

## 4 Estadísticas cuánticas.

### 4.1 Partículas distinguibles e indistinguibles. Estadística de Maxwell-Boltzmann. (Reif 9.1-9.4)

#### 4.1.1 Partículas idénticas. Simetrías.

En mecánica clásica hemos estado considerando que las partículas eran distinguibles, es decir, que las podemos enumerar y si intercambiamos dos de ellas obtenemos un microestado distinto. Esto, aunque generalmente nos ha valido para desarrollar la teoría, daba lugar a ciertos problemas o discrepancias en el cálculo de la entropía (paradoja de Gibbs), que resolvimos redefiniendo la función de partición con un factor  $1/N!$  para considerar las partículas indistinguibles. Esta forma empírica nos daba el resultado esperado, aunque carecía de rigor.

Para abordar el problema rigurosamente, debemos tener en cuenta que la teoría válida a escalas microscópicas es la Mecánica Cuántica, con lo cual desde el principio tenemos que considerar que las partículas no son distinguibles. Los estados vienen descritos totalmente por su función de onda, que dependerá de una serie de números cuánticos y, por ejemplo, sabemos que la función de onda que representa dos electrones no es solo el producto de las dos funciones que representan un electrón. Además se deben cumplir ciertas simetrías dependiendo de si las partículas son Fermiones (spin semientero) o bosones (spin entero). En esta condición de que la función de onda sea simétrica para bosones

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1)$$

y antisimétrica para fermiones

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = -\Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1) ,$$

y aquí es donde se origina el principio de exclusión de Pauli. Notar que las dos opciones aparecen de forma natural porque cualquier propiedad *medible* depende de  $|\Psi|^2$ . Por ejemplo, supongamos que tenemos dos estados a y b ocupados por dos partículas (una en cada estado). La función de onda correcta para bosones será:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \Psi_a(\vec{x}_1)\Psi_b(\vec{x}_2) + \Psi_b(\vec{x}_1)\Psi_a(\vec{x}_2)$$

mientras que para fermiones tendremos:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \Psi_a(\vec{x}_1)\Psi_b(\vec{x}_2) - \Psi_b(\vec{x}_1)\Psi_a(\vec{x}_2)$$

y si imponemos que el estado es exactamente el mismo  $\Psi_a(\vec{x}) = \Psi_b(\vec{x})$  (mis-  
mos números cuánticos) la función de onda de los fermiones se anula. Por  
tanto, cada estado sólo puede tener un número de ocupación de 0 o 1.

**Ejercicio:** Considerar 2 partículas A y B donde cada una puede estar en  
tres estados distintos 1,2,3, y contar todos los posibles estados del sistema  
según sean clásicas, bosones o fermiones.

#### 4.1.2 Número de ocupación.

Formulemos ahora el problema estadístico para la colectividad canónica con  
más detalle. Consideremos un gas de  $N$  partículas no interactuantes en un  
volumen  $V$  y a una temperatura  $T$ . Denotemos con el subíndice ( $r$  o  $s$ ) el  
estado concreto, por  $\epsilon_r$  la energía de la partícula en el estado  $r$  y por  $n_r$  el  
número de partículas en ese estado. Indicaremos por  $R$  el conjunto de los  
números cuánticos posibles del sistema entero. Por tanto, la energía total  
del sistema en el estado  $R$  es:

$$E_R = n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \cdots + n_r\epsilon_r = \sum_r n_r\epsilon_r ,$$

donde tendremos la ligadura

$$N = \sum_r n_r .$$

Notar que puede haber diversas configuraciones microscópicas que nos den  
la misma  $E_R$ . La función de partición será:

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

donde la suma sobre los posibles  $R$  no es más que la suma sobre las posibles  
combinaciones de  $n_1, n_2 \dots n_r$ .

