

ESTADÍSTICAS CUÁNTICAS DE SISTEMAS IDEALES

En este capítulo vamos a eliminar la aproximación de Boltzmann o aproximación clásica que hemos venido haciendo hasta ahora, y que consistía en suponer que las partículas o subsistemas ideales disponen de un número de estados mucho mayor que el número de ellos. No vamos a hacer un tratamiento general, sino que nos limitaremos a estudiar dos ejemplos representativos: el oscilador armónico y una partícula en una caja.

Simetría de la función de onda de N partículas

Sea

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, N)$$

la función de onda de un sistema de N partículas, interactuantes o no. Un hecho de la mecánica cuántica es que esta función de onda es, o bien simétrica, o bien antisimétrica con respecto al intercambio de dos partículas cualesquiera. Esto es así porque ambos estados son idénticos, ya que han de dar lugar a la misma física. Por tanto, cuando intercambiamos dos partículas (sus coordenadas), por ejemplo, la 1 y la 2, la función de onda ha de tener la siguiente propiedad:

$$\Psi(2, 1, 3, \dots, N) = c\Psi(1, 2, 3, \dots, N)$$

donde c es una constante compleja. Si volvemos a intercambiar las partículas obtenemos la función de onda original, luego $c^2 = 1$. Esto implica que $c = \pm 1$, y de aquí la propiedad de simetría ($c = +1$) o antisimetría ($c = -1$) de Ψ . Un postulado fundamental de la mecánica cuántica es que:

- Las partículas con espín semientero (por ejemplo, los electrones, los protones, los neutrones, los átomos de ^3He , ...) tienen función de onda antisimétrica. Este caso va a dar lugar a la llamada *estadística de Fermi-Dirac*, y las partículas correspondientes se llaman *fermiones*.
- Las partículas con espín entero (por ejemplo, los fotones, los átomos de ^4He , las moléculas de hidrógeno H_2 , ...) tienen función de onda simétrica. Este caso va a dar lugar a la llamada *estadística de Bose-Einstein*, y las partículas correspondientes se llaman *bosones*.

Para saber si un sistema compuesto de unidades compuestas (núcleos, átomos, moléculas,...) es un fermión o un bosón, no tenemos más que sumar los espines de las partículas que componen la unidad; por ejemplo, el núcleo de deuterio, el deuterón, compuesto por un protón y un neutrón, es un bosón, ya que tiene espín igual a 1 –el protón tiene espín 1/2 y el neutrón también–, pero no así el átomo de deuterio, ya que posee además un electrón –que contribuye con un espín 1/2–, dando lugar a un espín total semientero: es por tanto un bosón.

En el colectivo canónico, por tanto, la suma de la función de partición,

$$Q = \sum_j e^{-E_j/kT}$$

hay que hacerla sobre estados accesibles, es decir, con función de onda asociada que posea la propiedad de simetría (ya sea simétrica o antisimétrica) que se aplica en ese caso.

Consideremos un ejemplo: se tienen dos partículas idénticas, 1 y 2, que no interactúan entre sí, cada una de las cuales puede estar en uno de dos estados, a y b . Supongamos que el estado global de las dos partículas Ψ está constituido por las funciones de onda ϕ_a y ϕ_b . Una manera de construir Ψ es a partir del producto $\phi_a(1)\phi_b(2)$ (la partícula 1 ocupa el estado a y la partícula 2 ocupa el estado b). Pero también vale el producto $\phi_a(2)\phi_b(1)$. El estado correcto será una combinación lineal de ambos estados. Los dos posibles son:

$$\begin{aligned}\Psi_S &= \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1) \quad (\text{simétrica}) \\ \Psi_A &= \phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1) \quad (\text{antisimétrica})\end{aligned}$$

(habría que normalizar ambas). Un hecho que se deriva de la función de onda antisimétrica es que, si ambas partículas se encontraran en el mismo estado ($\phi_a = \phi_b$), la función de onda es cero. Este es el *principio de exclusión de Pauli*.

