

Clase 30: Estadísticas cuánticas.

Vamos a considerar solo el caso de partículas no interactuantes. En ese sentido, se puede considerar al sistema de N partículas como un gas ideal, con la novedad de que ahora lo vamos a tratar desde un punto de vista cuántico. Esto permite estudiar, por ejemplo, sistemas a bajas temperaturas o a densidades elevadas (recordar las restricciones que se tenía para el gas ideal clásico). Igualmente, permite estudiar “gases” no clásicos, como son los gases de fotones o los e^- de conducción en los metales.

Cuál es la diferencia fundamental entre el caso clásico y el cuántico? La indistinguibilidad de las partículas, como vimos en la clase 29.

- *Clásico*: aunque las partículas sean idénticas, se las trata como distinguibles \Rightarrow estadística de Maxwell Boltzmann (MB).
- *Cuántico*: las partículas idénticas se consideran indistinguibles y esto impone condiciones de simetría a la función de onda, frente al intercambio de dos partículas cualesquiera. El resultado neto es que al intercambiar dos partículas no se obtiene un nuevo estado posible. Esto impone que, al contar los estados posibles para todo el gas (es decir, el número de configuraciones), las partículas tienen que ser consideradas como indistinguibles.

Dentro de las estadísticas cuánticas, tenemos dos casos:

\Rightarrow partículas con spin entero (bosones) \Rightarrow estadística de Bose-Einstein (BE).

\Rightarrow partículas con spin semientero (fermiones) \Rightarrow estadística de Fermi-Dirac (FD).

- *Ejemplo*: supongamos un “gas” formado por solo 2 partículas, A y B. Supongamos que cada partícula puede estar en 3 estados cuánticos posibles, ψ_1, ψ_2 y ψ_3 . Vamos a contar todos los estados posibles del gas para las tres estadísticas. Esto es lo mismo que preguntarse de cuántas maneras pueden ponerse dos partículas en los tres estados de una partícula:

1) MB: partículas distinguibles; en cada estado puede haber cualquier número de partículas.

ψ_1	ψ_2	ψ_3
AB	-	-
-	AB	-
-	-	AB
A	B	-
B	A	-
A	-	B
B	-	A
-	A	B
-	B	A

$$n_c = 3^2 = 9 \text{ estados posibles}$$

Notar que en MB la función de onda puede escribirse:

$$\psi_n(A, B) = \psi_i(A)\psi_j(B)$$

2) BE: partículas indistinguibles; en cada estado puede haber cualquier número de partículas.

ψ_1	ψ_2	ψ_3
AA	-	-
-	AA	-
-	-	AA
A	A	-
-	A	A
A	-	A

Indistinguibles: $B = A$

$$n_B = \underbrace{3}_{\text{de 2}} + \underbrace{3}_{\text{de 1}} = \underbrace{3^2}_{\text{todos}} - \underbrace{3}_{\text{los repetidos}} = n_C - 3 = 6 \text{ estados posibles}$$

Notar que en BE la función de onda debe ser simétrica frente al intercambio de partículas.

3) FD: partículas indistinguibles; en cada estado no puede haber más de una partícula.

ψ_1	ψ_2	ψ_3
A	A	-
-	A	A
A	-	A

Indistinguibles: $B = A$

$$n_F = n_B - \underbrace{3}_{\text{de 2}} = 3 \text{ estados posibles}$$

Notar que en FD la función de onda debe ser antisimétrica frente al intercambio de partículas.

- Este ejemplo muestra otro hecho interesante. Si calculamos:

$$R = \frac{\text{probabilidad de que haya 2 partículas en el mismo estado}}{\text{probabilidad de que haya 2 partículas en estados diferentes}}$$

Vemos que:

$$\left. \begin{aligned} R_C &= \frac{3}{6} = \frac{1}{2} \\ R_B &= \frac{3}{3} = 1 \\ R_F &= \frac{0}{3} = 0 \end{aligned} \right\} \text{ los bosones tienen una tendencia a agruparse aún mayor que las partículas clásicas.}$$

- Vamos a encontrar la forma que tienen las distribuciones de Bose-Einstein y de Fermi-Dirac.

