiendo a pasar a ocupar estados de mayor energía cuando se aumenta la temperatura.



En resumen, podemos agrupar ambas estadísticas escribiendo

(+) Estadística de Fermi-Dirac

(-) Estadística de Bose-Einstein

$$\ln Q = \pm \sum_r \ln (1 \pm e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_r)})$$

$$\overline{n_r} = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_r + \alpha} \pm 1}$$

Con este mismo convenio podemos escribir la ecuación de estado como

$$\bar{p}V = \pm kT \sum_r \ln (1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)})$$

5.3. Límite clásico: Estadística de Maxwell-Boltzmann.

El número de estados cuánticos r de una partícula depende del volumen del sistema. Utilizando este hecho vamos a analizar el comportamiento de las funciones de distribución vistas anteriormente en dos casos límites:

a) Manteniendo la temperatura del gas constante, tomamos el límite de bajas densidades, esto es, hacemos suficientemente pequeño el número de partículas por unidad de volumen, como para que el número de estados de partícula por unidad de volumen sea mucho mayor que él. $\frac{N}{V} \ll \frac{r}{V}$. Consideremos la expresión

$$\bar{N} = \sum_r \bar{n}_r = \sum_r \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_r + \alpha} \pm 1}$$

De acuerdo con lo que acabamos de admitir, resulta que el número de sumandos que contienen los sumatorios es mucho mayor que \bar{N} . La consecuencia es que cada uno de ellos ha de ser mucho menor que la unidad, o sea

$$\frac{1}{e^{\beta\varepsilon_r + \alpha} \pm 1} \ll 1 \Rightarrow e^{\beta\varepsilon_r + \alpha} \pm 1 \gg 1 \Rightarrow e^{\beta\varepsilon_r + \alpha} \gg 1$$

para todos los estados de partícula r

b) Suponemos que mantenemos fija la densidad del gas y aumentamos su temperatura, o sea disminuimos β . Volviendo la expresión anterior de \bar{N} , podemos ver que el número de sumandos que la constituyen aumenta, pues cuanto menor sea β mayor puede ser ε_r sin que sea $\beta\varepsilon_r \gg 1$. Aplicando el mismo razonamiento que en el caso anterior, llegamos a la conclusión de que para temperaturas suficientemente altas también debe cumplirse

$$e^{\beta\varepsilon_r + \alpha} \gg 1$$

Resulta entonces que, en el límite de densidades bajas o temperaturas altas, debe cumplirse la expresión anterior, cuya forma es independiente de la estadística de que se trate bien sea la de Fermi-Dirac o la de Bose-Einstein. Despreciando la unidad frente a $e^{\beta\varepsilon_r + \alpha}$ podemos reescribir \bar{n}_r de la forma

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_r + \alpha}} = e^{-\beta\varepsilon_r - \alpha}$$

Podemos determinar α usando

$$\bar{N} = \sum_r \bar{n}_r = \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r - \alpha} = e^{-\alpha} \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r} \Rightarrow e^{-\alpha} = \frac{\bar{N}}{\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r}}$$

Sustituyendo en \bar{n}_r llegamos a la

Distribución de Maxwell-Boltzmann

$$\bar{n}_r = \frac{\bar{N}}{\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r}} e^{-\beta\varepsilon_r}$$

Esta expresión es la equivalente a la distribución de velocidades de Maxwell en clásica. Vemos que al tomar el límite clásico, las estadísticas de Fermi-Dirac y Bose-Einstein convergen a una única expresión.

En el mismo límite y usando la aproximación $\ln(1+x) \simeq x$ obtenemos para la función de partición generalizada

$$\ln Q = \pm \sum_r \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}) = \sum_r e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}$$

Sustituyendo el valor que hemos obtenido para $e^{-\alpha}$

$$\ln Q = \bar{N}$$

que es el mismo resultado que se obtiene mediante la Mecánica Estadística Clásica.

En particular, a partir de $\bar{p}V = kT \ln Q$ llegamos a la expresión clásica

$$\bar{p}V = kT \bar{N}$$

Ejercicio: Demostrar que para un gas ideal cuántico la función de partición canónica puede expresarse como:

$$Z(N) = \frac{\left[\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right]^N}{N!}$$

Partimos de la expresión de $\ln Q$

$$\ln Q = \sum_r e^{-\alpha - \beta \epsilon_r} = \underbrace{e^{-\alpha}}_{\zeta} \underbrace{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}}_{\xi}$$

donde ζ es la fugacidad y ξ es la función de partición de una partícula. Nos queda $Q = e^{\zeta \xi}$, podemos sustituir por el desarrollo en serie de la exponencial

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(\zeta \xi)^N}{N!} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \zeta^N \xi^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N!} \xi^N$$

Si ahora comparamos con la definición de Q , que recordemos que era

$$Q_R = \sum_{N_R=0}^{\infty} e^{-\alpha N_R} \underbrace{\sum_R e^{-\beta E_R}}_{Z(N)}$$

llegamos a

$$\sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} \frac{1}{N!} \xi^N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z(N) \Rightarrow Z(N) = \frac{\xi^N}{N!} \Rightarrow \boxed{Z(N) = \frac{\left[\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right]^N}{N!}}$$

Cuando un gas ideal se encuentra en condiciones tales que pueden utilizarse las aproximaciones que hemos visto se dice que el gas es **no degenerado**, mientras que si es necesario usar las distribuciones de Fermi-Dirac o Bose-Einstein se dice que es **degenerado**. Al límite definido por las condiciones a) o b) se le denomina **límite clásico**.

5.4. Gas ideal cuántico

5.4.1. Gas ideal cuántico en el límite clásico

El cálculo de la expresión de la función de partición en el caso del gas ideal monoatómico sin grados internos de libertad está desarrollado en los boletines. Utilizando como estados cuánticos accesibles los estados estacionarios de una partícula puntual encerrada en un volumen V

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z} \right)^2 \right]$$

se llega (ejercicio del boletín) a que la función de partición de una partícula y la función de partición de un gas ideal cuántico en el límite clásico son

$$\xi = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}$$

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \frac{V^N}{N!} (2\pi m k T)^{\frac{3N}{2}}$$

expresiones que son idénticas a la que obtuvimos en clásica.

Como hemos visto antes, la condición necesaria para la deducción de la distribución de Maxwell-Boltzmann es

$$e^{\beta \varepsilon_r + \alpha} \gg 1$$

Para que esta condición se cumpla basta con exigir que

$$e^{\alpha} \gg 1 \quad \Rightarrow \quad e^{-\alpha} \ll 1$$

Si aplicamos esto a la siguiente expresión que vimos anteriormente

$$e^{-\alpha} = \frac{\overline{N}}{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}} = \frac{\overline{N}}{\xi} = \frac{\overline{N}}{\frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} = \frac{\overline{N}}{V} \left(\frac{(h^2)^{\frac{1}{2}}}{(2\pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \right)^3 = \frac{\overline{N}}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}}$$

a partir esta expresión podemos definir la **longitud de onda térmica** como $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$ por lo que nos queda

$$e^{-\alpha} = n \lambda^3$$

y así podemos estimar que la aproximación clásica será válida si se cumple que

$$n \lambda^3 \ll 1 \xrightarrow{\text{Se cumple si}} \begin{cases} n \ll 1 \\ \lambda \ll 1 \Rightarrow T \gg 1 \end{cases}$$

5.5. Grados internos de libertad: rotación vibración y electrónico

Vamos a considerar un gas constituido por moléculas poliatómicas en condiciones tales que le es aplicable la aproximación clásica, o sea la estadística de Maxwell-Boltzmann.