El número medio de partículas un estado  $s$ , que llamaremos número de ocupación, será:

$$\begin{aligned}
\langle n_s \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_R n_s e^{-\beta \sum_r n_r \epsilon_r} = \frac{1}{Z} \sum_R n_s e^{-\beta n_s \epsilon_s} e^{-\beta \sum_{r \neq s} n_r \epsilon_r} = \\
&= \frac{1}{Z} \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \right) \sum_R e^{-\beta n_s \epsilon_s} e^{-\beta \sum_{r \neq s} n_r \epsilon_r} = \\
&= -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \sum_R e^{-\beta \sum_r n_r \epsilon_r} = -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_s} .
\end{aligned} \tag{1}$$

O sea, hemos obtenido el resultado

$$\langle n_s \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s}$$

**Ejercicio:** Obtener de forma análoga que la dispersión es

$$\langle \Delta n_s^2 \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle n_s \rangle}{\partial \epsilon_s} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \epsilon_s^2} .$$

### 4.1.3 Estadística de Maxwell-Boltzmann.

Supongamos, como en el caso clásico, que las partículas son **distinguibiles**. Por tanto, para cada conjunto de densidades de estados  $n_1, n_2 \dots n_r$ , habrá que considerar todas las combinaciones posibles de las  $N$  partículas con esas ocupaciones, esto es:

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_r!} .$$

y por tanto:

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_r!} e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 \dots)}$$

siempre teniendo en cuenta que  $N = \sum_r n_r$ . Reagrupando factores y considerando la expansión polinomial, podremos escribir:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_r!} (e^{-\beta\epsilon_1})^{n_1} (e^{-\beta\epsilon_2})^{n_2} \dots (e^{-\beta\epsilon_r})^{n_r} = \\ &= (e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + \dots + e^{-\beta\epsilon_r})^N \end{aligned} \quad (2)$$

o sea que

$$\ln Z = N \ln (e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + \dots + e^{-\beta\epsilon_r}) = N \ln \sum_r e^{-\beta\epsilon_r} .$$

Si ahora recordamos que

$$\langle n_s \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln \sum_r e^{-\beta\epsilon_r}}{\partial \epsilon_s} = N \frac{e^{-\beta\epsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}} \quad (3)$$

que no es otra cosa que el resultado obtenido en el Tema 3 para la distribución canónica.

**Ejercicio:** Demostrar que la dispersión vale:

$$\langle \Delta n_s^2 \rangle = \langle n_s \rangle \left( 1 - \frac{\langle n_s \rangle}{N} \right)$$

#### 4.1.4 Estadística de fotones.

Supongamos ahora que las partículas son **indistinguibles**. Por tanto, basta especificar  $n_1, n_2 \dots n_r$ , sin tener que considerar todas las combinaciones posibles de las  $N$  partículas con esas ocupaciones, esto es:

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 \dots)}$$

donde la dificultad radica en imponer la ligadura  $N = \sum_r n_r$ . Si suponemos que podemos crear y aniquilar fotones arbitrariamente, y por tanto no imponemos la conservación del número total de partículas, el cálculo es mucho más simple:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1, n_2, \dots} (e^{-\beta \epsilon_1})^{n_1} (e^{-\beta \epsilon_2})^{n_2} \dots (e^{-\beta \epsilon_r})^{n_r} = \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} (e^{-\beta \epsilon_1})^{n_1} \sum_{n_2=0}^{\infty} (e^{-\beta \epsilon_2})^{n_2} \dots \sum_{n_r=0}^{\infty} (e^{-\beta \epsilon_r})^{n_r} \\ &= \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_1}} \right) \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_2}} \right) \dots \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_r}} \right) \\ &= \prod_r \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_r}} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

o sea que

$$\ln Z = - \ln \sum_r (1 - e^{-\beta \epsilon_r}) .$$

Y por tanto:

$$\langle n_s \rangle = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \ln \sum_r (1 - e^{-\beta \epsilon_r}) = \frac{e^{-\beta \epsilon_s}}{1 - e^{-\beta \epsilon_s}} = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_s} - 1} \quad (5)$$

**Ejercicio:** Repetirlo (sin restricciones de número) para Fermiones y demostrar que

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

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{1 + e^{\beta \epsilon_s}} \quad (6)$$

## 4.2 Estadísticas de Bose-Einstein y Fermi-Dirac. (Reif 9.6- 9.7)

Consideremos ahora el caso de partículas **indistinguibles**, y seguimos sin tener ninguna condición sobre el número de partículas que podemos tener en cada nivel energético. Vamos a resolver el problema directamente en la colectividad gran canónica, y si queremos recuperar el caso para fotones bastará con llevar a cero el potencial químico ( $\mu = 0$ ).

