Física Teórica 3 — primer cuatrimestre de 2024

Función de partición canónica para partículas idénticas

Guía 5, problema 3

■ Considere un sistema cuántico formado por dos partículas idénticas no interactuantes. Los autoestados de energía de una partícula están etiquetados por un índice discreto i. La energía del autoestado i es $\epsilon(i)$. La función de partición canónica está dada por

$$Z_2(\beta) = \sum_{i,j}{}' e^{-\beta[\epsilon(i)+\epsilon(j)]}.$$

La definición de la suma $\sum'$ depende de si las partículas son bosones o fermiones. Para fermiones, deben excluirse los términos en los que $i = j$ y, en cualquiera de los dos casos, cada conjunto $\{a, b\}$ de valores de los índices debe aparecer una sola vez.

a) Organizando la suma según haya o no valores repetidos de los índices, demostrar que

$$Z_2(\beta) = \tfrac{1}{2}Z_1(\beta)^2 \pm \tfrac{1}{2}Z_1(2\beta), \tag{1}$$

donde el signo más corresponde a bosones y el signo menos, a fermiones.

b) Notar que la suma correcta sobre estados de dos partículas puede escribirse como

$$\sum_{i,j}{}' = \alpha_1 \sum_{i,j} + \alpha_2 \sum_{i=j}. \tag{2}$$

Usando esto como punto de partida, encuentre α_1 y α_2 para bosones y fermiones, imponiendo la condición de que cada conjunto de valores de los índices aparezca en la suma final el número correcto de veces: en cualquier caso, no más de una vez y, en el caso de los fermiones, cero veces si el conjunto tiene elementos repetidos. Recupere la Ec. (1).

c) Extienda el procedimiento anterior a los casos de tres y cuatro partículas y escriba las funciones de partición para cada tipo de estadística.

d) ¿Qué estructura puede conjeturar para la función de partición de N partículas en términos de la función de partición de una sola partícula?

e) Para un sistema de partículas en una caja, si las sumas se aproximan por integrales, cada factor Z_1 aporta un factor V. Siguiendo el método aplicado a los casos de pocas partículas, encontrar la primera corrección cuántica (medida en potencias inversas de V) a la función de partición del gas clásico, distinguiendo entre fermiones y bosones:

$$Z_N(\beta) = \frac{Z_1(\beta)^N}{N!}\left[1 + \frac{1}{V} \overset{?}{\ldots} + \mathcal{O}\big(V^{-2}\big)\right]. \tag{3}$$

f) Tomar como referencia 1 mol de partículas con una masa igual a la del O_2, a 300 K y 1 atm. ¿En qué factor difieren la función de partición clásica de la calculada teniendo en cuenta la primera corrección en potencias de V^{-1}? ¿Tiene sentido aproximar Z_N por $Z_1^N/N!$?

g) Encontrar la primera corrección cuántica a la energía libre de Helmholtz,

$$-\beta F = \log Z_N = \log\left(\frac{Z_1^N}{N!}\right) + \frac{1}{V} \overset{?}{\ldots} + \mathcal{O}\left(V^{-2}\right). \tag{4}$$

h) Para el gas del ítem f): ¿tiene sentido truncar el desarrollo de F/N en potencias de V^{-1} a orden cero? ¿Cuál es el error relativo asociado a la primera corrección cuántica?

i) En términos de la fugacidad, ¿qué condición asegura que el régimen es clásico? ¿Y en términos del producto $\beta\mu$? (La respuesta no es tan trivial como parece).

j) Encontrar la primera corrección cuántica a la ecuación de estado $P = P(T, V, N)$ del gas ideal.

Solución

Este problema muestra que el ensamble canónico para partículas idénticas no interactuantes es complicado. También muestra cómo emerge el límite clásico a partir de la estadística cuántica, y justifica la prescripción de dividir por $N!$, aunque el asunto es más sutil.

En general,

$$Z_N(\beta) = {\sum_{i_1,\ldots,i_N}}' e^{-\beta[\epsilon(i_1)+\ldots+\epsilon(i_N)]}, \tag{5}$$

donde el significado de la prima depende de si las partículas son bosones o fermiones. Si las partículas son fermiones, cada conjunto de N índices $\{i_1, \ldots, i_N\}$ incluido en la sumatoria no puede contener elementos repetidos. En el caso de los bosones, esa restricción no está. En los dos casos, cada conjunto permitido de N índices debe aparecer una sola vez en la suma.

