Estadística de Boltzmann, Fermi-Dirac y Bose-Einstein

Lo que hemos derivado es válido para sistemas macroscópicos. Las ecuaciones finales obtenidas dependen en cualquier caso las partículas individuales sean "fermiones" (la función de onda del cuerpo-N es antisimétrica sobre el intercambio de partículas idénticas; los fermiones tienen espín semientero ($1/2, 3/2, ..$) e incluyen los quarks y leptones, y los compuestos por un número impar de ellos, como los bariones y muchos átomos y núcleos), ó "bosones" (la función de onda es simétrica sobre el intercambio de partículas idénticas; los bosones tienen espín entero ($0, 1, 2, ..$), no cumplen el principio de exclusión de Pauli, y ~~se~~ incluyen los fotones, gluones, bosones W y Z, el bosón de Higgs, y el gravitón de gravedad cuántica, y partículas compuestas como el mesón y núcleos estables de número de masa par como el deuterio.

Estas dos partículas obedecen diferentes leyes, llamadas estadística de Fermi-Dirac ó Bose-Einstein. Se mostrará que en condiciones normales (muy alta temperatura), estas distribuciones se reducen a una más simple, llamada estadística de Boltzmann. La ley de distribución de Boltzmann puede ser derivada de $Q(N,V,T)$ en alta temperatura sin derivar las leyes de distribución de Fermi-Dirac y Bose-Einstein.

El caso especial de la estadística de Boltzmann

- Si el hamiltoniano de un sistema de muchos cuerpos puede ser escrito como la suma de hamiltonianos de un cuerpo, entonces

La energía del sistema es la suma de las energías individuales, y la función de onda es un producto de funciones de onda en una sola partícula.

- Las funciones de onda son simétricas (bosones) sobre el intercambio de dos partículas idénticas
- Las funciones de onda son antisimétricas (fermiones) sobre el intercambio de dos partículas idénticas
- Existen ejemplos como el gas diluido donde el hamiltoniano es

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{traslacional} + \mathcal{H}_{rotacional} + \mathcal{H}_{vibracional} + \mathcal{H}_{electrónico} \rightarrow (1)$$

Denotando los estados de la energía individual por $\{\varepsilon_j^a\}$, donde el superíndice denota la partícula (son distinguibles), y el subíndice denota el estado. La función de partición canónica es,

$$Q(N,V,T) = \sum_j e^{-E_j/kT} = \sum_{i,j,k,\dots} e^{-(\varepsilon_i^a + \varepsilon_j^b + \varepsilon_k^c + \dots)/kT}$$

$$= \sum_i e^{-\varepsilon_i^a/kT} \sum_j e^{-\varepsilon_j^b/kT} \sum_k e^{-\varepsilon_k^c/kT} \dots \rightarrow (2)$$

$$= q_a q_b q_c \dots \rightarrow (3)$$

donde $$q(V,T) = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

- La ec.(2) muestra que podemos escribir los hamiltonianos de N-partículas como la suma de términos independientes (si las partículas distinguibles).
- $\{\varepsilon_i\}$ es un conjunto de estados de energía moleculares y $q(V,T)$ es llamado una función de partición molecular.

Si los estados de la energía son los mismos y la ec.(2) se hace

$$Q(N,V,T) = [q(V,T)]^N \quad \text{(partículas distinguibles)} \rightarrow (4)$$

De la ec.(1) y los resultados obtenemos que, → (5)

$$q_{molécula} = q_{translacional}\, q_{rotacional}\, q_{vibracional}\, q_{electrónica} \cdots$$

donde por ejemplo,

$$q_{translacional} = \sum_i e^{-\varepsilon_i^{tras}/KT} \rightarrow (6)$$

Cuando las partículas son indistinguibles la ec.(4) no aplica; la energía del N-cuerpo es,

$$E_{ijkl\ldots} = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \varepsilon_l + \cdots \rightarrow (7)$$

y la función de partición es,

$$Q(N,V,T) = \sum_{i,j,k,l,\ldots} e^{-(\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \varepsilon_l + \cdots)/KT} \rightarrow (8)$$

(no se puede sumar separadamente, partículas indistinguibles)

La ec.(8) tiene todos los índices y pueden ~~[illegible]~~ permutar N veces, tales términos aparecerían N! en la sumatoria in-restringida; podemos corregir esta sumatoria dividiendo por N!