Recordemos que MB, en el caso discreto es:

$$n_s = N \frac{g_s e^{-\beta \epsilon_s}}{\sum_s g_s e^{-\beta \epsilon_s}} \quad \text{y la probabilidad:} \quad \frac{n_s}{N} = \frac{g_s e^{-\beta \epsilon_s}}{\sum_s g_s e^{-\beta \epsilon_s}}$$

donde $g_s \equiv$ degeneración del nivel ϵ_s . En rigor, el método que usamos para encontrar esta distribución fue suficientemente general (la única hipótesis era que las partículas no interactuaban), con dos condiciones de vínculo:

$$N = \sum_s n_s \quad n_s \equiv \text{población del nivel } \epsilon_s$$

$$E = \sum_s n_s \epsilon_s$$

Cuál es la diferencia ahora?

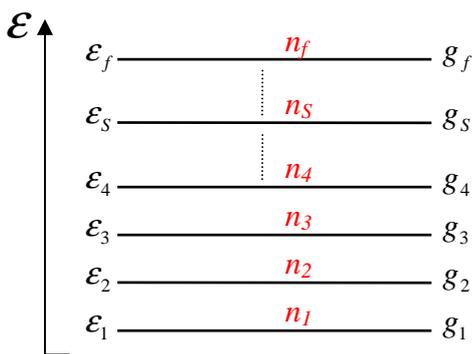
1) MB: n_s puede ser cualquier cosa, pero además, como las partículas son distinguibles, cualquier permutación de 2 partículas tiene que considerarse como un estado diferente, aunque $\{n_1, n_2, \dots, n_N\}$ permanezcan invariantes.

2) BE: ídem MB, solo que la única restricción es:

$$\sum_s n_s = N \quad (\text{no se consideran las permutaciones})$$

3) FD: las únicas posibilidades son $n_s = 0, 1$

- La idea es encontrar la distribución más probable, que corresponde a la situación de equilibrio, es decir, calcular la probabilidad de una configuración y maximizarla, sujeta a las condiciones de vínculo.
- Supongamos un sistema de N partículas y energía total E , en equilibrio a una temperatura T , sometido a ciertos potenciales externos (recuerden que despreciamos los potenciales de interacción entre partículas). Los potenciales externos actúan sobre cada partícula individualmente, por lo que **conocemos** las energías y los estados posibles para cada partícula. Recordemos, además que la probabilidad de que una partícula vaya a cualquier estado es la misma (o sea, no hay estados privilegiados; todos son igualmente probables).
- Planteamos, como hicimos con MB, un sistema de niveles, y la mínima energía de partícula es ϵ_1 .



Queremos saber cómo se distribuyen las N partículas en los niveles, es decir, cuál es la configuración más probable, sujeta a las condiciones de vínculo:

$$\left. \begin{aligned} N &= \sum_s n_s \\ E &= \sum_s n_s \epsilon_s \end{aligned} \right\} n_s \equiv \text{población del nivel } \epsilon_s$$

Es decir, encontrar el conjunto de poblaciones $\{n_1, n_2, \dots, n_f\}$ que maximiza la multiplicidad de la configuración.

- Sea $\Omega(n_1, \dots, n_f)$ la multiplicidad de la configuración en función de las poblaciones, es decir, el número de maneras de construir la distribución.
- Vamos a calcular $\Omega(n_1, \dots, n_f)$ para las dos estadísticas cuánticas.

a) FD

En FD, no podemos decir cuáles partículas van a cada estado (son indistinguibles), sino cuál estado (es decir, cuál de los g_s estados de energía ϵ_s) está ocupado.

Supongamos, por un momento, que son distinguibles. El número de maneras en que las n_s partículas pueden ponerse en los g_s estados lo calculamos así:

→ la primera partícula puede ir a cualquiera de los g_s estados;

→ la segunda, a cualquiera de los $(g_s - 1)$ estados restantes;

.....

Entonces:

$$\Omega_s = g_s(g_s - 1)(g_s - 2)\dots(g_s - (n_s - 1)) = \frac{g_s!}{(g_s - n_s)!}$$

Pero como son indistinguibles, no me interesa cuál va a cada estado, así que divido por el número de permutaciones de las n_s partículas, es decir $n_s!$ (estoy eliminando las repeticiones):

$$\Omega_s = \frac{g_s!}{(g_s - n_s)!n_s!} = \binom{g_s}{n_s}$$

Para todos los estados de todos los niveles, multiplico el número de formas de armar cada nivel:

$$\boxed{\Omega(n_1, \dots, n_f) = \prod_{s=1}^f \binom{g_s}{n_s}}$$

b) BE

No importa qué partículas van a cada estado, pero no tenemos restricciones sobre el número de partículas en cada estado.