La función de partición de una molécula aislada es, por definición, de la forma

$$\xi = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}$$

donde la suma se extiende sobre todos los posibles estados cuánticos de una molécula.

Podemos admitir que el hamiltoniano de una molécula tiene la forma

$$H = H_t + H_r + H_v + H_e$$

En correspondencia con esta forma del hamiltoniano los niveles de energía vendrán dados por

$$\varepsilon_r = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e$$

y la función de partición tendrá la forma

$$\begin{aligned} \xi &= \sum_{\text{traslación}} \sum_{\text{rotación}} \sum_{\text{vibración}} \sum_{\text{electrónico}} e^{-\beta(\varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e)} = \\ &= \left(\sum_t e^{-\beta \varepsilon_t} \right) \left(\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \right) \left(\sum_v e^{-\beta \varepsilon_v} \right) \left(\sum_e e^{-\beta \varepsilon_e} \right) = \\ &= \xi^t \xi^r \xi^v \xi^e \end{aligned}$$

Resulta, entonces, que la función de partición del sistema total puede escribirse como

$$Z(N) = \frac{\xi^N}{N!} = \frac{(\xi^t)^N}{N!} (\xi^r)^N (\xi^v)^N (\xi^e)^N$$

vamos a estudiar cada una de las funciones de partición que aparecen en las expresiones anteriores de forma separada. En cuanto a la de traslación, antes hemos visto que el resultado era igual que en clásica

$$Z^t = \frac{1}{h^{3N}} \frac{V^N}{N!} (2\pi m k T)^{\frac{3N}{2}}$$

sustituyendo esta expresión en la Z de todo el sistema

$$Z(N) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi m k T)^{\frac{3N}{2}} (\xi^r)^N (\xi^v)^N (\xi^e)^N = Z^{\text{traslación}} Z^{\text{rotación}} Z^{\text{vibración}} Z^{\text{electrónico}}$$

5.5.1. Movimiento de rotación

Vamos a considerar el caso más sencillo que es el de una molécula formada por dos átomos de masas m_1 y m_2 respectivamente y separados una distancia R . Desde el punto de vista cuántico, los niveles energéticos de rotación vienen dados en el caso de una molécula de este tipo por

$$\varepsilon_r = \frac{l(l+1)}{2I} \hbar^2$$

donde I es el momento de inercia de la molécula respecto a un eje que pasa por el centro de masas y que es perpendicular a la línea que une los dos átomos.

Además, se sabe que cada nivel energético presenta una degeneración igual a $(2l+1)$, o sea que para cada valor de la energía que corresponde a un valor dado de l , existen $2l+1$ estados estacionarios independientes (los que corresponden a los posibles valores del otro número cuántico asociado a la rotación, m , que pueden ser $(m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l)$). Resulta entonces que para cada valor de ε_r hay $2l+1$ sumandos iguales en la función de partición, de manera que

$$\begin{aligned} \xi^{\text{rotación}} &= \sum_{\text{rotación}} e^{-\beta \varepsilon_{\text{rotación}}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} e^{-\beta \varepsilon_l} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\beta \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} l(l+1)} \end{aligned}$$

donde hemos definido una [temperatura característica de rotación](#) θ_{rot} como

$$\theta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2Ik}$$

Esta temperatura característica de rotación es muy pequeña para muchos gases. Por lo que a temperatura ambiente $\sim 300 \text{ K}$ se cumple que $\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} \ll 1$. Esto nos permite sustituir en la expresión anterior la suma por una integral, o dicho de otro modo que puede considerarse el movimiento de rotación en el límite clásico. Nos queda entonces

$$\xi^r = \int_0^{\infty} dl (2l+1) e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} l(l+1)}$$

integral que es inmediata si hacemos el cambio de variable $u = l(l+1) \rightarrow dl = \frac{1}{2l+1} du$

$$\int du e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} u} = -\frac{T}{\theta_{\text{rot}}} e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} u} \Big|_0^{\infty} = -(-\frac{T}{\theta_{\text{rot}}}) = \frac{T}{\theta_{\text{rot}}}$$

$$\xi^r = \frac{T}{\theta_{\text{rot}}} \quad , \quad \text{si} \quad T \gg \theta_{\text{rot}}$$

Hay un punto que no hemos tenido en cuenta. Si los dos átomos que constituyen la molécula son iguales sabemos que han de ser tratados como indistinguibles. En el límite clásico en el que hemos calculado la función de partición introducir la indistinguibilidad es sencillo ya que permutar entre sí los dos átomos es equivalente a una rotación de 180° . Con más generalidad, una rotación de ángulo α debe conducir al mismo estado que

una rotación de ángulo $180^\circ - \alpha$, si consideramos los átomos como indistinguibles. Resulta entonces, que considerando los átomos como indistinguibles, si tenemos en cuenta todas las posibles rotaciones, hemos contado cada estado dos veces de manera que tendremos que dividir ξ^r entre dos. Lo que se hace es introducir el denominado *número de simetría* σ y escribir para las moléculas diatómicas en aproximación clásica.

$$\boxed{\xi^r = \frac{T}{\theta_{\text{rot}} \sigma}} \quad , \quad \sigma = \begin{cases} 2 & \text{si la molécula es homonuclear} \\ 1 & \text{si la molécula es heteronuclear} \end{cases}$$

luego,

$$\boxed{Z^r = \left(\frac{T}{\theta_{\text{rot}} \sigma} \right)^N}$$

5.5.2. Movimiento de vibración

El estudio de la función de partición correspondiente a la vibración es análogo al de ξ^r . Podemos representar el hamiltoniano asociado a la vibración de un sistema como una suma de oscilaciones lineales simples, correspondiendo cada una de ellas a uno de los denominados *modos normales* de vibración del sistema. Cada modo normal tiene una frecuencia determinada.

El número de modos normales de vibración de una molécula poliatómica puede determinarse mediante el razonamiento siguiente. El número total de grados de libertad de la molécula será $3j$, 3 de ellos corresponden al de traslación y 2 o 3 grados de libertad corresponden a la rotación dependiendo de si la molécula es lineal o no, de forma que

	Grados de libertad	Traslación	Rotación	Vibración
Molécula lineal j átomos	$3j$	3	2	$3j - 5$
Molécula no lineal j átomos	$3j$	3	3	$3j - 6$

El número de grados de libertad de vibración es también el número de modos normales (f_v). En consecuencia, para vibraciones pequeñas y debido a la aditividad de la energía, tenemos

$$\varepsilon_{\text{vibración}} = \varepsilon_v = \sum_{k=1}^{f_v} \varepsilon_{v,k}$$

$$\xi^v = \prod_{k=1}^{f_v} \xi_k^v$$

en donde cada ξ_k^v corresponde a un oscilador armónico simple con una cierta frecuencia angular que representamos por ω_k . En el caso del oscilador armónico simple unidimensional, sabemos que los niveles de energía vienen dados por

$$\varepsilon_{v,k} = \left(\frac{1}{2} + n \right) \hbar \omega_k \quad , \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

y que el espectro, además, es no degenerado, o sea que a cada nivel de energía dado por esta expresión le corresponde un único estado estacionario, de manera que en este caso la suma sobre los estados estacionarios equivale a sumar sobre los niveles energéticos.