Se mostró que para una partícula en una caja, el número de moléculas en un estado cuántico con energía $\leq \varepsilon$ es,

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{\pi}{6}\left(\frac{8ma^2\varepsilon}{h^2}\right)^{3/2} \rightarrow (9)$$

Para $m = 10^{-22}$ g, $a = 10$ cm y $T = 300°K$, $\Phi(\varepsilon) = O(10^{30})$.

La ec.(8) permite sumar sobre todos los índices independientemente y dividir por $N!$ para tener

$$Q(N,V,T) = \frac{q^N}{N!} \quad \text{(partículas indistinguibles)} \rightarrow (10)$$

con

$$q(V,T) = \sum_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

para un sistema de partículas idénticas e indistinguibles, satisfaciendo la condición que el número de estados moleculares disponibles es mucho más grande que el número de partículas. Para un gas ideal, matemáticamente requerimos usando la ec.(9)

$$\Phi(\varepsilon) \gg N \rightarrow (11)$$

$$\frac{\pi}{6}\left(\frac{12mkT}{h^2}\right) \gg \frac{N}{V}$$

donde $\varepsilon = \frac{3}{2}NkT$ $(N=1)$.

La ecuación (10) es válida cuando el número de estados moleculares disponibles es mucho más grande que el número de partículas en el sistema, entonces decimos que las partículas obedecen la estadística de Boltzmann.

Examinando la ec. (10), la energía total del sistema del N-[illegible] es,

$$E = N\bar{\varepsilon} = kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} = N\sum_j \varepsilon_j \frac{e^{-\varepsilon_j/kT}}{q} \rightarrow (12)$$

Se observa que el promedio de la energía de la partícula es,

$$\bar{\varepsilon} = \sum_j \varepsilon_j \frac{e^{-\varepsilon_j/kT}}{q} \rightarrow (13)$$

Concluimos que la probabilidad de una molécula que esté en el j-th estado de la energía es,

$$\pi_j = \frac{e^{-\varepsilon_j/kT}}{\sum_j e^{-\varepsilon_j/kT}} = \frac{e^{-\varepsilon_j/kT}}{q} \rightarrow (14)$$

Las fluctuaciones en ε son del mismo orden como ε así mismo, esto es, la distribución de probabilidad para moléculas individuales no es nítida.

Tabla: La cantidad $(6N/\pi V)(h^2/12mkT)^{3/2}$ para un número de moléculas individuales.

	$T(°K)$	$\frac{6N}{\pi V}\left(\frac{h^2}{12mkT}\right)^{3/2}$
Helio líquido	4	1.6
Helio gaseoso	4	0.11
Neón líquido	27	1.1×10^{-2}
Neón gaseoso	27	8.2×10^{-5}
Argón líquido	86	5.1×10^{-4}
Kriptón líquido	127	3.4×10^{-5}

Estadística de Fermi-Dirac y Bose-Einstein

En la evaluación de la ecuación (8), $Q(N,V,T)=\sum_{i,j,k,l,\dots} e^{-(\varepsilon_i+\varepsilon_j+\varepsilon_k+\varepsilon_l+\dots)/KT}$, la distribución obtenida en el caso de fermiones es llamada estadística de Fermi-Dirac y en el caso de bosones se llama estadística de Bose-Einstein. Todas las partículas son fermiones ó bosones, así que éstas estadísticas son solo las distribuciones exactas; en alta temperatura ó baja densidad éstas distribuciones tienden a Boltzmann ó clásica distribución.

Se evaluará el caso general usando el gran ensamble canónico.

Sea $E_j(N,V)$ los estados de energía disponibles del sistema con N moléculas.

Sea ε_K el estado molecular cuántico y $n_K = n_K(E_j)$ el número de moléculas en el K-ésimo estado molecular cuando el sistema está en el estado cuántico con energía E_j. Un estado cuántico del sistema está especificado por el conjunto $\{n_K\}$. La energía del sistema es,

$$E_j = \sum_K \varepsilon_K n_K \rightarrow (16)$$

y de hecho,

$$N = \sum_K n_K \rightarrow (17)$$

Se puede escribir $Q(N,V,T)$ como

$$Q(N,V,T) = \sum_j e^{-\beta E_j} = \sum_{\{n_K\}}^{*} e^{-\beta \sum_i \varepsilon_i n_i} \rightarrow (18)$$

donde el asterisco en la suma da la restricción de

$$\sum n_K = N$$

Esta restricción se quita usando la gran función de partición canónica.