Estos resultados se pueden generalizar a más partículas. Se puede ver que la función de onda simétrica sería la suma de los productos que resultan de hacer todas las permutaciones posibles de las partículas, y que en la versión antisimétrica la suma es igual, excepto que en las permutaciones impares hay que poner un signo negativo. Por ejemplo, para tres partículas tendríamos:

$$\begin{aligned}\Psi_A &= \phi_a(1)\phi_b(2)\phi_c(3) - \phi_a(1)\phi_b(3)\phi_c(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)\phi_c(3) \\ &+ \phi_a(2)\phi_b(3)\phi_c(1) - \phi_a(3)\phi_b(2)\phi_c(1) + \phi_a(3)\phi_b(1)\phi_c(2)\end{aligned}$$

Si cualesquiera dos estados son el mismo, la función se anula.

Estas funciones de onda simétrica y antisimétrica se pueden escribir de manera más conveniente como un determinante. Para Ψ_A , se tiene:

$$\Psi_A = C \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_b(1) & \phi_c(1) & \dots \\ \phi_a(2) & \phi_b(2) & \phi_c(2) & \dots \\ \phi_a(3) & \phi_b(3) & \phi_c(3) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

Para Ψ_S se puede escribir:

$$\Psi_S = C' \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_b(1) & \phi_c(1) & \dots \\ \phi_a(2) & \phi_b(2) & \phi_c(2) & \dots \\ \phi_a(3) & \phi_b(3) & \phi_c(3) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}'$$

(C C' son constantes de normalización). El símbolo ' en el determinante quiere decir que todos los términos han de ponerse con un signo +. Obsérvese que, en la estadística de Bose-Einstein, puede haber cualquier número de partículas en un determinado estado, 1, 2, 3, ..., mientras que en la estadística de Fermi-Dirac las ocupaciones de cada estado sólo pueden ser 0 ó 1.

Vamos a ver qué consecuencias trae consigo el hecho de que sólo estados con una función de onda de determinada simetría puedan ser incluidos en la suma de la función de partición.

Colectivo macrocanónico en representación de ocupaciones

Para empezar, y con idea de obtener las modificaciones que se siguen del principio de exclusión de Pauli, vamos a reformular la mecánica estadística en el colectivo macrocanónico, en términos de las llamadas variables de ocupación. Esta manera de escribir las expresiones es análoga a la estándar, pero tiene la ventaja de que permite, en nuestro caso, discutir esas modificaciones con mayor sencillez.

Para un sistema de partículas con condiciones externas (μ, V, T) la gran función de partición es:

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{j \text{ (estados de } N \text{ partículas)}\}} e^{-(E_j(N,V) - \mu N)/kT}$$

En esta expresión hay que recordar que los estados j son estados de las N partículas que tengamos. Supongamos que las partículas no interactúan. En ese caso, los estados de N partículas son muy sencillos, ya que se pueden expresar en términos de estados de sólo 1 partícula: lo único que tenemos que hacer para construirlos es llenar los estados de 1 partícula con las N partículas (las interacciones no modifican estos estados al llenarlos, ya que las partículas no tienen interacciones entre sí). Sea l el índice que recorre los estados de 1 partícula, y n_l la ocupación de ese estado: n_l será igual a 0 si no está ocupado, igual a 1 si hay una partícula en ese estado, igual a 2 si hay dos partículas, etc. La idea es que la doble suma $\sum_N \sum_j$ se puede substituir por sumas a ocupaciones de estados de 1 partícula, sin dejarnos ningún estado de lado:

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{n_0} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_l} \dots e^{-[E(n_0, n_1, \dots; V) - \mu N(n_0, n_1, \dots)]/kT}$$

La energía es:

$$E(n_0, n_1, \dots; V) = \sum_l n_l E_l(V)$$

donde $E_l(V)$ son las energías de los estados de 1 partícula (que dependen únicamente del volumen). El número de partículas es

$$N = \sum_l n_l$$

Lo interesante es que, escribiendo las cosas de esta manera, la gran función de partición se puede factorizar:

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{n_0} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_l} \dots e^{-[n_0 E_0 + n_1 E_1 + \dots - \mu(n_0 + n_1 + \dots)]/kT} \\ &= \sum_{n_0} e^{-(E_0 - \mu)n_0/kT} \sum_{n_1} e^{-(E_1 - \mu)n_1/kT} \dots \sum_{n_l} e^{-(E_l - \mu)n_l/kT} \dots \equiv \prod_l \Xi_l \end{aligned}$$

Ξ_l es una gran función de partición reducida que se refiere al l -ésimo estado de 1 partícula. La gran función de partición se puede entonces escribir como:

$$\Omega = -kT \log \Xi = -kT \sum_l \log \Xi_l \equiv \sum_l \Omega_l, \quad \Omega_l = -kT \log \Xi_l$$

En definitiva, estamos definiendo como subsistemas, no las propias partículas, sino los estados de 1 partícula. Ω_l es el potencial termodinámico referido al estado l .