Tenemos pues un número dado de estados con energías  $E_R = \sum_r n_r \epsilon_r$ , donde a cada uno corresponde un número de ocupación  $n_r$

$$Z = \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_R e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} \quad (7)$$

Aquí el índice  $R$  corre sobre todas las posibles configuraciones que dan lugar a una misma energía  $E_R$ , que estará distribuida en diversos niveles de energía  $\epsilon_r$  con  $n_r$  partículas en cada nivel. La dificultad es que ahora tenemos la restricción:

$$\sum_r n_r = N$$

donde  $N$  es el número total de partículas en el gas. Esta ligadura es lo que complica la evaluación de la suma. Para manejar esta problema usaremos el siguiente método aproximado. Supongamos que  $N$  fuera variable, lo cual indicaremos escribiendo  $Z(N')$ . Nosotros realmente solo estamos interesados en conocer el valor cuando  $N' = N$ . Sabemos que  $Z(N')$  es una función que crece muy rápidamente con  $N'$ , y si consideramos una nueva función  $Z(N')e^{-\alpha N'}$ , ya hemos discutido varias veces que este tipo de funciones son muy picadas alrededor del máximo, y son cada vez más estrechas a medida que  $N'$  es mayor. Llamemos  $\mathcal{Z} \equiv \sum_{N'} Z(N')e^{-\alpha N'}$  (que por motivos que serán obvios llamaremos *grand partition function*), donde el parámetro  $\alpha$  siempre se puede ajustar para que el máximo caiga tan cerca de  $N$  como queramos. Por tanto, en muy buena aproximación:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N'} Z(N')e^{-\alpha N'} \approx Z(N)e^{-\alpha N} \Delta^* N'$$

$$\ln \mathcal{Z} \approx \ln Z(N) - \alpha N + \ln \Delta^* N'$$

donde hemos multiplicado el valor central por la anchura del pico, que suponemos muy estrecho  $\Delta^* N' \ll N$ .

El último término es despreciable frente a todos los demás (orden  $N$ ), o sea que aproximamos

$$\ln Z(N) = \ln \mathcal{Z} + \alpha N$$

La ventaja ahora es que la suma (sin la restricción sobre  $n'_i$ 's) es mucho más fácil. Veamos:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(\sum_r n_r)} e^{-\alpha(\sum_r n_r)} = \\ &= \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\sum_r n_r(\beta\epsilon_r + \alpha)} \end{aligned} \quad (8)$$

donde ahora sumamos **sobre todas las posibles  $n_i$ , sin condiciones**. Reordenando el sumatorio como productos, tenemos

$$\mathcal{Z} = \left( \sum_{n_1} e^{-n_1(\beta\epsilon_1 + \alpha)} \right) \left( \sum_{n_2} e^{-n_2(\beta\epsilon_2 + \alpha)} \right) \dots \quad (9)$$

donde cada una de las sumas se puede calcular aparte.

Recordemos que hemos supuesto que el parámetro  $\alpha$  se elige para que  $\mathcal{Z}$  tenga el máximo en  $N' = N$ , esto es:

$$\frac{\partial}{\partial N'} \mathcal{Z} = \frac{\partial}{\partial N'} [\ln Z - \alpha N']_{N'=N} = \frac{\partial \ln Z(N)}{\partial N} - \alpha = 0 \quad (10)$$

y por tanto  $\alpha = \alpha(N)$  es función de  $N$ . Pero entonces, cerca del máximo tenemos

$$\frac{\partial \ln \cancel{Z}}{\partial \cancel{N}} = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(N)}{\partial N} + \cancel{\alpha(N)} + N \frac{\partial \alpha}{\partial N} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial N} + N \frac{\partial \alpha}{\partial N} &= 0 \\ \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha} + N \right) \frac{\partial \alpha}{\partial N} &= 0 \\ N + \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha} &= \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