En la suma indiscriminada

$$\sum_{i_1,\ldots,i_N}, \tag{6}$$

cada conjunto de índices distintos $\{a, b, c, \ldots\}$ aparece $N!$ veces. Entonces, para empezar,

$${\sum_{i_1,\ldots,i_N}}' = \frac{1}{N!} \sum_{i_1\neq\ldots\neq i_N} + \ldots \tag{7}$$

Si las partículas fueran fermiones, no habría más términos que agregar. También es cierto que

$$\sum_{i_1\neq\ldots\neq i_N} = \sum_{i_1,\ldots,i_N} - \Big\{\text{los términos que no deberían estar}\Big\}. \tag{8}$$

De modo que, sin en realidad decir nada, podemos afirmar que

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{N!} \sum_{i_1,\ldots,i_N} e^{-\beta[\epsilon(i_1)+\ldots+\epsilon(i_N)]} + \ldots = \frac{Z_1(\beta)^N}{N!} + \ldots \tag{9}$$

Lo trabajoso es escribir el resto de los términos. Veamos algunos casos simples.

Dos partículas

Tomemos $N = 2$ y supongamos que las partículas son bosones. De ahora en adelante sólo escribiremos las sumatorias. El término general de cada suma es siempre el factor de Boltzmann. Si la suma correcta se organiza de acuerdo a si hay o no índices iguales, es fácil ver que

$$\sum_{i,j}{}' = \frac{1}{2!}\sum_{i\neq j} + \sum_{i=j}. \tag{10}$$

El factor $\frac{1}{2!}$ debe estar para corregir el hecho de que la primera suma cuenta dos veces cada conjunto de índices de la forma $\{a, b\}$; primero como $\{a, b\}$ y luego como $\{b, a\}$. En la segunda suma, cada conjunto de dos índices iguales aparece una sola vez, así que no hay nada que corregir. Escribamos ahora la primera suma como una suma indiscriminada menos los términos que no deberían estar, que son aquellos para los cuales $i = j$,

$$\sum_{i\neq j} = \sum_{i,j} - \sum_{i=j}. \tag{11}$$

Finalmente, reemplazando en la Ec. (10),

$$\sum_{i,j}{}' = \frac{1}{2!}\left(\sum_{i,j} - \sum_{i=j}\right) + \sum_{i=j} = \frac{1}{2!}\sum_{i,j} + \frac{1}{2!}\sum_{i=j}. \tag{12}$$

Entonces,

$$Z_2(\beta) = \frac{1}{2!}\sum_{i,j} e^{-\beta[\epsilon(i)+\epsilon(j)]} + \frac{1}{2!}\sum_{i} e^{-2\beta\epsilon(i)} = \frac{1}{2!}Z_1(\beta)^2 + \frac{1}{2!}Z_1(2\beta). \tag{13}$$

Si se tratase de fermiones,

$$\sum_{i,j}{}' = \frac{1}{2!}\sum_{i\neq j}. \tag{14}$$

De hecho, si se tratase de N fermiones,

$$\sum_{i_1,\ldots,i_N}{}' = \frac{1}{N!}\sum_{i_1\neq\ldots\neq i_N}. \tag{15}$$

Ahora bien, según vimos más arriba,

$$\sum_{i\neq j} = \sum_{i,j} - \sum_{i=j}. \tag{16}$$

Así que, en definitiva,

$$\sum_{i,j}{}' = \frac{1}{2!}\sum_{i,j} - \frac{1}{2!}\sum_{i=j}, \tag{17}$$

y

$$Z_2(\beta) = \frac{1}{2!}Z_1(\beta)^2 - \frac{1}{2!}Z_1(2\beta). \tag{18}$$

Compárese con la expresión (13) correspondiente al caso de dos bosones.

Tres partículas

El caso de dos partículas es demasiado sencillo. Tres partículas ya dejan entrever las complicaciones que acechan en el caso general de N partículas, de persistir uno en la misma estrategia. Supondremos primero que las partículas son bosones. La suma correcta sobre estados es

$$\sum_{i,j,k}{}' \,, \tag{19}$$

donde la prima indica que cada conjunto de índices debe aparecer una sola vez. Para organizar la suma, consideremos por separado lo casos $i \neq j \neq k$, $i = j \neq k$ e $i = j = k$. Cada una de estas alternativas debe corregirse con un factor combinatorio distinto:

$$\sum_{i,j,k}{}' = \lambda_1 \sum_{i\neq j\neq k} + \lambda_2 \sum_{i=j\neq k} + \lambda_3 \sum_{i=j=k} . \tag{20}$$

Debemos asegurarnos de que cada conjunto de índices aparezca una sola vez. Cada conjunto de índices de la clase $\{a, b, c\}$ aparece 3! veces en la primera suma, y luego no aparece más, porque las otras sumas tienen al menos un par de índices igualados. Cada conjunto de índices de la clase $\{a, a, b\}$ aparece una vez en la segunda suma, y no aparece en ninguna de las otras dos. Del mismo modo, cada conjunto de índices de la clase $\{a, a, a\}$ sólo aparece una vez en la última suma. De forma que la suma correcta es

$$\sum_{i,j,k}{}' = \frac{1}{3!} \sum_{i\neq j\neq k} + \sum_{i=j\neq k} + \sum_{i=j=k} . \tag{21}$$