Tengo g_s estados de energía ε_s y n_s partículas para distribuir entre esos estados de cualquier manera (no importa cuáles, sino cuántas). Lo puedo pensar así: pongo las n_s partículas en fila y “reparto” los g_s estados entre ellas. El análogo sería tener n_s bolitas y separadores que me indican hasta qué bolita entra en cada celda. Cuántos separadores necesito? $(g_s - 1)$ separadores.



Y ahora permuto juntos las n_s bolitas y los $(g_s - 1)$ separadores, es decir, tengo $(n_s + g_s - 1)$ “cosas” para permutar juntas. O sea:

$$(n_s + g_s - 1)!$$

Como tengo que eliminar las repeticiones, divido por $n_s!$ y $(g_s - 1)!$:

$$\Omega_s = \frac{(n_s + g_s - 1)!}{n_s!(g_s - 1)!} = \binom{n_s + g_s - 1}{n_s} \quad \text{esto se llama combinaciones sin repetición.}$$

Entonces, para todos los estados:

$$\boxed{\Omega(n_1, \dots, n_f) = \prod_{s=1}^f \binom{n_s + g_s - 1}{n_s}}$$

-----⊗-----

- Ahora, el procedimiento es el mismo que seguimos para MB, es decir, se maximiza $\Omega(n_1, \dots, n_f)$ sujeto a las condiciones de vínculo. No lo vamos a hacer otra vez (no me lo agradezcan) porque es exactamente igual que con MB.

- Se llega a:

1) MB:

$$n_s = \frac{g_s}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s}} \quad \text{donde } \alpha \equiv \text{multiplicador de Lagrange asociado al número de partículas, y}$$

$$\beta = \frac{1}{kT} \equiv \text{multiplicador de Lagrange asociado a la energía}$$

2) FD:

$$n_s = \frac{g_s}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1} = \frac{g_s}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1} \quad \text{con } \mu = -\frac{\alpha}{\beta}$$

3) BE:

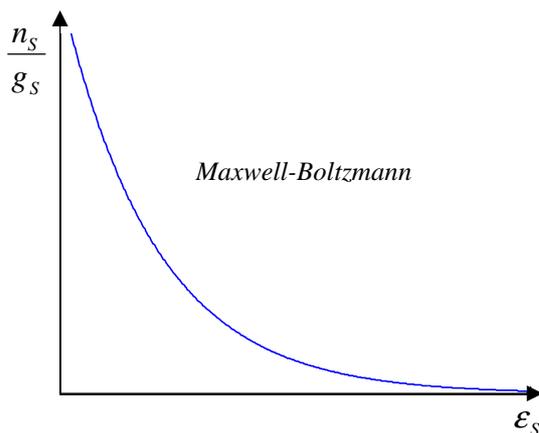
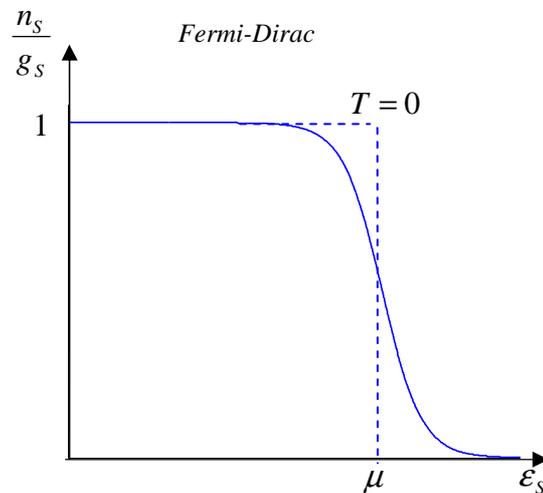
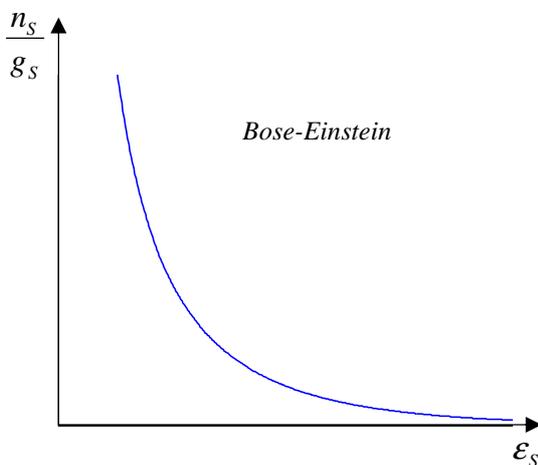
$$n_s = \frac{g_s}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} - 1} = \frac{g_s}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} - 1}$$

De la estadística de BE, podemos también encontrar la estadística que corresponde a los fotones (recordemos que son bosones, con $s = 1$). Para los fotones, no hay restricciones sobre el número de ellos y, por lo tanto, $\alpha = 0$. Entonces:

$$n_s = \frac{g_s}{e^{\beta \epsilon_s} - 1}$$

Es decir, recuperamos la estadística de Planck!