En general tendremos que:  $\ln Z = \ln Z(\epsilon_s)$  (no depende de  $\alpha$ ) y para calcular el número de ocupación medio de cada nivel  $i$  podemos usar

$$\langle n_i \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_i} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \epsilon_i} . \quad (13)$$

#### 4.2.1 Bosones (Bose-Einstein).

Partimos del resultado:

$$\ln \mathcal{Z} = \sum_i \ln \left( \sum_{n_i} e^{-n_i(\beta\epsilon_i + \alpha)} \right) \quad (14)$$

donde las sumas del paréntesis interior son independientes unas de otras (cada una difiere solamente en el valor de  $\epsilon_i$ ).

Cada una de ellas vale (suma de serie geométrica)

$$\sum_{n_1} e^{-n_1(\beta\epsilon_1 + \alpha)} = \frac{1}{1 - e^{-(\beta\epsilon_1 + \alpha)}}.$$

Por tanto

$$\ln \mathcal{Z} = - \sum_i \ln (1 - e^{-(\beta\epsilon_i + \alpha)}) \quad (15)$$

Podemos ahora calcular el número de ocupación medio de cada nivel  $i$

$$\langle n_i \rangle = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \epsilon_i} = \frac{e^{-\beta\epsilon_i + \alpha}}{1 - e^{-\beta\epsilon_i + \alpha}} = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_i + \alpha} - 1}. \quad (16)$$

que vemos que cumple automáticamente la condición

$$\sum_i \langle n_i \rangle = \sum_i \frac{1}{e^{\beta\epsilon_i + \alpha} - 1} = - \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha} = N$$

Esto es lo que se conoce como **estadística de Bose-Einstein** y describe la distribución estadística de bosones. La interpretación del parámetro  $\alpha$  la vemos directamente recordando la definición del potencial químico:

$$\mu = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -kT\alpha$$

o sea que  $\alpha = -\beta\mu$ . En el caso particular  $\mu = 0$  tenemos

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_i} - 1}. \quad (17)$$

que por ejemplo aplicamos a los fotones, y que conocemos con el nombre de distribución de Planck.



Notar que cuando  $(\epsilon_i - \mu) = 0$  la distribución de Bose-Einstein diverge, por tanto se debe cumplir que  $\mu$  sea mayor que la energía del nivel fundamental para asegurarnos que no hay divergencias. Además, como para bosones no hay absolutamente ninguna restricción en el número de partículas que ocupen un nivel, podemos obtener que a temperatura suficientemente baja todos los átomos deben estar en el estado fundamental. Esto es lo que se conoce como condensado de Bose, y por ejemplo es el caso del Helio líquido, y da lugar al fenómeno de la superfluidez.

#### 4.2.2 Fermiones (Fermi-Dirac).

Vamos ahora a estudiar la estadística de los fermiones, partículas de spin  $1/2$  y para las que debemos aplicar el principio de exclusión de Pauli. Como se ha discutido anteriormente, esto está relacionado con el hecho de que la función de onda de dos (o más) partículas sea antisimétrica respecto al intercambio de una por otra.

Siguiendo los mismos pasos que en la sección de Bose-Einstein tenemos:

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\sum_r n_r (\beta \epsilon_r + \alpha)} \quad (18)$$

pero donde ahora los  $n_i$  solo pueden tomar los valores 0 y 1 (cada estado solo puede estar ocupado por como máximo una partícula). Por tanto:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \left( \sum_{n_1=0,1} e^{-n_1(\beta \epsilon_1 + \alpha)} \right) \left( \sum_{n_2=0,1} e^{-n_2(\beta \epsilon_2 + \alpha)} \right) \dots = \\ &= (1 + e^{-(\beta \epsilon_1 + \alpha)}) (1 + e^{-(\beta \epsilon_2 + \alpha)}) \dots \end{aligned} \quad (19)$$

$$\ln \mathcal{Z} = \sum_i \ln (1 + e^{-(\beta \epsilon_i + \alpha)}) \quad (20)$$

y por tanto

$$\ln Z = \alpha N + \sum_i \ln (1 + e^{-(\beta \epsilon_i + \alpha)})$$

y podemos calcular el número medio de ocupación como siempre

$$\langle n_s \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} = \frac{1}{1 + e^{(\beta \epsilon_s + \alpha)}} \quad (21)$$