A cada frecuencia le vamos a asociar una **temperatura característica de vibración** $\theta_{v,k}$ definida como

$$\theta_{v,k} = \frac{\hbar \omega_k}{k}$$

Una molécula tendrá en general tantas temperaturas características de vibración como modos normales, aunque distintos modos normales pueden corresponder a la misma frecuencia y, por lo tanto, tener asignada la misma temperatura característica de vibración.

Si introducimos los valores de $\varepsilon_{v,k}$ y de $\theta_{v,k}$ en la función de partición asociada a un modo normal ξ_k^v , tenemos

$$\xi_k^v = \sum_{v,k} e^{-\beta \varepsilon_{v,k}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar \omega_k} = e^{-\frac{\hbar \omega_k}{2kT}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar \omega_k}{kT}} = e^{-\frac{\theta_{v,k}}{2T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}n}$$

Al contrario de lo que pasaba antes, si comparamos con algunas moléculas, las temperaturas características de vibración son muy altas. Como consecuencia, el límite clásico sólo se alcanza a temperaturas muy superiores a las ambientales.

Lo que vamos a hacer expresar el sumatorio como la suma de los términos de una progresión geométrica de razón $e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}}$. Las series geométricas convergen si su razón es menor que 1, cosa que se verifica en este caso ya que, como hemos justificado justo antes, $\frac{\theta_{v,k}}{T} \gg 1$ y esto implica que $e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}} < 1$.

$$\xi_k^v = e^{-\frac{\theta_{v,k}}{2T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}n} = e^{-\frac{\theta_{v,k}}{2T}} \left(1 + e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}} + e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}2} + \dots \right)$$

En general, las **series geométricas** convergen de la forma

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_0 r^n = \frac{a_0}{1-r}$$

por lo que, en este caso,

$$\xi_k^v = e^{-\frac{\theta_{v,k}}{2T}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}}} = \frac{1}{e^{\frac{\theta_{v,k}}{2T}} - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{2T}}}$$

expresión la cual podemos escribir de forma más compacta introduciendo el **seno hiperbólico**, $\sinh = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$

$$\xi_k^v = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\theta_{v,k}}{2T}\right)}$$

A partir de esta expresión podemos calcular Z^v , ya que

$$\xi^v = \prod_{k=1}^{f_v} \xi_k^v \longrightarrow Z^v = (\xi^v)^N$$

$$Z^v = (\xi^v)^N = \prod_{k=1}^{f_v} \left(\frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\theta_{v,k}}{2T} \right)} \right)^N$$

Ejercicio: Obtener las contribuciones a la energía media y a la capacidad calorífica de los términos de rotación y vibración

Comencemos con el término de rotación

Energía media. Usamos la expresión

$$\overline{E_r} = -\frac{\partial \ln Z^r}{\partial \beta}$$

Necesitamos $\ln Z^r$

$$Z^r = \left(\frac{T}{\theta_{\text{rot}} \sigma} \right)^N \rightarrow \ln Z^r = N \ln \left(\frac{T}{\theta_{\text{rot}} \sigma} \right) = N \ln \left(\frac{1}{k \beta \theta_{\text{rot}} \sigma} \right)$$

$$\overline{E_r} = -Nk\beta\theta_{\text{rot}}\sigma \cdot \frac{1}{k\theta_{\text{rot}}\sigma} \cdot \frac{1}{-\beta^2} = \frac{N}{\beta} = \boxed{NkT}$$

Capacidad calorífica. Usamos

$$C_{V,r} = \frac{\partial \overline{E_r}}{\partial T} = \boxed{Nk}$$

Ahora calculamos las correspondientes al término de vibración

Energía media. Usamos

$$\overline{E_{v,k}} = -\frac{\partial \ln Z_k^v}{\partial \beta} = -\frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial \ln Z_k^v}{\partial T} = KT^2 \frac{\partial \ln Z_k^v}{\partial T}$$

donde $Z_k^v = (\xi_k^v)^N$, por lo que

$$Z_k^v = \left(e^{-\frac{\theta_{v,k}}{2T}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}}} \right)^N \rightarrow \ln(Z_k^v) = -\frac{N}{2} \frac{\theta_{v,k}}{T} - N \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}} \right)$$

$$\begin{aligned}
\overline{E_{v,k}} &= K T^2 \frac{\partial \ln Z_k^v}{\partial T} = k T^2 \left(\frac{N \theta_{v,k}}{2 T^2} - N \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}}} \cdot \left(-e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}} \cdot \frac{\theta_{v,k}}{T^2} \right) \right) \\
&= \frac{N}{2} k \theta_{v,k} + N k \frac{e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}}} \theta_{v,k} = \frac{N}{2} k \theta_{v,k} + N k \frac{e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}}}{e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}} (e^{\frac{\theta_{v,k}}{T}} - 1)} \\
&= \boxed{\frac{N}{2} k \theta_{v,k} + N k \frac{\theta_{v,k}}{e^{\frac{\theta_{v,k}}{T}} - 1}}
\end{aligned}$$

Capacidad calorífica. Usamos

$$C_{V,v,k} = \frac{\partial \overline{E_{v,k}}}{\partial T} = \boxed{\frac{N k \theta_{v,k}^2 e^{\frac{\theta_{v,k}}{T}}}{T^2 \left(e^{\frac{\theta_{v,k}}{T}} - 1 \right)^2}}$$

5.6. Gas ideal cuántico débilmente degenerado

Vamos a considerar de nuevo un gas cuántico ideal monoatómico, cuya gran función de partición venía dada por

$$\ln Q = \pm \sum_r \ln [1 \pm e^{-(\beta \varepsilon_r + \alpha)}]$$

En el límite clásico, aproximando de la forma $\ln(1+x) \simeq x$, obtuvimos

$$\ln Q = \sum_r e^{-(\beta \varepsilon_r + \alpha)}$$

Lo que vamos a hacer en el gas ideal cuántico débilmente degenerado es quedarnos con un término más del desarrollo en serie, $\ln(1 \pm x) \approx \pm \left[x - \frac{x^2}{2} + \dots \right]$ Por lo que la expresión de $\ln Q$ queda de la forma

$$\ln Q \approx \pm \sum_r \left(\pm e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_r)} - \frac{(\pm e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_r)})^2}{2} + \dots \right)$$

Si desarrollamos esto a primer orden

$$\begin{aligned}
\ln Q &= \pm \sum_r \left(\pm e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_r)} - \frac{(\pm e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_r)})^2}{2} \right) = \sum_r \left(e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_r)} \mp \frac{e^{-2(\alpha + \beta \varepsilon_r)}}{2} \right) \\
&= \sum_r e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_r)} \mp \frac{1}{2} \sum_r e^{-2(\alpha + \beta \varepsilon_r)} = \sum_r e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_r} \mp \frac{1}{2} \sum_r e^{-2\alpha} e^{-2\beta \varepsilon_r} \\
&= e^{-\alpha} \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \mp \frac{1}{2} e^{-2\alpha} \sum_r e^{-2\beta \varepsilon_r}.
\end{aligned}$$

donde el signo $(-)$ corresponde a **fermiones** y el signo $(+)$ a **bosones**.