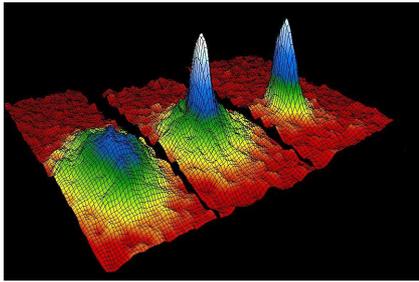
- Qué pinta tienen estas distribuciones?



1) BE y FD decaen a T altas o energías ϵ_s altas. Para esos límites, tienden a la distribución de MB (clásica).

2) BE: las partículas tienden a estar todas en el estado de energía más bajo. Eso es lo que se llama un *condensado de bosones*. Esto define la situación a $T \rightarrow 0^{\circ}K$. Por ejemplo, el ${}^4\text{He}$ es un bosón y, a

temperaturas cercanas a $0^{\circ}K$ tiene propiedades de superfluido, que se debe justamente a la condensación de Bose. Esto se entiende así: partículas, todas con el mismo impulso, al chocar, no intercambian impulso y, por lo tanto, se desplazan sin molestarse. El ^3He es un fermión y no tiene propiedades de superfluido.



Esta es la imagen de la distribución de impulsos de un condensado de Bose. Se ve que las partículas prácticamente se distribuyen alrededor de un único valor, es decir, todos en el mismo estado.

3) FD: tienden a estar ocupados los niveles de energía más bajos, pero la $\langle \epsilon \rangle \neq 0$ pues $n_s = 0,1$ (principio de exclusión de Pauli) y por lo tanto, hay más niveles ocupados.

- Para $\epsilon_s = \mu \Rightarrow \frac{n_s}{g_s} = \frac{1}{2}$

A temperaturas altas, $\beta\mu = \frac{\mu}{kT} \ll 1 \Rightarrow e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} \cong e^{\beta\epsilon_s} \gg 1 \Rightarrow FD \rightarrow MB$

- Para $\epsilon_s \ll \mu$, $\Rightarrow \frac{n_s}{g_s} \rightarrow 1$: los estados con $\epsilon_s < \mu$ están ocupados.

- Para $\epsilon_s \gg \mu \Rightarrow \frac{n_s}{g_s} \cong e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)} \Rightarrow$ cae exponencialmente como MB \Rightarrow los estados con $\epsilon_s > \mu$ tienden a estar desocupados.

- Esta energía $\mu = \epsilon_F$ se llama *energía de Fermi*, y marca la transición entre estados ocupados y desocupados (obviamente, esto es estricto a $T = 0$). Igualmente se define T_F tal que $\mu = kT_F$, y entonces:

$$n_s = \frac{g_s}{e^{\beta(\epsilon_s - \epsilon_F)} + 1}$$

Pasando al continuo:

$$dn = \frac{\rho(\epsilon)d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)} + 1}$$

- Por el principio de exclusión de Pauli, ningún estado cuántico puede ser ocupado por más de un fermión. Esto significa que no puede existir una condensación de fermiones a $T = 0^{\circ}K$, como en el caso de los bosones. Por esta razón, un gas de fermiones presenta una presión mayor que la de un gas de partículas clásicas (debido a que tienden a estar más separados). Esta presión es la que estabiliza a una estrella de neutrones o a una enana blanca (que es un gas de Fermi de e^-), contra la fuerza gravitatoria, que tendería a hacerlas colapsar. Solo cuando la estrella es muy másica, la gravedad supera a esta “fuerza repulsiva” y la estrella colapsa, por ejemplo, en un agujero negro.

- **Ejemplo: gas de e^- de conducción en los metales.**

Supongamos un gas de e^- . En un metal, en primera aproximación, es posible despreciar la interacción entre los e^- de conducción, por lo que se lo puede tratar como un gas ideal cuántico. Su concentración es tan alta que a temperatura ordinaria, no puede ser tratado con estadísticas clásicas, por lo que se necesita la estadística de Fermi-Dirac.