Esto no es un gran avance. Las sumas con restricciones son difíciles de manejar; el objetivo es escribirlas en términos de sumas irrestrictas. Por ejemplo, la suma

$$\sum_{i\neq j\neq k} \tag{22}$$

puede escribirse como

$$\sum_{i\neq j\neq k} = \sum_{i,j,k} - \Big\{\text{los términos que no deberían estar}\Big\}. \tag{23}$$

Los términos que no deberían estar son los términos de la suma irrestricta en donde hay al menos dos índices iguales. Lo que podemos asegurar es que

$$\sum_{i\neq j\neq k} = \sum_{i,j,k} - \frac{3!}{2!} \sum_{i=j\neq k} - \sum_{i=j=k} . \tag{24}$$

El factor combinatorio puede entenderse mediante el siguiente argumento: en la suma irrestricta sobre i, j y k, el conjunto de índices $\{a, a, b\}$ aparece $\frac{3!}{2!}$ veces; primero como $\{a, a, b\}$, luego como $\{a, b, a\}$ y por último como $\{b, a, a\}$. El número total es igual al número de las permutaciones de tres elementos con dos repetidos. Pero en la suma

$$\sum_{i=j\neq k} , \tag{25}$$

este conjunto figura sólo una vez. Para eliminar todos los términos que contienen el conjunto de índices $\{a, a, b\}$ en la primera suma, debemos restar $\frac{3!}{2!}$ veces la segunda suma. A su vez, esta suma, que, dicho sea de paso, ya aparece en la expresión (21), podrá escribirse como

$$\sum_{i=j\neq k} = \sum_{i=j,k} - \Big\{\text{los términos que no deberían estar}\Big\}. \tag{26}$$

No es difícil ver que

$$\sum_{i=j\neq k} = \sum_{i=j,k} - \sum_{i=j=k}. \tag{27}$$

Cuando volvamos a la expresión (19), encontraremos que

$$\sum_{i,j,k}{}' = \alpha_1 \sum_{i,j,k} + \alpha_2 \sum_{i=j,k} + \alpha_3 \sum_{i=j=k}. \tag{28}$$

No hay ninguna dificultad especial en rastrear todos las sumas que han aparecido hasta aquí y calcular las constantes α_i. Pero, y aquí está lo decisivo, habiéndonos convencido de que la suma original puede escribirse en la forma anterior, podemos usar esto como punto de partida para averiguar los valores de las constantes α_i, sin pasar por la trabajosa tarea de escribir una y otra vez unas sumas en términos de otras. Cuando $N = 2$, es sencillo; para $N = 3$, es relativamente sencillo; para $N = 4$, seguir esa estrategia es vertiginoso.

Dejemos de lado los resultados fragmentarios que obtuvimos hasta aquí. En lugar de la Ec. (20), nuestro nuevo punto de partida es que la suma correcta debe poder escribirse como

$$\sum_{i,j,k}{}' = \alpha_1 \sum_{i,j,k} + \alpha_2 \sum_{i=j,k} + \alpha_3 \sum_{i=j=k}. \tag{29}$$

Hay tres clases de conjuntos de índices:

$$\{a, b, c\}, \qquad \{a, a, b\}, \qquad \{a, a, a\}. \tag{30}$$

Siempre que escribamos letras distintas, deberá entenderse que toman valores distintos. Cada elemento de cada una de estas clases debe aparecer una sola vez en la expresión (29).

Primero nos preguntamos: ¿cuántas veces aparece el conjunto de índices $\{a, b, c\}$ en esta expresión? Bueno, aparece 3! veces en la primera suma; en el resto de las sumas no aparece ninguna vez, porque siempre hay al menos dos índices iguales. Entonces, puesto que cada uno de estos conjuntos debe aparecer una sola vez en la suma correcta, debe ser

$$3!\alpha_1 = 1. \tag{31}$$

Ahora nos preguntamos: ¿cuántas veces aparece cada conjunto de índices $\{a, a, b\}$ en la expresión (29)? Pues bien, aparece $\frac{3!}{2!}$ veces en la primera suma; primero ordenado como $\{a, a, b\}$, luego como $\{a, b, a\}$ y por último como $\{b, a, a\}$. El mismo conjunto $\{a, a, b\}$ aparece sólo una vez la segunda suma; y no aparece nunca en la última suma, pues en esta suma son los tres índices iguales. Puesto que sabemos que cada uno de estos conjuntos debe aparecer una sola vez en la

suma correcta, debe ser

$$\frac{3!}{2!}\,\alpha_1 + \alpha_2 = 1. \tag{32}$$

Finalmente, en la expresión (29), cada uno de los conjuntos de índices de la forma $\{a, a, a\}$ aparece una vez en la primera suma, una vez en la segunda y una vez en la tercera. De modo que debe ser

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1. \tag{33}$$

Tenemos tres incógnitas, las tres constantes α_i, y también tres ecuaciones:

$$\begin{aligned} &3!\alpha_1 = 1, \\ &\frac{3!}{2!}\,\alpha_1 + \alpha_2 = 1, \\ &\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1. \end{aligned} \tag{34}$$