Anteriormente también vimos que

$$\xi = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

por lo que

$$\sum_r e^{-2\beta \varepsilon_r} = V \left(\frac{2\pi m k T}{2h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Si sustituimos estas dos expresiones en el $\ln Q$ nos queda

$$\begin{aligned} \ln Q &= e^{-\alpha} V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mp \frac{1}{2} e^{-2\alpha} V \left(\frac{2\pi m k T}{2h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(e^{-\alpha} \mp \frac{1}{2^{3/2}} \frac{1}{2} e^{-2\alpha} \right) \\ &= V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(e^{-\alpha} \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{-2\alpha} \right). \end{aligned}$$

Si aquí sustituimos la longitud de onda térmica que introdujimos antes $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$, nos queda

$$\boxed{\ln Q = \frac{V}{\lambda^3} \left(e^{-\alpha} \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{-2\alpha} \right)}$$

Ejercicio: Demostrar que la energía media y el número medio de partículas vienen dados por las siguientes expresiones:

$$\begin{cases} \bar{E} = \frac{3}{2} k T \frac{V}{\lambda^3} \left(e^{-\alpha} \mp \frac{e^{-2\alpha}}{2^{5/2}} \right) \\ \bar{N} = \frac{V}{\lambda^3} \left(e^{-\alpha} \mp \frac{e^{-2\alpha}}{2^{3/2}} \right) \end{cases}$$

Energía media. Sabemos que

$$\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{\alpha} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{V}{\lambda^3} \left(e^{-\alpha} \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{-2\alpha} \right) \right)$$

calculamos $\frac{\partial \lambda^{-3}}{\partial \beta}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \lambda^{-3}}{\partial \beta} &= -3\lambda^{-4} \frac{\partial \lambda}{\partial \beta} = -3\lambda^{-4} \cdot \left(\frac{-h \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{-2\pi m}{\beta^2}}{\frac{2\pi m}{\beta}} \right) = \\ &= -3\lambda^{-4} \cdot \frac{h}{2\beta \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}} = -3\lambda^{-4} \cdot \frac{\lambda}{2\beta} = -3\lambda^{-4} \cdot \frac{1}{2} \lambda k T = \\ &= -\frac{3}{2} \lambda^{-3} k T \end{aligned}$$

luego,

$$\boxed{\overline{E} = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda^3} \left(e^{-\alpha} \mp \frac{e^{-2\alpha}}{2^{5/2}} \right)}$$

Número medio de partículas. Usamos

$$\overline{N} = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \alpha} = -\frac{V}{\lambda^3} \left(-e^{-\alpha} \mp \frac{-2}{2^{5/2}} e^{-2\alpha} \right) = \boxed{\frac{V}{\lambda^3} \left(e^{-\alpha} \mp \frac{1}{2^{3/2}} e^{-2\alpha} \right)}$$

Ahora vamos a tratar de eliminar el término $e^{-\alpha}$ de estas dos ecuaciones. Para ello **vamos a postular que existe el desarrollo de $e^{-\alpha}$ en potencias de la densidad**, o sea que puede escribirse

$$e^{-\alpha} = a_1 \frac{\overline{N}}{V} + a_2 \left(\frac{\overline{N}}{V} \right)^2 + \dots$$

Si sustituimos este desarrollo en la expresión de \overline{N} da

$$\frac{\overline{N}}{V} = \frac{1}{\lambda^3} \left\{ \left[a_1 \frac{\overline{N}}{V} + a_2 \left(\frac{\overline{N}}{V} \right)^2 + \dots \right] \mp \frac{1}{2^{3/2}} \left[a_1 \frac{\overline{N}}{V} + a_2 \left(\frac{\overline{N}}{V} \right)^2 + \dots \right]^2 \right\}$$

Cambiamos $n = \frac{\overline{N}}{V}$ y nos quedamos a segundo orden

$$n = \frac{1}{\lambda^3} \left(a_1 n + a_2 n^2 \mp \frac{1}{2^{3/2}} (a_1^2 n^2 + \cancel{a_2^2 n^4} + \cancel{2a_1 a_2 n^3} + \dots) \right)$$

donde podemos calcular las constantes a_1 y a_2 igualando término a término.

$$n^1) \quad 1 = \frac{1}{\lambda^3} a_1 \quad \Rightarrow \quad a_1 = \lambda^3$$

$$n^2) \quad 0 = \frac{1}{\lambda^3} \left(a_2 \mp \frac{1}{2^{3/2}} a_1^2 \right) \quad \Rightarrow \quad a_2 = \pm \frac{a_1^2}{2^{3/2}} \quad \Rightarrow \quad a_2 = \pm \frac{\lambda^6}{2^{3/2}}$$

Sustituyendo las constantes en $e^{-\alpha}$ nos queda

$$e^{-\alpha} = \lambda^3 n \pm \frac{\lambda^6}{2^{3/2}} n^2 = n \lambda^3 \left(1 \pm \frac{n \lambda^3}{2^{3/2}} \right)$$

$$\boxed{e^{-\alpha} = n \lambda^3 \left(1 \pm \frac{n \lambda^3}{2^{3/2}} \right)}$$

Este resultado nos permite obtener expresiones de las magnitudes físicas como potencias de $n \lambda^3$

5.7. Gas de Fermi degenerado: el gas de electrones

Vamos a estudiar un gas cuántico ideal de electrones (fermiones). Puede resultar sorprendente el hecho de que un modelo tan simplificado, en el que se desprecian todo tipo de interacciones, pueda utilizarse con buenos resultados. Sin embargo, existen varias razones para ello. En primer lugar, muchas de las propiedades de los cristales metálicos **son debidas más a efectos cuánticos** que a los detalles de las interacciones electrón-electrón o electrón-ion. En segundo lugar, hay que recordar que precisamente debido al largo alcance del potencial de Coulomb, tiene lugar un **apantallamiento** del potencial efectivo de interacción, de manera que, bajo ciertas condiciones, es posible que los electrones vean un potencial prácticamente constante.

Usaremos la estadística de Fermi-Dirac. Recordemos la expresión de la distribución de Fermi

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_r + \alpha)} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} + 1}$$

Recordemos también que $\mu(T)$ recibe el nombre de nivel de Fermi y su valor para $T = 0$, que representaremos por μ_0 el de Energía de Fermi.

A continuación vamos a calcular la **función de distribución para energías de los electrones**, es decir, el número medio de electrones que, en el volumen V , tienen una energía comprendida entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$

$$f(\varepsilon) d\varepsilon = \text{Numero medio de electrones que hay en un estado de energía } \varepsilon \times \\ \times \text{Número de estados con energía comprendida entre } \varepsilon + d\varepsilon$$

Esta expresión vendrá dada por $f(\varepsilon) d\varepsilon = \bar{n}_r \rho(\varepsilon) d\varepsilon$. Veamos cuanto vale $\rho(\varepsilon) d\varepsilon$ ¹. En el caso de los electrones tienen espín $1/2$ por lo que son posibles dos estados de espín. Como estamos considerando un sistema aislado, la energía de un electrón será independiente de la orientación de su espín, resultando que con cada estado de traslación son posibles dos estados de espín que corresponden a la misma energía. Para partículas que no tengan espín ($1/2$), el número de estados de espín por cada estado de traslación no será 2, sino en general $2s + 1$, siendo s el valor del número cuántico de espín.