Se puede obtener la ocupación media del estado l , es decir, $\langle n_l \rangle$, teniendo en cuenta que:

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{(V,T)}, \quad \sum_l n_l = - \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \right) \sum_l \Omega_l = - \sum_l \frac{\partial \Omega_l}{\partial \mu} \rightarrow \langle n_l \rangle = - \frac{\partial \Omega_l}{\partial \mu}$$

Estadística de Fermi-Dirac (FD)

En la estadística de Fermi-Dirac no puede haber más de una partícula ocupando el mismo estado cuántico. Por lo tanto, cualquiera que sea l , hemos de tener $n_l = 0$ ó bien $n_l = 1$. Entonces:

$$\Omega_l = -kT \log [1 + e^{-(E_l - \mu)/kT}]$$

y el gran potencial es:

$$\Omega = -kT \sum_l \log [1 + e^{-(E_l - \mu)/kT}]$$

La ocupación media es:

$$\langle n_l \rangle = - \frac{\partial \Omega_l}{\partial \mu} = \frac{e^{-(E_l - \mu)/kT}}{1 + e^{-(E_l - \mu)/kT}} = \frac{1}{e^{(E_l - \mu)/kT} + 1}$$

y el número de partículas medio:

$$\langle N \rangle = \sum_l \frac{1}{e^{(E_l - \mu)/kT} + 1}$$

Estadística de Bose-Einstein (BE)

En esta estadística los números de ocupación pueden asumir cualquier valor: $n_l = 0, 1, 2, \dots$ ya que el principio de exclusión de Pauli no impone restricciones sobre el número de partículas que pueden ocupar un sólo estado. Entonces:

$$\Xi_l = \sum_{n_l=0}^{\infty} e^{-(E_l - \mu)n_l/kT} = \sum_{n_l=0}^{\infty} [e^{-(E_l - \mu)/kT}]^{n_l} = \frac{1}{1 - e^{-(E_l - \mu)/kT}}$$

Para que esta serie converja a la suma indicada hemos de tener $\exp[-(E_l - \mu)/kT] < 1 \forall l$. Es suficiente garantizar esta condición para el nivel fundamental, ya que es el nivel para el cual la condición es más exigente, al ser E_0 la menor energía. Esto implica $E_0 - \mu > 0$, es decir, $\mu < E_0$. Al ser normalmente $E_0 = 0$ (esto es pura convención) se deduce que el potencial químico ha de ser siempre negativo en esta estadística.

El gran potencial es:

$$\Omega_l = kT \log [1 - e^{-(E_l - \mu)/kT}], \quad \Omega = kT \sum_l \log [1 - e^{-(E_l - \mu)/kT}]$$

y la ocupación media:

$$\langle n_l \rangle = - \frac{\partial \Omega_l}{\partial \mu} = \frac{e^{-(E_l - \mu)/kT}}{1 - e^{-(E_l - \mu)/kT}} = \frac{1}{e^{(E_l - \mu)/kT} - 1}$$

con lo cual el número de partículas medio queda

$$\langle N \rangle = \sum_l \frac{1}{e^{(E_l - \mu)/kT} \pm 1}$$

Ambas estadísticas se pueden poner de manera común y compacta como sigue:

$$\Omega = \mp kT \sum_l \log \left[1 \pm e^{-(E_l - \mu)/kT} \right], \quad \langle N \rangle = \sum_l \frac{1}{e^{(E_l - \mu)/kT} \pm 1}$$

donde el signo de arriba se refiere a FD, y el de abajo a BE.