- Ya vimos que, en un sólido, las energías posibles se dividen en bandas. Las bandas inferiores están totalmente llenas, mientras que la banda superior, *banda de conducción*, se llena hasta la energía de Fermi, ϵ_F . Vamos a estimar esa energía.

- Como la banda de conducción es la de energía más alta, el comportamiento de los e^- es prácticamente el de un gas de e^- libres confinados en una caja de potencial (esto se cumple más rigurosamente a $T=0^{\circ}K$), esto es, un pozo infinito en 3 dimensiones, de dimensiones a_x, a_y, a_z :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = \epsilon\psi \quad \text{con } \psi(x, y, z) = 0 \text{ en las fronteras (1)}$$

$$\Rightarrow \psi(x, y, z) \cong e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Estamos considerando solo estados de traslación, es decir falta considerar la degeneración por los dos estados de spin. Recordemos que, en un pozo infinito en una dimensión:

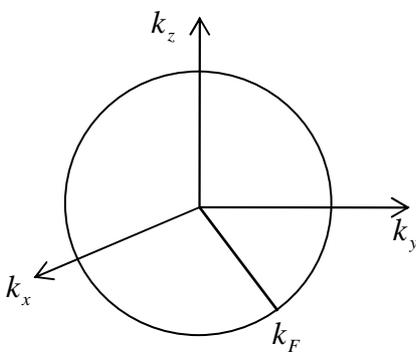
$$\epsilon_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m} \frac{n^2}{a^2}$$

Extrapolando este resultado a tres dimensiones, por las condiciones de contorno (1):

$$\epsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{con } \boxed{k_i = \frac{n_i\pi}{a_i}}$$

La ϵ_F va a ser entonces:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$



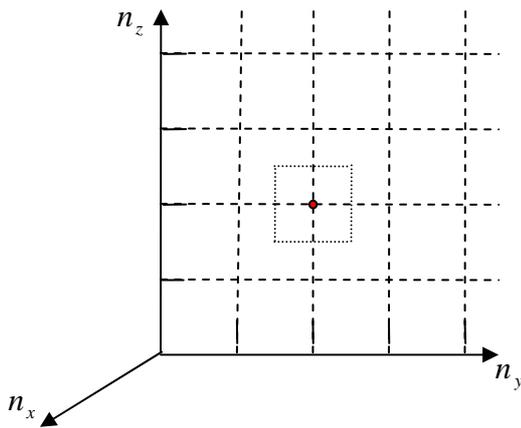
A $T=0^{\circ}K$, los estados con $k < k_F$ van a estar ocupados y aquellos con $k > k_F$ van a estar vacíos (estados vacantes). Esto se puede representar diciendo que, en el espacio k , los estados dentro de una esfera de radio k_F van a estar llenos. Esta esfera se denomina *esfera de Fermi*.

- Como los niveles de energía de los e^- están muy próximos, podemos escribir una distribución de FD para el caso continuo:

$$dN = \frac{\rho(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\varepsilon_F)} + 1}$$

donde $dN \equiv$ número de e^- con energías en $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$; $\rho(\varepsilon)d\varepsilon \equiv$ número de estados en ese rango de energías.

- Calculemos $\rho(\varepsilon)$. El número de autovalores entre $(n_i, n_i + dn_i)$ es (lo dibujamos en dos dimensiones; cf. con la teoría de Rayleigh-Jeans, clase 11) es:



$$\rho \equiv \frac{\text{número de puntos } (n_x, n_y, n_z)}{dV}$$

El “ dn_i ” más chico que se puede tomar sobre cada eje es de longitud unidad, por lo que $dV = dn_x dn_y dn_z = 1$

El número de puntos que entran en dicho volumen es 1. (Noten que tomamos un volumen unidad pero desde la mitad de cada intervalo, porque si no, estaríamos contando puntos que se comparten en otros volúmenes).

