

Estadísticas de Boltzmann, Fermi-Dirac y Bose-Einstein

Jóse A. Rodríguez

17 de septiembre de 2001

Original en <http://www.geocities.com/cyberfisica>

1 Introducción y fundamentos cuánticos

Si podemos dividir un Hamiltoniano H en suma de Hamiltonianos de cada partícula, la energía del sistema es la suma de energías particulares y la función de onda total que caracteriza el estado del sistema factoriza en productos de funciones de onda de cada partícula.

En estas condiciones, si la función de onda de todo el sistema, Ψ , es simétrica respecto del intercambio de partículas, entonces éstas se denominan **bosones**, tienen el espín entero, si por el contrario Ψ es antisimétrica hablaremos de **fermiones**, con espín semientero.

Todas las partículas cuánticas son bien bosones, bien fermiones. Cuando consideremos un sistema de ellas las habremos de tratar como **no distinguibles**¹, y además estamos sujetos a estas restricciones que provienen de la teoría cuántica:

- Los fermiones cumplen que no puede haber dos de ellos en el mismo estado cuántico
- Los bosones no tienen esta restricción

2 Sistemas de partículas idénticas y distinguibles

Por el momento consideremos un sistema de partículas idénticas y distinguibles. La función de partición en la colectividad canónica será:

$$Z = \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (1)$$

Si no tenemos en cuenta interacción entre partículas, entonces podemos escribir el Hamiltoniano del sistema como suma de Hamiltonianos de cada partícula, y

¹ya que en cuántica siempre tratamos con funciones de onda, cosa que no permiten la distinguibilidad

en lugar de sumar sobre todas las energías posibles del sistema podemos sumar sobre todas las energías posibles de cada partícula, y luego sobre todas ellas, así:

$$Z = \sum_{i,j,\dots} e^{-\frac{1}{kT}(\epsilon_i^a + \epsilon_j^b + \dots)}$$

(Por ejemplo: ϵ_i^a es la energía del estado monoparticular j de la partícula i)

Pero

$$Z = \sum_i e^{\epsilon_i^a/kT} \sum_j e^{\epsilon_j^b/kT} \dots$$

Si, análogamente a la función de partición total definimos la función de partición monoparticular como

$$z_a = \sum_i e^{-\epsilon_i^a/kT}$$

entonces vemos que la función de partición total se puede escribir como producto de las análogas monoparticulares: $Z = z_a z_b \dots$

Y si todas las partículas son iguales, entonces los estados de energía que pueden ocupar son los mismos para todas, o sea $z_a = z_b = \dots$, y tendremos $Z = z^n$, que es un importante resultado porque reduce a una partícula el problema que en principio era de N , ya que sólo es necesario conocer los posibles estados energéticos en que puede ocupar una partícula. Recordemos que estamos en el caso donde ellas son distinguibles y no interactuantes.

Q es función de N , de T y de otra variable que depende del sistema (por ejemplo volumen V , campo H , etc.)

2.1 Estadística de Maxwell-Boltzmann

Diremos que estamos en la estadística de Maxwell-Boltzmann o clásica cuando recurramos a la siguiente aproximación, que permitirá la validez de los cálculos del apartado anterior. Si hay muchos más estados que partículas, entonces serán muy poco probable que dos estén en el mismo estado, cosa más cierta cuando mayor es la temperatura. Por tanto podremos considerar todas las ϵ_i son diferentes. Esto resuelve el problema tanto en bosones como en fermiones y no hará falta distinguir las dos clases en esta situación. Como las partículas son indistinguibles, descontamos los estados de más multiplicando por el llamado factor de Gibbs $1/N!$, y entonces:

$$Z = \frac{z}{N!}$$

(cuando las part. son idénticas + indistinguibles y hay muchos + estados que part.)

3 Fermi-Dirac y Bose-Einstein

La suma (1), que se ha resuelto en el caso de partículas indistinguibles e independientes, se hace costoso cuando hemos de considerar que estas partículas son cuánticas, porque ya no tendrá validez la aproximación de Boltzmann. Debemos distinguir además si tratamos con *fermiones* o *bosones*.

En el caso de fermiones sabemos que dos de ellos no pueden estar en el mismo estado, así que, estando sus energías estñ sometidas a esta restricción no podemos separar la suma tal como hemos hecho antes y el problema no es tan fácil. En el caso de bosones, el hecho de que sí pueda haber dos en el mismo estado no soluciona mucho las cosas, porque las partículas cuánticas son de todas formas **indistinguibles**. Esto se traduce en que todas las permutaciones de $\epsilon_i^a + \epsilon_j^b + \dots$ conducen a estados iguales, y si separamos el sumatorio como antes no estamos teniendo en cuenta esto. En un caso *muy particular* si podemos hacer un arreglo: si todas las ϵ_i son diferentes podemos separar Q igualmente, pero multiplicando por $1/N!$ para incluir la indistinguibilidad. De todas formas ya se puede intuir que éste no debe de ser un caso que se pueda encontrar *a priori*.

3.1 Evaluación en la colectividad grancanónica

Aclaremos primero la notación que se usará

- $E_j(N, V)$ posibles estados energéticos del sistema
- ϵ_k energía del estado molecular cuántico k
- $n_k(E_j)$ número de moléculas en el estado k cuando el estado del sistema es j
- $\{n_k\}$ conjunto de los diferentes n_k que describen el estado cuántico del sistema

La función de partición grancanónica que se obtiene después de unos cálculos es:

$$Q = \prod_k \sum_{n_k=0}^{n_k^{max}} (\lambda e^{-\beta \epsilon_k})^{n_k}$$

donde n_k^{max} indica el número máximo de partículas que pueden estar en un nivel. Según el tipo de partículas esta cantidad cambia y obtenemos resultados diferentes, pero a diferencia de la colectividad canónica **sí podemos resolver los diferentes casos**.

- (a) **Fermiones:** Ya sabemos que $n_k^{max} = 1$. Obtenemos

$$Q_{FD} = \prod_k (1 + \lambda e^{-\beta \epsilon_k})$$

- (b) **Bosones:** Al no haber restricciones, $n_k^{max} = \infty$. Ahora

$$Q_{BE} = \prod_k (1 - \lambda e^{-\beta \epsilon_k})^{-1}$$

Las propiedades termodinámicas del sistema se pueden obtener en la colectividad grancanónica. En los siguientes casos el signo $+$ corresponde a FD y el $-$ a BE:

$$N = \sum_k \frac{\lambda e^{-\beta \epsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k}} \rightarrow \langle n_k \rangle = \frac{\lambda e^{-\beta \epsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k}}$$

Igualmente

$$N = \sum_k \frac{\lambda \epsilon_k e^{-\beta \epsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k}}$$

Y también podemos obtener la ecuación de estado de un gas ideal cuántico:

$$pV = \pm kT \sum_k \ln(1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k})$$

Notas

- En las estadísticas cuánticas la función de partición q no es relevante
- Las partículas del sistema no son independientes, porque hay requisitos sobre las funciones de onda, a pesar de que no haya interacción.