Esta es la que se conoce como distribución de Fermi-Dirac. El valor de  $\alpha = -\beta\mu$  determina la condición

$$\sum_s \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_s - \mu)}} = N .$$

EN el límite  $T = 0$ , esta función degenera en una función escalón donde todos los niveles de ocupación están llenos hasta una cierta energía  $\epsilon_F = \mu$  a la que llamamos energía de Fermi.

**Ejercicio:** Representar las distribuciones, estudiar los distintos límites y razonar sobre el significado de degenerado y no degenerado según el valor de  $\mu/T$ .

#### 4.2.3 Estadísticas cuánticas en el límite clásico.

Recapitemos los resultados que hemos obtenido para las funciones de partición y las densidades de ocupación:

$$\langle n_i \rangle_{BE}^{FD} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta\epsilon_i} \pm 1} \quad (22)$$

$$\ln Z_{BE}^{FD} = \alpha N \pm \sum_r \ln (1 \pm e^{-\alpha - \beta\epsilon_r}) \quad (23)$$

$$\sum_i \langle n_i \rangle = \sum_i \frac{1}{e^{\alpha + \beta\epsilon_i} \pm 1} = N \quad (24)$$

Imaginemos que queremos estudiar un gas muy diluido, con una concentración muy baja de partículas, es decir que  $N$  es pequeño. Ello implica que  $\sum_i \langle n_i \rangle \ll 1$  o equivalentemente que  $e^{\alpha + \beta\epsilon_i} \gg 1$ , para todos los (muchos) estados  $i$ . Si aumentamos la temperatura, la  $\beta \rightarrow 0$  y habrá un creciente número de ocupación en muchos estados, a no ser que  $\alpha$  se ajuste progresivamente para asegurar que se mantenga  $e^{\alpha + \beta\epsilon_i} \gg 1$ . A este límite donde todos los niveles de ocupación son bajos, lo llamamos el **límite clásico**.

En estas condiciones tenemos que

$$\begin{aligned}
\sum_i \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i} \pm 1} &\approx \sum_i e^{-(\alpha+\beta\epsilon_i)} = N \\
e^{-\alpha} &= N \left( \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \right)^{-1} \\
\alpha &= \ln \left( \frac{\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}}{N} \right) = -\ln N + \ln \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \\
\langle n_s \rangle &\approx e^{-(\alpha+\beta\epsilon_s)} = N \frac{e^{-\beta\epsilon_s}}{\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}}
\end{aligned} \tag{25}$$

ambos FD y BE se reducen a la distribución de MB.

Consideremos ahora las funciones de partición en el límite clásico y usemos que cuando  $x \ll 1$  tenemos  $\ln(1+x) \approx x$ :

$$\begin{aligned}
\ln Z_{BE}^{FD} &\approx \alpha N \pm \sum_r \pm e^{-\alpha-\beta\epsilon_r} = \\
&= \alpha N + e^{-\alpha} \sum_r \pm e^{-\beta\epsilon_r} = \alpha N + N
\end{aligned} \tag{26}$$

y por tanto en el límite clásico

$$\begin{aligned}
\ln Z_{BE}^{FD} &\approx N \ln \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} - N \ln N + N = \\
&= \ln Z^{MB} - \ln N! \\
Z_{BE}^{FD} &= \frac{Z^{MB}}{N!}
\end{aligned} \tag{27}$$

O sea, hemos recuperado el factor  $N!$  que habíamos introducido "a mano" para arreglar la paradoja de Gibbs, pero ahora de forma más rigurosa, como un límite clásico de las distribuciones cuánticas. Esto evidencia que el origen de la "indistinguibilidad" de las partículas radica en la concepción cuántica de la teoría.