$$\Xi(V,T,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N}\, Q(N,V,T)$$

Usamos la ec.(18) para $Q(N,V,T)$ y la "actividad absoluta" $\lambda = e^{\beta\mu}$ para obtener:

$$\Xi(V,T,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^{N} \sum_{(n_k)}^{*} e^{-\beta\sum_i \varepsilon_i n_i}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{(n_k)}^{*} \lambda^{\sum n_i} e^{-\beta\sum_i \varepsilon_i n_i}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{(n_k)}^{*} \prod_{k} \left(\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}\right)^{n_k} \rightarrow (19)$$

(Suma sobre todos los valores de N y n_k varían en el rango de todos los valores posibles)

La ec.(19) puede ser escrita como,

$$\Xi(V,T,\mu) = \sum_{n_1=0}^{n_1 max} \sum_{n_2=0}^{n_2 max} \cdots \prod_{k} \left(\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}\right)^{n_k} \rightarrow (20)$$

La ec.(19) y (20) son equivalentes, y la ec.(20) puede ser escrita,

$$\Xi(V,T,\mu) = \sum_{n_1=0}^{n_1 max} \left(\lambda e^{-\beta\varepsilon_1}\right)^{n_1} \sum_{n_2=0}^{n_2 max} \left(\lambda e^{-\beta\varepsilon_2}\right)^{n_2} \cdots$$

ó

$$= \prod_{k} \sum_{n_k=0}^{n_k max} \left(\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}\right)^{n_k} \rightarrow (21)$$

Aplicando la ec.(21) a fermiones y bosones. En la estadística de Fermi-Dirac cada una de las n_k puede ser 0 ó 1, dado que dos partículas no pueden estar en el mismo estado cuántico. En este caso $n_1^{max} = 1$ y la ec.(21) da,

$$\Xi_{FD} = \prod_{k} \left(1 + \lambda e^{-\beta\varepsilon_k}\right) \rightarrow (22)$$

donde FD significa Fermi-Dirac.

En la estadística de Bose-Einstein, n_k puede ser $0, 1, 2, \ldots$ donde no hay restricción en la ocupación de cada estado. Entonces $n_k^{max} = \infty$ y la ec. (21) da,

$$\Xi_{BE} = \prod_k \sum_{n_k=0}^{\infty} \left(\lambda e^{-\beta \epsilon_k}\right)^{n_k} = \prod_k \left(1 - \lambda e^{-\beta \epsilon_k}\right)^{-1}, \quad \lambda e^{-\beta \epsilon_k} < 1 \quad \rightarrow (23)$$

donde se usó que,

$$\sum_{j=0}^{\infty} x^j = (1-x)^{-1} \quad \text{para} \quad x < 1.$$

Las ecs. (22) y (23) son dos distribuciones fundamentales de la estadística termodinámica de sistemas de partículas independientes.

Combinando estas dos ecuaciones,

$$\Xi_{\substack{FD \\ BE}} = \prod_k \left(1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k}\right)^{\pm 1} \quad \rightarrow (24)$$

donde el signo superior refiere a la estadística de Fermi-Dirac y el signo inferior a la estadística de Bose-Einstein.

Usando la ec. (33) vemos que,

$$\bar{N} = N = \sum_k \bar{n}_k = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{V,T} = \lambda \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda}\right)_{V,T} = \sum_k \frac{\lambda e^{-\beta \epsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k}} \quad \rightarrow (25)$$

El número promedio de partículas en el k-ésimo estado cuántico es,

$$\bar{n}_k = \frac{\lambda e^{-\beta \epsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k}} \quad \rightarrow (26)$$

La ec. (26) es la contraparte de la estadística cuántica de la ec. (14). Multiplicando la ec. (26) por ε_k y sumando sobre "k" se obtiene la versión de la estadística cuántica de la ec. (18).

$$\bar{E} = N\bar{\varepsilon} = \sum_k \bar{n}_k \varepsilon_k = \sum_k \frac{\lambda \varepsilon_k e^{-\beta\varepsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon_k}} \rightarrow (27)$$

Por último la ~~ec. (3-16)~~ ecuación, $pV = kT \ln \Xi(V,T,\mu)$ da:

$$pV = \pm kT \sum_k \ln\left[1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon_k}\right] \rightarrow (28)$$

Las ecuaciones (25) a la (28) son las fórmulas fundamentales de la estadística de Fermi-Dirac (+) y Bose-Einstein (−).