Son ecuaciones que pueden resolverse de manera encadenada. La primera da $\alpha_1 = \frac{1}{3!}$. La segunda implica

$$\alpha_2 = 1 - \frac{3!}{2!}\,\alpha_1 = \frac{1}{2}. \tag{35}$$

Y, finalmente,

$$\alpha_3 = 1 - \alpha_1 - \alpha_2 = 1 - \frac{1}{3!} - \frac{1}{2} = \frac{1}{3}. \tag{36}$$

Esto resuelve el problema. La conclusión es que

$$\sum_{i,j,k}{}' = \frac{1}{3!}\sum_{i,j,k} + \frac{1}{2}\sum_{i=j,k} + \frac{1}{3}\sum_{i=j=k}. \tag{37}$$

La función de partición canónica de tres bosones será

$$Z_3(\beta) = \frac{1}{3!}Z_1(\beta)^3 + \frac{1}{2}Z_1(2\beta)Z_1(\beta) + \frac{1}{3}Z_1(3\beta). \tag{38}$$

Si se tratase de fermiones, inicialmente tendríamos algo en apariencia muy simple:

$$\sum_{i,j,k}{}' = \frac{1}{3!}\sum_{i\neq j\neq k}. \tag{39}$$

Evidentemente, no hay índices repetidos y el factor $\frac{1}{3!}$ asegura que cada conjunto de índices $\{a, b, c\}$ aparezca una sola vez. Los mismos argumentos que usamos en el caso de los bosones, nos permiten decir que

$$\sum_{i,j,k}{}' = \alpha_1\sum_{i,j,k} + \alpha_2\sum_{i=j,k} + \alpha_3\sum_{i=j=k}. \tag{40}$$

El problema es encontrar los factores α_i. Cada conjunto de índices de la forma $\{a, b, c\}$ aparece 3! veces en la primera suma; en las otras sumas no aparece. Debido a que debe aparecer una sola vez en la suma correcta, debe ser

$$3!\alpha_1 = 1. \tag{41}$$

Cada conjunto de índices de la forma $\{a, a, b\}$ aparece $\frac{3!}{2!}$ veces en la primera suma y una vez en la segunda. Como estos conjuntos deben excluirse de la suma correcta, debe ser

$$\frac{3!}{2!}\,\alpha_1 + \alpha_2 = 0. \tag{42}$$

Por último, en la expresión (40), cada conjunto de índices de la forma $\{a, a, a\}$ aparece una vez en cada una de las sumas. Nuevamente, estos conjuntos de índices deben ser excluidos; así

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 0. \tag{43}$$

De estas ecuaciones resulta

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{1}{3!}, \\ \alpha_2 &= -3\alpha_1 = -\frac{1}{2}, \\ \alpha_3 &= -\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{1}{3}. \end{aligned} \tag{44}$$

Es decir,

$$\sum_{i,j,k}{}' = \frac{1}{3!}\sum_{i,j,k} - \frac{1}{2}\sum_{i=j,k} + \frac{1}{3}\sum_{i=j=k}. \tag{45}$$

La función de partición de tres fermiones es, entonces,

$$Z_3(\beta) = \frac{1}{3!}Z_1(\beta)^3 - \frac{1}{2}Z_1(2\beta)Z_1(\beta) + \frac{1}{3}Z_1(3\beta). \tag{46}$$

Al igual que en el caso de las funciones de partición de dos partículas, la diferencia entre bosones y fermiones se manifiesta sólo en los signos de los coeficientes.

Cuatro partículas

Para convencernos de que entendemos el método, veamos el caso de cuatro bosones. Primero enumeramos las clases de conjuntos de índices posibles:

$$\{a, b, c, d\}, \qquad \{a, a, b, c\}, \qquad \{a, a, b, b\}, \qquad \{a, a, a, b\}, \qquad \{a, a, a, a\}. \tag{47}$$

Por otro lado, podemos prever que la suma correcta se escribirá como

$$\sum_{i,j,k,l}{}' = \alpha_1 \sum_{i,j,k,l} + \alpha_2 \sum_{i=j,k,l} + \alpha_3 \sum_{i=j,k=l} + \alpha_4 \sum_{i=j=k,l} + \alpha_5 \sum_{i=j=k=l}. \tag{48}$$

Cada conjunto de índices debe aparecer una sola vez.