### 4.3 Aplicaciones de las estadísticas cuánticas. Electrones de conducción en metales. Radiación de cuerpo negro. (Reif 9.13-9.16)

#### 4.3.1 Aplicación: electrones de conducción.

Consideremos los electrones de un metal y veamos si la aproximación clásica es todavía válida a temperatura ambiente. Para ello calculemos la longitud de onda de De Broglie. Sabemos que

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{3}{2}kT$$

y por tanto

$$\bar{p} = \sqrt{\langle p^2 \rangle} = \sqrt{3mkT}$$

y

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{\bar{p}} = \frac{h}{\sqrt{3mkT}}$$

que también se conoce como *thermal wavelength*. Tomando:

$$\begin{aligned} h &= 6.626 \times 10^{-34} Js = 4.135 \times 10^{-15} eVs \\ m_e &= 9.109 \times 10^{-31} kg = 0.511 MeV \\ k &= 1.38 \times 10^{-23} J/K = 8.6 \times 10^{-5} eV/K \\ T &= 300 K \end{aligned} \tag{28}$$

obtenemos

$$\lambda_{dB} = 5.77 \times 10^{-9} m .$$

Calculemos ahora la distancia entre átomos en, por ejemplo, Cu, de densidad  $\rho = 9 \text{ g/cm}^3$  y  $A = 64$ , por tanto:

$$\frac{N}{V} = \frac{\rho}{A m_{uma}} = 8.5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$$

y considerando un electrón de conducción por átomo, la distancia característica será:

$$\bar{L} = \left( \frac{V}{N} \right)^{1/3} = 2.3 \times 10^{-10} m$$

y por tanto la estadística clásica ya deja de ser válida y tendremos que utilizar la de Fermi-Dirac.

Calculemos la energía de Fermi de un gas a temperatura cero (muy baja). Denotaremos por  $p_F$  al momento de Fermi que corresponde a  $E_F = p_F^2/2m$  y por  $k_F = p_F/\hbar$ .

$$N = \frac{g}{h^3} \int d^3p \, d^3x \, n(p) = g \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} dp \, p^2 = g \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk \, k^2 = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3$$

donde hemos usado un factor de degeneración  $g = 2$  por los dos spin del electrón ( $\pm$ ). Así pues

$$k_F = \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

La energía de Fermi corresponde al potencial químico.

Para el Cu aproximadamente  $N/V = 8.5 \times 10^{28}$  atomos/m<sup>3</sup> y  $E_F \approx 7$  eV. Si definimos una temperatura de Fermi como  $E_F/k$  tenemos  $T_F = 8 \times 10^4$  K, que es mucho mayor que la temperatura ambiente. Por tanto, estaremos siempre (en el laboratorio) en condiciones de  $T \ll T_F$  y por tanto en regimen fuertemente degenerado.

#### 4.3.2 Concepto de densidad de estados.

Veamos con algo más de detalle como definimos el concepto de densidad de estados. En general, vamos a tener estados cuantizados, que en el caso simple de una caja cúbica de lado  $L$ , nos llevará a condiciones como

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{L}$$

para cada dimensión  $i = x, y, z$ . Para contar el *número total de estados* accesibles tendremos que hacer sumatorios sobre  $n_x, n_y, n_z$ , que podremos aproximar por integrales si el número de estados es muy grande

$$\begin{aligned} \sum_{n_x, n_y, n_z} &\approx \int d^3n = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int d^3k = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty k^2 dk \\ &= \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty p^2 dp \\ &= \frac{Vm}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \sqrt{2mE} dE \equiv \int_0^\infty g(E) dE \end{aligned} \quad (29)$$

donde la cantidad

$$g(E) = g_s \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

es lo que definimos como densidad de estados, y hemos introducido un factor de degeneración para contar grados de libertad internos (spin, polarización).