Entonces, el número de puntos en el volumen elemental es igual al volumen elemental:

$$\rho = 1 \Rightarrow d^3n = dn_x dn_y dn_z$$

En función de k :

$$d^3n = \frac{a_x}{\pi} \frac{a_y}{\pi} \frac{a_z}{\pi} dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{\pi^3} dk_x dk_y dk_z \Rightarrow \frac{V}{\pi^3} = \rho_k \equiv \text{densidad de estados en el espacio } k$$

- En función del módulo de \vec{k} :

$$\rho_k d^3k = \frac{V}{\pi^3} k^2 dk d\Omega \Rightarrow \text{para obtener el número de estados entre } (k, k + dk) \text{ y cualquier dirección,}$$

integramos sobre el ángulo sólido, pero solo en el primer cuadrante ya que $(n_x, n_y, n_z) > 0$:

$$\Rightarrow \rho_k dk = \frac{V}{\pi^3} k^2 \frac{4\pi}{8} dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$$

$$\boxed{\rho_k dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk}$$

Esta es la densidad de estados de translación dentro de la esfera de Fermi. En función de la energía:

$$\rho_k dk = \rho(\varepsilon) d\varepsilon$$

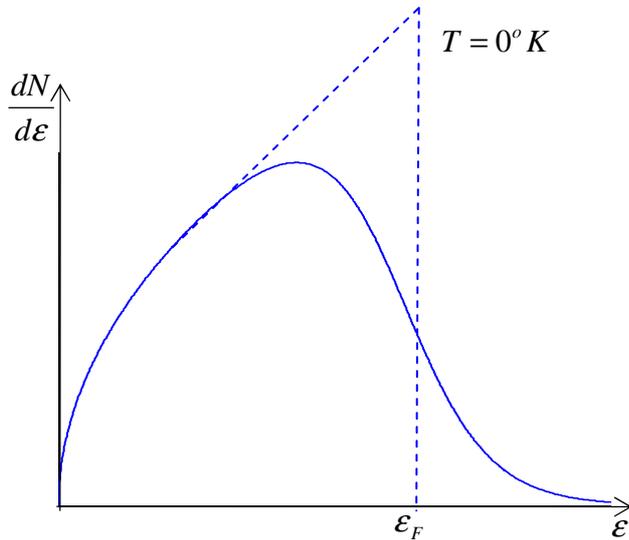
$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow d\varepsilon = \frac{\hbar^2}{m} k dk \Rightarrow dk = \frac{m}{\hbar^2 k} d\varepsilon = \frac{m}{\hbar^2} \frac{\hbar}{(2m\varepsilon)^{1/2}} d\varepsilon$$

Con esto:

$$\rho(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2} \underbrace{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}_{k^2} \underbrace{\frac{m}{\hbar}}_{dk} \frac{1}{(2m\varepsilon)^{\frac{1}{2}}} d\varepsilon$$

$$\rho(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}}{\hbar^3} d\varepsilon$$

y la distribución resulta:



$$dN = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}}{\hbar^3} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)} + 1} d\varepsilon$$

- Para calcular la energía de Fermi a $T = 0^\circ K$, basta con considerar que el número de estados dentro de la esfera de Fermi sea igual a N , o sea, tantos como partículas. Todos los estados ocupados:

$$\rho_k \left(\frac{4}{3} \pi k_F^3 \right) \times 2 = N$$

donde ahora sí consideramos la degeneración debida al spin y multiplicamos por 2.

$$\frac{2V}{(2\pi)^3} \left(\frac{4}{3} \pi k_F^3 \right) = N \Rightarrow k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\Rightarrow \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

- Por ejemplo, el Cu tiene una densidad $\rho = 9 \frac{g}{cm^3}$, y peso atómico 63.5. Por lo tanto, hay:

$$\frac{9}{63.5} = 0.14 \frac{moles}{cm^3}$$

Con 1 e^- de conducción por átomo, en un mol tenemos:

$$\frac{N_a}{V} = 8.4 \times 10^{22} \frac{e^-}{cm^3} \text{ con una masa } m \approx 10^{-27} g$$

La energía de Fermi resulta:

$$\varepsilon_F \approx 1.1044 \times 10^{-18} j = 6.89 eV$$

Además, se puede definir una *temperatura de Fermi* $T_F = \frac{\varepsilon_F}{K} \approx 80000^\circ K$. Esto muestra que, aun para temperaturas elevadas, estamos en la región en que $\beta\mu = \beta\varepsilon_F \gg 1$. O sea que la región de transición es muy estrecha y se parece a la situación en la que $T \rightarrow 0$.

-----⊗-----

- A medida que se aumenta la temperatura del metal que contiene el gas de Fermi, los e^- se excitan por las colisiones con los átomos que se agitan térmicamente, y ocupan estados de energía superior. Pero, de acuerdo con Pauli, solo pueden ir a estados vacantes. A las temperaturas normales, la energía térmica que se le puede dar a un e^- es pequeña comparada con la energía de Fermi, para que ocupen estados con $\varepsilon > \varepsilon_F$. Por ese motivo, solo una fracción pequeña puede excitarse.