En la expresión (48), cada conjunto de índices de la forma $\{a, b, c, d\}$ aparece 4! veces en la primera suma, y luego no aparece más, porque todas las otras sumas tienen índices igualados. Entonces, debe ser

$$4!\alpha_1 = 1. \tag{49}$$

Por otro lado, cada conjunto de índices de la forma $\{a, a, b, c\}$ aparece $\frac{4!}{2!}$ veces en la primera suma. En la segunda suma, el mismo conjunto de índices $\{a, a, b, c\}$ aparece dos veces; primero como $\{a, a, b, c\}$ y luego como $\{a, a, c, b\}$. En el resto de las sumas, ese conjunto de índices no aparece, porque siempre hay más de dos índices igualados. En definitiva, como cada uno de estos conjuntos de índices debe aparecer una sola vez en la suma correcta, debe ser

$$\frac{4!}{2!}\,\alpha_1 + 2\alpha_2 = 1. \tag{50}$$

En la expresión (48), cada conjunto de índices de la forma $\{a, a, b, b\}$ aparece $\frac{4!}{2!\,2!}$ veces en la primera suma; 2! veces en la segunda, primero como $\{a, a, b, b\}$ y luego como $\{b, b, a, a\}$; y, con la misma lógica, aparece 2! veces en la tercera suma. En las otras sumas no aparece. Entonces, debe ser

$$\frac{4!}{2!\,2!}\,\alpha_1 + 2!\alpha_2 + 2!\alpha_3 = 1. \tag{51}$$

La siguiente clase de conjuntos de índices es la que tiene la composición $\{a, a, a, b\}$. En la expresión (48), cada uno de estos conjuntos aparece $\frac{4!}{3!}$ veces en la primera suma. En la segunda suma aparece 2! veces, primero como $\{a, a, a, b\}$ y luego como $\{a, a, b, a\}$; en la tercera suma no aparece ni una sola vez, porque eso requeriría que los cuatro elementos del conjunto fueran iguales. En la cuarta suma, aparece una sola vez, y en la última suma no aparece nunca. Como cada conjunto de la forma $\{a, a, a, b\}$ debe aparecer una sola vez en la suma correcta, entonces

$$\frac{4!}{3!}\,\alpha_1 + 2!\alpha_2 + \alpha_4 = 1. \tag{52}$$

Finalmente, cada conjunto de índices de la forma $\{a, a, a, a\}$, aparece una sola vez en cada suma de la expresión (48). Esto implica

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 = 1. \tag{53}$$

Las ecuaciones para los α_i están acopladas de una manera muy conveniente. La primera sólo depende de α_1, la segunda sólo depende de α_1 y de α_2, etc. Podemos ir resolviendo ecuación por ecuación:

$$\alpha_1 = \frac{1}{4!}, \quad \alpha_2 = \frac{1}{4}, \quad \alpha_3 = \frac{1}{8}, \quad \alpha_4 = \frac{1}{3}, \quad \alpha_5 = \frac{1}{4}. \tag{54}$$

La conclusión es

$$\sum_{i,j,k,l}{}' = \frac{1}{4!}\sum_{i,j,k,l} + \frac{1}{4}\sum_{i=j,k,l} + \frac{1}{8}\sum_{i=j,k=l} + \frac{1}{3}\sum_{i=j=k,l} + \frac{1}{4}\sum_{i=j=k=l}. \tag{55}$$

Entonces,

$$Z_4(\beta) = \frac{1}{4!}Z_1(\beta)^4 + \frac{1}{4}Z_1(2\beta)Z_1(\beta)^2 + \frac{1}{8}Z_1(2\beta)^2 + \frac{1}{3}Z_1(3\beta)Z_1(\beta) + \frac{1}{4}Z_1(4\beta). \tag{56}$$

Queda como ejercicio el caso de cuatro fermiones. Se obtiene una expresión similar a la anterior, en donde lo único que cambia son los signos de algunos términos.

N partículas

En general, para N partículas idénticas,

$$\sum_{i_1,i_2,\ldots,i_N}{}' = \alpha_1 \sum_{i_1,i_2,\ldots,i_N} + \alpha_2 \sum_{i_1=i_2,i_3,\ldots,i_N} + \alpha_3 \sum_{i_1=i_2,i_3=i_4,i_5,\ldots,i_N} + \ldots + \alpha_{p(N)} \sum_{i_1=i_2=\ldots=i_N} . \tag{57}$$

Cada una de la sumas que aparecen en esta expresión corresponde a una manera de agrupar el conjunto de N índices según el número de elementos repetidos. Cada suma tendrá un número n_1 de índices sueltos, un número n_2 de pares de índices igualados, un número n_3 de ternas de índices igualados, etc. Debe ser $1n_1 + 2n_2 + \ldots + Nn_N = N$. Así, cada suma corresponde a una partición del número N. El número de sumas es $p(N)$, donde $p(N)$ es el número de particiones de N. Por ejemplo, en el caso de cuatro partículas [ver la Ec. (55)], $p(4) = 5$, porque el número 4 puede descomponerse de 5 maneras distintas como la suma de números enteros positivos:

$$1 + 1 + 1 + 1 = 2 + 1 + 1 = 2 + 2 = 3 + 1 = 4. \tag{58}$$

Nos vamos a limitar a encontrar los valores de α_1 y α_2, porque, según veremos en un momento, son los que corresponden al límite clásico y a la primera corrección cuántica.