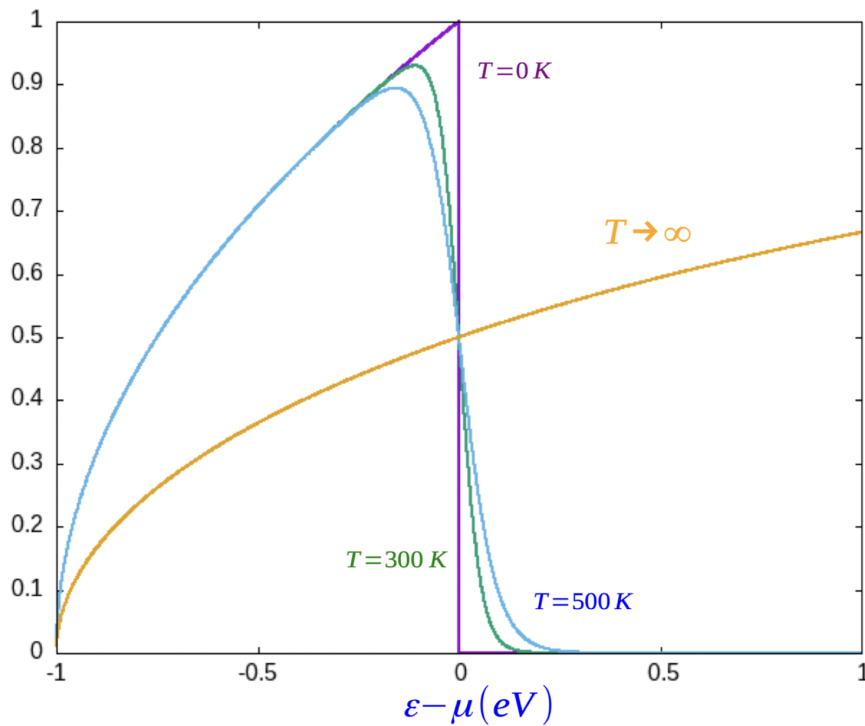
$$\rho(\varepsilon) d\varepsilon = (2s + 1) \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \xrightarrow{s=1/2} 2 \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

Luego, el valor de $f(\varepsilon) d\varepsilon$ será

$$f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{8\pi V}{h^3} (2m^3)^{\frac{1}{2}} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} d\varepsilon$$

En la figura de debajo se muestra el comportamiento de $f(\varepsilon)$ para $T = 0$ K y para temperaturas $T > 0$ K. Su significado es claro; en el cero absoluto todos los estados que corresponden a una energía menor o igual que μ_0 están totalmente ocupados, mientras que los que corresponden a energías mayores están vacíos.

¹Veremos de donde sale $\rho(\varepsilon)$ como un ejercicio al final del tema.



A partir de $f(\varepsilon)d\varepsilon$ podemos escribir las expresiones de la energía media del gas y del número medio de electrones que constituyen el sistema.

$$\overline{E} = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{8\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{8\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon$$

$$\overline{N} = \int_0^\infty f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{8\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon$$

Como consideramos siempre sistemas cerrados, esta última expresión es precisamente la que define el valor del nivel de Fermi μ .

Ejercicio: Para $T = 0$ K, obtener la energía media, el número medio de partículas del sistema, la presión media y el valor de la entropía del sistema.

Energía media para T=0 K

$$\overline{E} = \frac{8\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^{\mu_0} d\varepsilon \varepsilon^{3/2} = \boxed{\frac{16\pi V}{5h^3} (2m^3)^{1/2} \mu_0^{5/2}}$$

Número medio de partículas media para T=0 K

$$\overline{N} = \frac{8\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^{\mu_0} d\varepsilon \varepsilon^{1/2} = \boxed{\frac{16\pi V}{3h^3} (2m^3)^{1/2} \mu_0^{3/2}}$$

si dividimos una expresión entre la otra obtenemos

$$\overline{E}(T=0) = \frac{3}{5} N \mu_0$$

Presión media para T=0 K. Usamos la expresión

$$\overline{p}V = \frac{2}{3}\overline{E} \Rightarrow \boxed{\overline{p} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \mu_0}$$

Valor de la entropía para T=0 K. Usamos

$$\begin{aligned} S &= k(\ln Q + \beta \overline{E} - \beta \overline{N} \mu_0) = k \left(\frac{\overline{p}V}{kT} + \beta \overline{E} - \beta \overline{N} \mu_0 \right) = \\ &= k \left(\frac{2}{5} \frac{\overline{N} \mu_0}{kT} + \frac{3}{5} \overline{N} \mu_0 \beta - \beta \overline{N} \mu_0 \right) \Rightarrow \boxed{S=0} \end{aligned}$$

es decir, por existir un único estado accesible al sistema, la entropía de un gas de Fermi en el cero absoluto es nula.

A partir de la expresión de \overline{N} que acabamos de calcular podemos despejar el valor de la energía de Fermi.

$$\mu_0 = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}$$

Al cociente μ_0/k , que tiene dimensiones de temperatura, se le suele denominar **temperatura de Fermi, T_F** .

$$T_F = \frac{\mu_0}{k}$$

sus valores típicos son del orden de $10^4 - 10^5$ K. Para que un gas ideal clásico tuviera la misma energía que tiene un gas de Fermi en el cero absoluto, habría de encontrarse a una temperatura.

$$T = \frac{2}{5} T_F$$

Las expresiones de μ_0 , \overline{E} y \overline{p} se han obtenido en el cero absoluto. Sin embargo, representan una aproximación muy buena a temperatura ambiente, el error relativo cometido será del orden de T/T_F .

Sin embargo, para calcular la capacidad calorífica no podemos aproximar la distribución de Fermi por su valor en $T=0$ K, ya que

$$C_v = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{5} N \mu_0 \right) = 0$$

y experimentalmente se comprueba que $C_v \neq 0$ por lo que efectivamente no podemos usar la aproximación.

A continuación vamos a calcular el **valor medio de una magnitud física** $\varphi(\varepsilon)$ en el caso en el que $T \neq 0$ K.

$$\bar{\varphi}(\varepsilon) = \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \varphi(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty \bar{n}(\varepsilon) \varphi(\varepsilon) d\varepsilon$$

vamos a resolver esta integral por partes (desarrollo de Sommerfeld)

$$\begin{cases} u = \bar{n}(\varepsilon) & \Rightarrow & du = \bar{n}'(\varepsilon) d\varepsilon \\ dv = \varphi(\varepsilon) d\varepsilon & \Rightarrow & v = \int_0^\varepsilon \varphi(\varepsilon') d\varepsilon' \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \bar{n}(\varepsilon) \varphi(\varepsilon) d\varepsilon &= \bar{n}\psi(\varepsilon) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \psi(\varepsilon) \bar{n}'(\varepsilon) d\varepsilon = \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \bar{n}(\varepsilon) \psi(\varepsilon) - \bar{n}(0) \psi(0) - \int_0^\infty \psi(\varepsilon) \bar{n}'(\varepsilon) d\varepsilon \end{aligned}$$

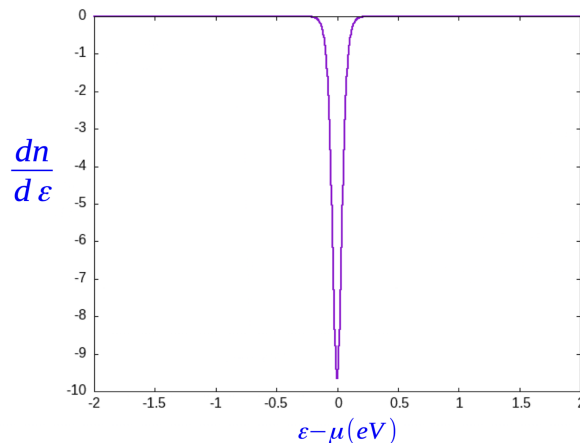
donde $\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \bar{n}(\varepsilon) = 0$ y $\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \psi(\varepsilon) = \infty$, pero como la distribución de Fermi tiene forma exponencial todo el término tiende a 0. El segundo término también se anula por lo que nos queda

$$\int_0^\infty \bar{n}(\varepsilon) \varphi(\varepsilon) d\varepsilon = - \int_0^\infty \psi(\varepsilon) \bar{n}'(\varepsilon) d\varepsilon$$