Así pues, para calcular cantidades macroscópicas en el caso de Fermiones, tomaremos  $g_s = 2s + 1$  y podemos usar expresiones como

$$\ln \mathcal{Z} = \int_0^\infty dE g(E) \ln (e^{-\beta(E-\mu)} + 1) .$$

$$N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} = \int_0^\infty g(E) \frac{dE}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}$$

$$\langle E \rangle = \mu N - \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \int_0^\infty g(E) \frac{E dE}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}$$

$$\langle p \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta V} \ln \mathcal{Z} .$$

falta esto

#### 4.3.3 Radiación del cuerpo negro.

A la vista de estos resultados, Planck encontró la solución al problema clásico conocido como catástrofe ultravioleta que se observaba cuando se trataba de explicar la radiación del cuerpo negro.

Veamos algunas consideraciones previas a obtener el resultado de Planck. Imaginemos que nuestros modos no son más que luz (fotones) de frecuencia  $\nu$ , cada uno por tanto con energía  $h\nu = hc/\lambda$ . La energía media de un modo dado será el número medio de fotones, por la energía de ese modo (frecuencia) particular:

$$\langle E(\nu) \rangle = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} . \quad (30)$$

La energía por unidad de volumen del sistema se podrá obtener multiplicando este valor por el número de modos por unidad de volumen  $n(\nu)$ , comprendidos en un intervalo de frecuencias entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$ , es decir:

$$u(\nu)d\nu = n(\nu)\langle E(\nu) \rangle d\nu .$$

Solo nos queda, pues, saber  $n(\nu)$ . Veamos una de las posibles formas de obtenerlo. Consideremos una cavidad cúbica de lado  $L$  y volumen  $L^3$ . Las

posibles ondas estacionarias permitidas deben cumplir (Ecs. Maxwell, o simplemente condiciones de onda estacionaria en una dimension) nos dice que  $2L = n\lambda$ , donde  $n$  tiene que ser entero. En tres dimensiones, esto se generaliza a:

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \left( \frac{2L\nu}{c} \right)^2.$$

Para obtener  $n(\lambda)$ , pensemos en las posibles combinaciones (valores de  $n_1, n_2, n_3$ ) que tendremos en una casquete esférico de radio  $2L\nu/c$  y grosor  $d\lambda$ , sabiendo que como son números enteros su densidad es la unidad y como son positivos consideramos sólo el volumen de un octante (1/8 el de la esfera):

$$N(r)dr = \frac{1}{8}4\pi r^2 dr$$

$$N(\nu)d\nu = f_{pol} \frac{1}{2}\pi \left( \frac{2L}{c} \right)^3 \nu^2 d\nu$$

donde el factor  $f_{pol} = 2$  tiene en cuenta las dos polarizaciones posibles por modo. Entonces tendremos que:

$$n(\nu)d\nu = \frac{1}{L^3} N(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu.$$

El resultado final al que llegamos es pues:

$$u(\nu)d\nu = n(\nu)\langle E(\nu) \rangle d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu$$

o en función de la longitud de onda:

$$u(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\beta hc/\lambda} - 1} d\lambda$$

También es frecuente escribir la densidad de energía de la radiación en función de la  $\omega = 2\pi\nu$  como:

$$u(\omega)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega$$

**Ejercicio:** estudiar los límites  $h\nu \ll kT$  y  $h\nu \gg kT$ , y razonar donde radicaba el problema de la catástrofe ultravioleta.

**Ejercicio:** Derivar la ley de Wien

$$\lambda_{max}T = 0.2014 \, hc/k$$

AYUDA 1: La ecuación  $e^{-x} + \frac{x}{5} = 1$  tiene como solución  $x = 4.965$ .

**Ejercicio:** Derivar la ley de Stefan-Boltzmann

$$\mathcal{F} = \frac{ce}{4} = \sigma_{SB}T^4$$

donde  $\sigma_{SB} = \pi^2 k^4 / 60 \hbar^3 c^2 = 5.67 \times 10^{-8} \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-4}$  es la constante de Stefan.

AYUDA 2:

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$$