Si las partículas son bosones, primero nos preguntamos: ¿cuántas veces aparece cada conjunto de índices de la forma $\{a, b, c, \ldots\}$ en la expresión (57)? En la primera suma, aparece N! veces, y después no aparece más, porque el resto de las sumas tienen al menos un par de índices igualados. Como estos conjuntos deben aparecer una sola vez en la suma correcta, debe ser

$$N!\alpha_1 = 1. \tag{59}$$

Por otro lado, ¿cuántas veces aparece en la expresión (57) cada conjunto de índices de la forma $\{a, a, b, c, \ldots\}$? En la primera suma, aparece $\frac{N!}{2!}$ veces. En la segunda suma, aparece $(N-2)!$ veces. En el resto de las sumas no aparece, porque siempre hay más de dos índices igualados. Como en total debe aparecer una sola vez, tiene que ser

$$\frac{N!}{2!}\,\alpha_1 + (N-2)!\alpha_2 = 1. \tag{60}$$

Estas dos ecuaciones nos permiten encontrar α_1 y α_2, sin necesidad de escribir las ecuaciones para el resto de los α_i. En efecto,

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{1}{N!}, \\ \alpha_2 &= \frac{1}{(N-2)!}\left(1 - \frac{N!}{2!}\,\alpha_1\right) = \frac{1}{2(N-2)!}. \end{aligned} \tag{61}$$

Entonces, hasta donde sabemos, si las partículas son bosones,

$$\begin{aligned}\sum_{i_1,i_2,\ldots,i_N}{}' &= \frac{1}{N!}\sum_{i_1,i_2,\ldots,i_N} + \frac{1}{2(N-2)!}\sum_{i_1=i_2,i_3,\ldots,i_N} + \ldots \\ &= \frac{1}{N!}\left[\sum_{i_1,i_2,\ldots,i_N} + \frac{N(N-1)}{2}\sum_{i_1=i_2,i_3,\ldots,i_N} + \ldots\right].\end{aligned} \tag{62}$$

Esto significa que

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{N!}\left[Z_1(\beta)^N + \frac{N(N-1)}{2}Z_1(2\beta)Z_1(\beta)^{N-2} + \ldots\right]. \tag{63}$$

En el caso de los fermiones, la suma correcta no sólo debe incluir cada conjunto de índices una sola vez, sino que además debe excluir los conjuntos de índices que tengan elementos repetidos. En principio, podemos afirmar que

$$\sum_{i_1,\ldots,i_N}{}' = \alpha_1\sum_{i_1,\ldots,i_N} + \alpha_2\sum_{i_1=i_2,i_3,\ldots,i_N} + \ldots \tag{64}$$

Los términos que falta escribir son sumas en donde más de dos índices están igualados. Cada conjunto de índices de la clase $\{a, b, c, \ldots\}$ debe aparecer una sola vez. En la primera suma, aparece $N!$ veces, y en el resto de las sumas no aparece. Por lo tanto,

$$N!\alpha_1 = 1. \tag{65}$$

Cada conjunto de índices de la clase $\{a, a, b, c, \ldots\}$ no debe aparecer nunca. En la primera suma, aparece $\frac{N!}{2!}$ veces. En la segunda suma, aparece $(N-2)!$ veces, y no aparece en ninguna de las sumas restantes, porque todas tienen más de dos índices igualados. Entonces,

$$\frac{N!}{2!}\,\alpha_1 + (N-2)!\alpha_2 = 0. \tag{66}$$

Estas ecuaciones implican

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \frac{1}{N!}, \\ \alpha_2 &= -\frac{1}{2(N-2)!}.\end{aligned} \tag{67}$$

Luego, para fermiones,

$$\sum_{i_1,\ldots,i_N}{}' = \frac{1}{N!}\left[\sum_{i_1,\ldots,i_N} - \frac{N(N-1)}{2}\sum_{i_1=i_2,i_3,\ldots,i_N} + \ldots\right]. \tag{68}$$

Esto significa que

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{N!}\left[Z_1(\beta)^N - \frac{N(N-1)}{2}Z_1(2\beta)Z_1(\beta)^{N-2} + \ldots\right]. \tag{69}$$

Escritas en una sola ecuación, las funciones de partición para bosones y fermiones son

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{N!}\left[Z_1(\beta)^N \pm \frac{N(N-1)}{2} Z_1(2\beta) Z_1(\beta)^{N-2} + \ldots\right], \tag{70}$$

donde el signo positivo es para los bosones y el negativo para los fermiones. El primer término corresponde a la prescripción de Boltzmann: la función de partición calculada clásicamente debe dividirse por N!. Durante la primera parte del curso, el factor $\frac{1}{N!}$ no tuvo más justificación que forzar la extensividad de la entropía del gas ideal. Ahora mostraremos cómo se obtiene el límite clásico y la primera corrección cuántica para partículas en una caja. Entonces habremos dado una justificación rigurosa de la prescripción de Boltzmann. Lo sorprendente será comprobar que el factor de conteo correcto de Boltzmann es, tomado al pie de la letra, completamente incorrecto.