Ahora calculamos cuanto vale $\bar{n}'(\varepsilon)$

$$\bar{n}'(\varepsilon) = \frac{d\bar{n}}{d\varepsilon} = \frac{d}{d\varepsilon} \left(\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \right) = \frac{-\beta e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1)^2}$$

Si representamos esta derivada



podemos ver que solamente es distinta de cero en un intervalo del orden kT en torno al nivel de Fermi, por lo que a la integral solo contribuye este intervalo de orden kT . Lo que haremos será un desarrollo en serie de $\psi(\varepsilon)$ en torno al nivel de Fermi de la forma

$$\psi(\varepsilon) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\frac{d^m \psi}{d\varepsilon^m} \right)_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu)^m$$

Por lo tanto, la integral que queremos calcular queda

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \bar{n}(\varepsilon) \varphi(\varepsilon) d\varepsilon &= - \int_0^\infty \bar{n}'(\varepsilon) \left[\sum_{m=0}^\infty \frac{1}{m!} \left(\frac{d^m \psi}{d\varepsilon^m} \right)_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu)^m \right] d\varepsilon = \\ &= - \sum_{m=0}^\infty \frac{1}{m!} \left(\frac{d^m \psi}{d\varepsilon^m} \right)_{\varepsilon=\mu} \int_0^\infty \bar{n}'(\varepsilon - \mu)^m d\varepsilon\end{aligned}$$

Vamos a calcular esta integral que nos queda

$$\int_0^\infty \bar{n}'(\varepsilon - \mu)^m d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{-\beta e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1)^2} (\varepsilon - \mu)^m d\varepsilon =$$

haciendo el cambio de variable $\beta(\varepsilon - \mu) = x \rightarrow \beta d\varepsilon = dx$

$$= \int_{-\beta\mu}^\infty \frac{-\beta e^x}{(e^x + 1)^2} \left(\frac{x}{\beta} \right)^m \frac{dx}{\beta} = -\beta^{-m} \int_{-\beta\mu}^\infty \frac{x^m e^x}{(e^x + 1)^2} dx =$$

Como $\beta\mu \gg 1$ vamos a aproximar $-\beta\mu \approx -\infty$

$$\begin{aligned}&= -\beta^{-m} \int_{-\infty}^\infty \frac{x^m e^x}{(e^x + 1)^2} dx = -(kT)^m \int_{-\infty}^\infty \frac{x^m e^x}{(e^x + 1)^2} dx = -(kT)^m \int_{-\infty}^\infty \frac{x^m}{e^{-x} (e^x + 1)^2} dx = \\ &= -(kT)^m \int_{-\infty}^\infty \frac{x^m}{e^{-x} (e^x + 1) (e^x + 1)} dx = -(kT)^m \int_{-\infty}^\infty \frac{x^m}{(1 + e^{-x}) (e^x + 1)} dx = -(kT)^m I_m\end{aligned}$$

El valor de la integral I_m dependerá de si m es par o impar. Si m es impar tendremos la integral de una función impar en un intervalo simétrico por lo que el resultado será 0. Por otra parte, si m es par tenemos que $I_0 = 1$, $I_2 = \pi^2/3$. Llegamos a

$$\bar{\varphi}(\varepsilon) = \int_0^\infty \bar{n}(\varepsilon) \varphi(\varepsilon) d\varepsilon = \psi(\mu) + \frac{(kT)^2}{2} I_2 \left(\frac{d^2 \psi}{d\varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=\mu} + \dots$$

$$\boxed{\bar{\varphi}(\varepsilon) = \psi(\mu) + \frac{(kT)^2 \pi^2}{6} \left(\frac{d^2 \psi}{d\varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=\mu} + \dots}$$

donde, $\psi(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon \varphi(\varepsilon') d\varepsilon'$

Ejercicio (IMPORTANTE): Demostrar que el nivel de Fermi, la energía media y la capacidad calorífica del gas de electrones vienen dados por las expresiones siguientes:

$$\begin{aligned}\mu &= \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right) \\ \bar{E} &= \frac{3}{5} N \mu_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right) \\ C_v &= \frac{\pi^2}{2} N k \frac{T}{T_F}\end{aligned}$$

Nivel de Fermi μ .

Comenzamos calculando \bar{N} con la ecuación

$$\bar{N} = \int_0^\infty f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty \bar{n}(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon \underbrace{=}_{\{\varphi \equiv \rho\}} \psi(\mu) + \frac{(kT)^2 \pi^2}{6} \frac{d^2 \psi}{d\varepsilon^2} \Big|_\mu + \dots$$

a la que hemos llegado justo antes. Recordemos que $\rho(\varepsilon) = \frac{8\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \varepsilon^{1/2}$. Vamos a calcular $\psi(\varepsilon)$.

$$\psi(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon \rho(\varepsilon') d\varepsilon' = \int_0^\varepsilon \frac{8\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \varepsilon'^{1/2} d\varepsilon' = \frac{8\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \frac{\varepsilon'^{3/2}}{3/2} \Big|_0^\varepsilon = \frac{16\pi V}{3h^3} (2m^3)^{1/2} \varepsilon^{3/2}$$

A continuación calculamos las derivadas de $\psi(\varepsilon)$

$$\begin{aligned} \frac{d\psi}{d\varepsilon} &= \frac{8\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \varepsilon^{1/2} \\ \frac{d^2\psi}{d\varepsilon^2} &= \frac{8\pi V}{2h^3} (2m^3)^{1/2} \varepsilon^{-1/2} \end{aligned}$$

Sustituyendo en $\bar{N} =$

$$\bar{N} = \frac{16\pi V}{3h^3} (2m^3)^{1/2} \mu^{3/2} + \frac{(kT)^2 \pi^2}{6} \frac{8\pi V}{2h^3} (2m^3)^{1/2} \mu^{-1/2}$$

Vamos a tratar de quitarnos algunos términos. Sabemos cuanto vale $\bar{N}(T=0)$, recordemos que era $\bar{N} = \frac{16\pi V}{3h^3} (2m^3)^{1/2} \mu_0^{3/2}$. Como estamos en un sistema cerrado \bar{N} es el mismo para cualquier temperatura, por lo que podemos igualar

$$\frac{16\pi V}{3h^3} (2m^3)^{1/2} \mu_0^{3/2} = \frac{16\pi V}{3h^3} (2m^3)^{1/2} \mu^{3/2} + \frac{(kT)^2 \pi^2}{6} \frac{8\pi V}{2h^3} (2m^3)^{1/2} \mu^{-1/2}$$

$$\mu_0^{3/2} = \mu^{3/2} + \frac{(kT)^2 \pi^2}{8} \mu^{-1/2}$$

Podemos escribir la última μ como un desarrollo en serie en potencias de la temperatura de la forma

$$\mu^{-1/2} = \mu_0^{-1/2} + AT + BT^2 \quad \rightarrow \quad (kT)^2 \mu^{-1/2} = (kT)^2 \mu_0^{-1/2} + Ak^2 T^3 + Bk^2 T^4$$