Límite clásico

La probabilidad de observar en el sistema N partículas en un estado j es

$$P_j(N) = \frac{e^{-(E_j(N,V) - \mu N)/kT}}{\Xi} = \frac{e^{-(E_0 - \mu)n_0/kT} e^{-(E_1 - \mu)n_1/kT} \dots e^{-(E_l - \mu)n_l/kT} \dots}{\Xi_0 \Xi_1 \dots \Xi_l \dots} = P_{n_0} P_{n_1} \dots P_{n_l} \dots$$

donde P_{n_l} es la probabilidad de observar el estado l -ésimo de 1 partícula con ocupación n_l :

$$P_{n_l} = \frac{e^{-(E_l - \mu)n_l/kT}}{\Xi_l} = \frac{e^{-(E_l - \mu)n_l/kT}}{\sum_{n_l} e^{-(E_l - \mu)n_l/kT}}$$

En el límite clásico todos los estados están igualmente poblados, y como son en número infinito, la ocupación ha de tender a cero, $\langle n_l \rangle \ll 1$. Entonces $P_0 \rightarrow 1$, $P_1 \rightarrow 0$, $P_2 \rightarrow 0$, etc. Esto implica que:

$$n_l = 0 : \quad P_0 = \frac{1}{\Xi_l} \approx 1 \quad \rightarrow \quad \Xi_l \approx 1$$

$$n_l = 1 : \quad P_1 = \frac{e^{-(E_l - \mu)/kT}}{\Xi_l} \approx e^{-(E_l - \mu)/kT} \ll 1$$

...

Estas condiciones han de cumplirse para todo l . En particular, la segunda condición, que por lo tanto implica:

$$e^{-E_l/kT} e^{\mu/kT} \ll 1 \quad \rightarrow \quad e^{\mu/kT} \ll 1 \quad (1)$$

Esta es la condición para el límite clásico o aproximación de Boltzmann en el colectivo macrocanónico.

Calculemos ahora el gran potencial en aproximación clásica, utilizando la representación de ocupaciones. La gran función de partición es $\Omega = \sum_l \Omega_l$, con:

$$\Omega_l = -kT \log \sum_{n_l} e^{-(E_l - \mu)n_l/kT} = -kT \log \sum_{n_l} e^{-E_l n_l/kT} \left(e^{\mu/kT} \right)^{n_l}$$

Puesto que $\exp(\mu/kT) \ll 1$, y está elevada en la suma a un entero n_i , podemos restringir la suma a los dos primeros términos:

$$\Omega_i \approx -kT \log \left[1 + e^{-(E_i - \mu)/kT} \right] = -kT \log \left[1 + e^{-E_i/kT} e^{-\mu/kT} \right] \approx -kT e^{-(E_i - \mu)/kT}$$

donde hemos tenido en cuenta que $\log(1+x) = x - a^2 x^2/x + \dots$ con $x = \exp(-\mu/kT)$. Ahora el número de ocupación medio es:

$$\langle n_i \rangle = -\frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} = e^{-(E_i - \mu)/kT}$$

con lo cual:

$$\Omega = -kT \sum_i e^{-(E_i - \mu)/kT}, \quad \langle N \rangle = \sum_i e^{-(E_i - \mu)/kT}$$

Una vez obtenido el límite clásico, vamos a ver que las dos estadísticas cuánticas, FD y BE, tienden a este límite. Este resultado implica que en el límite clásico es indiferente usar la estadística de Boltzmann, la de Fermi-Dirac o la de Bose-Einstein.

Usando la condición (1), el número medio de partículas es, para ambas estadísticas cuánticas:

$$\langle N \rangle = \sum_i \frac{1}{e^{(E_i - \mu)/kT} \pm 1} = \sum_i \frac{1}{e^{E_i/kT} e^{-\mu/kT} \pm 1} \approx \sum_i \frac{1}{e^{E_i/kT} e^{-\mu/kT}} = \sum_i e^{-(E_i - \mu)/kT}$$

independientemente del tipo de estadística. Para el gran potencial tenemos (haciendo uso ahora del desarrollo $\log(1 \pm ax) = \pm ax - a^2 x^2/x + \dots$ con $x = \exp(-\mu/kT)$):

$$\begin{aligned} \Omega &= \mp kT \sum_i \log \left[1 \pm e^{-(E_i - \mu)/kT} \right] = \mp kT \sum_i \log \left[1 \pm e^{-E_i/kT} e^{\mu/kT} \right] \\ &\quad \mp kT \sum_i \left\{ \pm e^{-E_i/kT} e^{\mu/kT} - \dots \right\} \approx -kT \sum_i e^{-(E_i - \mu)/kT} \end{aligned}$$

Con esto queda demostrado que las dos estadísticas cuánticas tienden a la estadística de Boltzmann en el límite clásico o aproximación de Boltzmann (las ocupaciones de los estados tienden a cero).