Partículas en una caja y expansión en potencias de V

Lo que vimos hasta aquí es que si hay N partículas, la suma correcta sobre estados puede escribirse como

$$\sum_{i_1,i_2,\ldots,i_N}{}' = \alpha_1 \sum_{i_1,i_2,\ldots,i_N} + \alpha_2 \sum_{i_1=i_2,i_3,\ldots,i_N} + \ldots + \alpha_{p(N)} \sum_{i_1=i_2=\ldots=i_N} . \tag{71}$$

Más adelante daremos la forma general de los coeficientes α_i. En la sección anterior calculamos α_1 y α_2 para bosones y fermiones y encontramos que sólo difieren en un signo. Cada sumatoria en la Ec. (71) está caracterizada según cómo se agrupan los N índices de las partículas: cuántos índices aparecen sumados sin restricciones, cuántos índices aparecen igualados de a pares, cuántas ternas, etc. Si escribimos explícitamente el factor de Boltzmann y factorizamos las sumas,

$$Z_N(\beta) = \alpha_1 Z_1(\beta)^N + \alpha_2 Z_1(2\beta) Z_1(\beta)^{N-2} + \ldots + \alpha_{p(N)} Z_1(N\beta). \tag{72}$$

Si en una de las sumatorias que aparecen en la Ec. (71) hay n_1 índices sueltos, n_2 pares de índices iguales, n_3 ternas, etc., la contribución a la función de partición será proporcional a

$$Z_1(\beta)^{n_1} Z_1(2\beta)^{n_2} Z_1(3\beta)^{n_3} \ldots Z_1(N\beta)^{n_N}. \tag{73}$$

El conjunto de números n_i debe ser tal que

$$n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \ldots + Nn_N = N. \tag{74}$$

Los casos extremos se obtienen cuando todos los índices están sueltos, $n_1 = N$, y cuando todos los índices son iguales, $n_N = 1$. Por ejemplo, para cuatro partículas, la función de partición es una combinación de los siguientes términos:

$$Z_1(\beta)^4, \quad Z_1(\beta)^2 Z_1(2\beta), \quad Z_1(2\beta)^2, \quad Z_1(\beta) Z_1(3\beta), \quad Z_1(4\beta). \tag{75}$$

El problema ahora es más específico. Las N partículas están en una caja de volumen V y se pide encontrar los primeros términos de la función de partición desarrollada en potencias

de V^{-1}. Lo que hay que notar es que la suma (72) empieza con una función $Z_1^N(\beta)$ y termina con $Z_1(N\beta)$. Puesto que λ es proporcional a $\beta^{1/2}$, y $Z_1(\beta) = V/\lambda(\beta)^3$, resulta

$$Z_1(n\beta) = \frac{V}{n^{3/2}\lambda^3}. \tag{76}$$

Si escribimos λ sin especificar el argumento, debe entenderse que es $\lambda(\beta)$. Lo que es fundamental en la ecuación anterior es que $Z_1(n\beta)$ resulta proporcional a V, independientemente del valor de n. Entonces, el primer término en la Ec. (72) es proporcional a V^N y el último, a V. Los términos intermedios barren todas las potencias de V entre $N-1$ y 2. Explícitamente, de acuerdo al resultado (70), para partículas en una caja,

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{N!}\left[\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \pm \frac{N(N-1)}{2^{5/2}}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^{N-1} + \dots\right]. \tag{77}$$

En lo que sigue supondremos que $N \gg 1$, de modo que pueda escribirse $N(N-1) \simeq N^2$.

Catástrofe y salvación por el logaritmo

Resumiendo, si $N \gg 1$, el desarrollo de la función de partición canónica para N partículas idénticas no interactuantes en una caja de volumen V es

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \left(1 \pm \frac{N^2}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3}{V} + \dots\right). \tag{78}$$

El primer término corresponde a la prescripción de Boltzmann: la función de partición se calcula integrando sobre el espacio de fase clásico y se divide el resultado por $N!$, en un intento de corregir haber contado como distintos estados que son indistinguibles. Si los estados que difieren en la permutación de las partículas deben contarse como un sólo estado, la división por $N!$ es adecuada sólo cuando las N partículas están en estados diferentes. Más generalmente, si hay N_i partículas en el estado i, deberíamos corregir la suma de esos estados con un factor

$$\frac{N_1!N_2!\dots}{N!}. \tag{79}$$

Sólo si $N_1 = N_2 = \dots = 1$, el factor de corrección es $\frac{1}{N!}$. Y esto sólo sería válido para bosones. Para fermiones, esos estados ni siquiera deberían contarse. Suele argumentarse que para bajas densidades y altas temperaturas, la probabilidad de que un mismo estado esté ocupado por más de una partícula es despreciable y que, por lo tanto, los estados relevantes de N partículas siempre corresponden a partículas en diferentes estados. Luego –según este argumento– el factor $\frac{1}{N!}$ corrige de manera adecuada el conteo de estados, porque la única clase de estados que importa es la que clásicamente tiene multiplicidad $N!$.