Como nos estamos quedando a segundo orden esto nos permite aproximar $\mu \approx \mu_0$

$$\mu_0^{3/2} = \mu^{3/2} + \frac{(kT)^2 \pi^2}{8} \mu_0^{-1/2}$$

Ahora despejamos μ

$$\mu^{3/2} = \mu_0^{3/2} - \frac{(kT)^2 \pi^2}{8} \mu_0^{-1/2} = \mu_0^{3/2} \left[1 - \frac{(kT)^2 \pi^2}{8 \mu_0^2} \right]$$

Si sustituimos la temperatura de Fermi cuya expresión era $T_F = \mu_0/k$

$$\mu^{3/2} = \mu_0^{3/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \Rightarrow \mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]^{2/3}$$

Como $\frac{T}{T_F} \ll 1$, podemos hacer un desarrollo en serie para aproximar $(1+x)^n \approx 1+nx$, por lo que llegamos a

$$\mu \approx \mu_0 \left[1 - \frac{2}{3} \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \Rightarrow \boxed{\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]}$$

Energía media.

$$\bar{E} = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty \varepsilon \bar{n}(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \psi(\mu) + \frac{(kT)^2 \pi^2}{6} \frac{d^2 \psi}{d\varepsilon^2} \Big|_\mu + \dots$$

Al igual que antes, comenzamos calculando $\psi(\varepsilon)$

$$\psi(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon \varphi(\varepsilon') d\varepsilon' = \int_0^\varepsilon \varepsilon' \rho(\varepsilon') d\varepsilon' = \int_0^\varepsilon \varepsilon \frac{8\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \varepsilon'^{1/2} d\varepsilon' = \frac{16}{5} \frac{\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \varepsilon^{5/2}$$

Calculamos las derivadas de $\psi(\varepsilon)$

$$\begin{aligned} \frac{d\psi}{d\varepsilon} &= 8 \frac{\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \varepsilon^{3/2} \\ \frac{d^2 \psi}{d\varepsilon^2} &= 12 \frac{\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \varepsilon^{1/2} \end{aligned}$$

Sustituyendo en \bar{E}

$$\bar{E} = \frac{16}{5} \frac{\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \mu^{5/2} + \frac{(kT)^2 \pi^2}{6} \frac{12\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \mu^{1/2}$$

Cambiamos μ por la calculada en el apartado anterior $\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$

$$\bar{E} = \frac{16\pi V}{5 h^3} (2m^3)^{1/2} \mu_0^{5/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]^{5/2} + \frac{(kT)^2 \pi^2}{6} \frac{12\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \mu_0^{1/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Como $\frac{T}{T_F} \ll 1$, aproximamos usando $(1+x)^n \approx 1+nx$,

$$\bar{E} = \frac{16\pi V}{5h^3} (2m^3)^{1/2} \mu_0^{5/2} \left(1 - \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right) + \frac{(kT)^2 \pi^2}{6} \frac{12\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \mu_0^{1/2} \left(1 - \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right)$$

donde nos podemos quitar ese término ya que nos estamos quedando hasta orden 2.

$$\bar{E} = \frac{16\pi V}{5h^3} (2m^3)^{1/2} \mu_0^{5/2} \left(1 - \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right) + \frac{(kT)^2 \pi^2}{6} \frac{12\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \mu_0^{1/2}$$

A continuación, podemos sustituir la expresión del número medio de partículas en $T = 0$ K para simplificar.

$$\bar{N}(T = 0 \text{ K}) = \frac{16\pi V}{3h^3} (2m^3)^{1/2} \mu_0^{3/2}$$

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{16\pi V}{5h^3} (2m^3)^{1/2} \frac{\bar{N}}{\frac{16\pi V}{3h^3} (2m^3)^{1/2} \mu_0^{3/2}} \mu_0^{5/2} \left(1 - \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right) + \frac{(kT)^2 \pi^2}{6} \frac{12\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \frac{\bar{N}}{\frac{16\pi V}{3h^3} (2m^3)^{1/2} \mu_0^{3/2}} \frac{1}{\mu_0} \\ &= \frac{3}{5} \bar{N} \mu_0 \left(1 - \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right) + \frac{3}{8} \frac{\bar{N}}{\mu_0} (kT)^2 \pi^2 \frac{\mu_0}{\mu_0} \end{aligned}$$

Usando $T_F = \mu_0/k$ llegamos a

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{3}{5} \bar{N} \mu_0 \left(1 - \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right) + \frac{3}{8} \bar{N} \mu_0 \pi^2 \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \\ &= \frac{3}{5} \bar{N} \mu_0 - \frac{1}{8} \bar{N} \mu_0 \pi^2 \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \frac{3}{8} \bar{N} \mu_0 \pi^2 \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \\ &= \frac{3}{5} \bar{N} \mu_0 + \frac{1}{4} \bar{N} \mu_0 \pi^2 \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \end{aligned}$$

Sacando factor común llegamos al resultado

$$\boxed{\bar{E} = \frac{3}{5} \bar{N} \mu_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right)}$$

Capacidad calorífica. Sabemos que

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{3}{5} \bar{N} \mu_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right) \right] = \frac{3}{5} \bar{N} \mu_0 \left(\frac{5\pi^2}{12} \frac{2T}{T_F^2} \right) \\ &= \frac{1}{2} \bar{N} \mu_0 \pi^2 \frac{T}{T_F^2} \quad (\mu_0 = T_F k) \Rightarrow \boxed{C_v = \frac{\pi^2}{2} \bar{N} K \frac{T}{T_F}} \end{aligned}$$

5.8. Gas de Bose degenerado. Condensación de Bose-Einstein

El comportamiento en condiciones de degeneración de un gas de Bose es muy distinto al de un gas de Fermi. Esto tiene sentido, pues en un gas de Bose, al disminuir la temperatura, las partículas pueden agruparse en estados de menor energía mientras que en un gas de Fermi existen, incluso en el límite $T \rightarrow 0$ partículas en niveles relativamente altos de energía, debido al principio de exclusión de Pauli

Recordemos la expresión de la distribución de Bose

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_r + \alpha)} - 1} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} - 1}$$

Supongamos que el nivel más bajo de energía accesible a una partícula es $\varepsilon_r = 0$. Si vemos la distribución de Bose, esto implica que $\mu(T) \leq 0$ ya que de otra forma resultaría que $\bar{n}_r < 0$, lo cual no tiene sentido.

Al igual que antes, vamos a calcular la **función de distribución para energías de los bosones**, es decir, el número medio de bosones que, en el volumen V , tienen una energía comprendida entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$

$$f(\varepsilon) d\varepsilon = \text{Numero de bosones que hay en un estado de energía } \varepsilon \times \\ \times \text{Número de estados con energía comprendida entre } \varepsilon + d\varepsilon$$

Como antes, $f(\varepsilon) d\varepsilon = \bar{n}_r \rho(\varepsilon) d\varepsilon$. En este caso

$$\rho(\varepsilon) d\varepsilon = g \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \varepsilon^{1/2}$$

donde g es la degeneración de espín, que vale $2s + 1$. Por lo tanto $f(\varepsilon) d\varepsilon$

$$f(\varepsilon) d\varepsilon = g \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \varepsilon^{1/2} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1}$$

Recordemos también que

$$N = \int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon)$$

a) Consideremos el gas de Bose a una cierta densidad fija y vayamos disminuyendo la temperatura tal que

$$\frac{N}{V} = g \frac{4\pi}{h^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} d\varepsilon$$

Si T disminuye $\Rightarrow \varepsilon - \mu$ disminuye. Como $\varepsilon - \mu = \varepsilon + |\mu| \Rightarrow |\mu|$ disminuirá hasta anularse $\Rightarrow \mu$ aumentará hasta 0.

Llamamos T_0 a la temperatura a la que μ se anula, de forma que $\beta_0 = \frac{1}{kT_0}$. Por lo tanto

$$N = g \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta_0 \varepsilon} - 1} d\varepsilon$$

donde podemos hacer el cambio de variable $\beta_0 \varepsilon = z \rightarrow \beta_0 d\varepsilon = dz$

$$N = g \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^\infty \frac{(z/\beta_0)^{1/2} dz}{e^z - 1} \frac{1}{\beta_0} = g \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \beta_0^{-3/2} \underbrace{\int_0^\infty \frac{z^{1/2}}{e^z - 1} dz}_*$$

Para calcular $*$ tenemos que recurrir a la función ζ de Riemann y a la función Γ de Euler (está en moodle, como me tenga que parar también a hacer eso me mato). El resultado de $*$ es $\frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta(\frac{3}{2})$. Entonces nos queda

$$N = g \frac{(2\pi m)^{3/2} V}{h^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) (kT_0)^{3/2}$$

Despejando T_0

$$T_0 = \left(\frac{N}{V} \frac{1}{g} \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}} \frac{1}{\zeta(3/2)} \frac{1}{k^{3/2}} \right)^{2/3} \Rightarrow \boxed{T_0 = \frac{1}{g^{2/3}} \frac{h^2}{2m\pi k} \frac{1}{[\zeta(3/2)]^{2/3}} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}}$$

Para $T < T_0$ la expresión de N de la que partimos no tiene sentido, pues es imposible encontrar un valor de μ que la satisfaga, ya que para $\mu > 0$ la integral es divergente, pues el denominador tiende a cero cuando ε tiende a μ .

b) Ahora supongamos temperatura fija y vayamos aumentando N . Nos volvemos a fijar en la misma expresión

$$\frac{N}{V} = g \frac{4\pi}{h^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} d\varepsilon$$

En este caso, si N aumenta $\Rightarrow \varepsilon - \mu$ disminuye. Como $\varepsilon - \mu = \varepsilon + |\mu| \Rightarrow |\mu|$ disminuirá hasta anularse $\Rightarrow \mu$ aumentará hasta 0.

¿Hasta qué valor podemos aumentar N de modo que se satisfaga esta expresión? Pues hasta alcanzar el valor límite $\mu = 0$. Es decir, que el valor del número máximo de partículas que según esta expresión podría tener el sistema a una temperatura T vendría dado por

$$\frac{N_{\text{máx}}}{V} = g \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) (kT)^{3/2}$$

Según esto, para un gas de bosones el número de partículas estaría acotado y además no podría existir un gas de bosones en el límite $T \rightarrow 0$. Sin embargo, experimentalmente se han conseguido obtener gases de bosones a temperaturas extremadamente bajas.

El error lo hemos cometido al considerar la misma $\rho(\varepsilon)$ que en el caso de los fermiones. Vemos que $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \rho(\varepsilon) = 0$. Es decir, estamos admitiendo que el número medio de partículas en el estado de energía $\varepsilon \rightarrow 0$ es nulo. Este hecho no tiene importancia en la estadística de Fermi, donde en cada estado puede haber como máximo una partícula, ni en la estadística de Bose a temperaturas altas, en que el número de partículas en $\varepsilon \rightarrow 0$ es

muchísimo menor que el número total de partículas que contiene el sistema. Sin embargo, en el caso de un gas de Bose a temperaturas suficientemente bajas, la existencia de un estado de traslación que corresponde a $\varepsilon = 0$ es de fundamental importancia puesto que las partículas tienden a agruparse precisamente en ese nivel energético.

Para solucionar esto vamos a separar el estado fundamental del resto de estados de la forma.

$$\bar{N} = \underbrace{g \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}}_{N_0 \text{ Bosones en el estado fundamental}} + \underbrace{\sum_r \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} - 1}}_{N' \text{ Bosones en estados excitados}} = N_0 + N'$$

donde podemos aproximar el sumatorio por una integral

$$\begin{aligned} \bar{N} &\approx g \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} + \int_0^\infty g \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} - 1} d\varepsilon = \\ &= g \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} + g \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} - 1} d\varepsilon \end{aligned}$$

El estudio de las propiedades de un gas de Bose degenerado sobre todo el rango de temperaturas es muy complicado y requiere el empleo del cálculo numérico, por lo que nos vamos a limitar aquí a una discusión cualitativa.

Para una T dada, el número máximo de partículas en estados excitados respecto al número total de partículas es:

$$\frac{N'_{\text{máx}}}{N} = \frac{g(2\pi m)^{3/2} \frac{1}{h^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) (kT)^{3/2}}{g(2\pi m)^{3/2} \frac{1}{h^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) (kT_0)^{3/2}} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$$

Para $T \gg T_0$ el número máximo de partículas que pueden existir en estados excitados es mucho mayor que N . Para $T \approx T_0$ se hace $N \approx N'_{\text{máx}}$ en este caso el potencial químico será muy pequeño, pero distinto de 0 y el número de partículas en estados excitados será menor que $N'_{\text{máx}}$.

Si seguimos disminuyendo la temperatura por debajo de T_0 , $N'_{\text{máx}}$ continuará disminuyendo y, consecuentemente, el número de partículas en el estado fundamental irá aumentando. Para temperaturas menores que T_0 podemos escribir

$$\bar{N}_0 = N - N' \simeq N - N'_{\text{máx}}$$

o bien

$$\bar{N}_0 = N - N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right)$$

A medida que vamos disminuyendo la temperatura más y más partículas se agrupan en el nivel fundamental ($\varepsilon = 0$). Este fenómeno recibe el nombre de *condensación de Bose-Einstein*, denominándose T_0 . *temperatura de condensación*.

Ejercicio: Calcule la energía media y el potencial químico de un gas de Bose para temperaturas próximas al cero absoluto.

Potencial químico. Partimos de

$$\bar{N} = g \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} + g \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon$$

donde vamos a despreciar el segundo término ya que estamos muy cerca del estado fundamental. Tenemos entonces

$$\bar{N} = g_0 \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \Rightarrow e^{-\beta\mu} - 1 = \frac{g_0}{\bar{N}} \Rightarrow -\beta\mu = \ln \left(1 + \frac{g_0}{\bar{N}} \right) \Rightarrow \mu = -kT \ln \left(1 + \frac{g_0}{\bar{N}} \right)$$

aproximamos $\ln(1+x) \approx x$

$$\boxed{\mu = -\frac{g_0 k}{\bar{N}} T} \longrightarrow \mu \text{ varía linealmente con } T$$

Energía media. Partimos de

$$\bar{E} = \int_0^\infty g \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon$$

donde podemos despreciar μ ya que estamos trabajando con temperaturas muy bajas.

$$\bar{E} = (2s+1) \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \left\{ \begin{array}{l} \beta\varepsilon = z \\ \beta d\varepsilon = dz \end{array} \right\}$$

$$\begin{aligned} \bar{E} &= (2s+1) \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^\infty \frac{\left(\frac{z}{\beta}\right)^{3/2}}{e^z - 1} \frac{dz}{\beta} = \\ &= (2s+1) \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \frac{1}{\beta^{5/2}} \underbrace{\int_0^\infty \frac{z^{3/2}}{e^z - 1} dz}_* = \end{aligned}$$

donde $*$ vale $\Gamma(\frac{5}{2})\zeta(\frac{5}{2})$. Llegamos a

$$\boxed{\bar{E} = (2s+1) \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right) (kT)^{5/2}}$$