Este argumento parece razonable y permitiría interpretar el factor que multiplica a la función de partición de Boltzmann en la Ec. (78),

$$\nu_\pm = \left(1 \pm \frac{N^2}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3}{V} + \dots\right), \tag{80}$$

como la primera corrección al factor $\frac{1}{N!}$, necesaria para obtener el verdadero conteo de los estados. El problema de la guía propone ver cuánto vale esta supuesta corrección para 1 mol de oxígeno a temperatura ambiente y presión atmosférica, considerado como un gas ideal monoatómico. Hay que estimar entonces el valor de $N^2\lambda^3/V$. Conviene escribir esto como $N \times \lambda^3/(V/N)$, porque sabemos que en el régimen clásico $\lambda^3 \ll V/N$. Por un lado,

$$V = \frac{NkT}{P} \approx \frac{6{,}022 \times 10^{23} \quad 1{,}38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J/K} \quad 300\ \mathrm{K}}{1{,}013 \times 10^{5}\ \mathrm{J\ m^{-3}}} \approx 0{,}024\ \mathrm{m}^3. \tag{81}$$

Este valor debe resultarles familiar. Por otro lado,

$$\begin{aligned}\lambda^3 = \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}\right)^3 &\approx \left[\frac{6{,}626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}}{\sqrt{2\pi \ \ (32 \times 1{,}66 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}) \quad 1{,}38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J/K} \quad 300\ \mathrm{K}}}\right]^3 \\ &\approx 5{,}7 \times 10^{-33}\ \mathrm{m}^3.\end{aligned} \tag{82}$$

Luego,

$$\frac{\lambda^3}{V/N} \approx 1{,}4 \times 10^{-7}. \tag{83}$$

Tal como preveíamos, es un número pequeño. Pero

$$N \times \frac{\lambda^3}{V/N} \sim 10^{17}. \tag{84}$$

Lo que esperábamos fuera un desarrollo en potencias de un parámetro pequeño, empieza como

$$\nu_\pm = \left(1 \pm 10^{17} + \ldots\right). \tag{85}$$

En seguida uno sospecha que hay algún error en las cuentas, las hace otra vez y le dan lo mismo. Hay que enfrentar el resultado. Para que la aproximación fuera válida hasta orden V^{-1}, deberíamos haber obtenido un número mucho menor que uno. Si tomamos el resultado anterior literalmente, el factor $\frac{1}{N!}$ erra la cuenta de los estados en un factor del orden de 10^{17}. Pero ni siquiera esto es seguro: no sabemos si lo que sigue en el desarrollo no hace las cosas aún peores, o si los signos se alternan de tal manera que el resultado sea algo en el extremo de los números mucho menores que uno. Y no se trata de un factor aditivo de 10^{17}, sino de un factor multiplicativo. No es lo mismo decir que la masa de la Tierra es $6 \times 10^{24} \pm 10^{17}$ kg, un error insignificante, que decir que puede estar entre 10^7 y 10^{41} kg. Pero tampoco es que la Ec. (78) esté mal. Ése es el desarrollo correcto en potencias de V^{-1}. Lo que ocurre es que aún para situaciones que uno pensaría clásicas, los términos mostrados en la Ec. (78) son insuficientes.

Un ejemplo análogo es pretender aproximar $e^{\pm 1000}$ por los dos primeros términos de la serie de Taylor de e^x,

$$e^{\pm 1000} = 1 \pm 1000 + \ldots \tag{86}$$

No hay nada mal con esta expresión, pero los dos primeros términos no aproximan adecuada-

mente lo que se quiere calcular. Este ejemplo también muestra que no es posible anticipar si $\nu_\pm$ va a ser muy grande o muy pequeño, así como e^{1000} es enorme y e^{-1000} es muy pequeño, por más que los dos desarrollos empiecen desde 1 ± 1000. Aunque el desarrollo de $\nu_\pm$ empiece como 1 ± 10^{17}, el resultado final puede ser cualquier cosa.

La Ec. (80) muestra los primeros términos del desarrollo de cierta función, a la que podemos llamar con el mismo símbolo $\nu_\pm$. Hasta donde sabemos,

$$\nu_\pm\left(N, \frac{\lambda^3}{v}\right) = 1 \pm \frac{N}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v} + \dots, \tag{87}$$

donde $v = V/N$. En el régimen clásico, λ^3 es mucho menor que el volumen por partícula, pero el número de partículas es tan grande que el producto $N \times (\lambda^3/v)$ puede ser un número mucho mayor que uno, tal como comprobamos para el mol de oxígeno. La función $\nu_\pm$ no deja de ser un polinomio finito en potencias de V^{-1}, pero es un polinomio con $N-1$ términos. Si $N = 10^{23}$, no hay ninguna certeza de que los términos que siguen en el desarrollo no vayan a sumar algo mucho más grande que 10^{17}, o algo que se aproxime a cero en el caso de los fermiones, puesto que hay términos con ambos signos.

La clave para resolver el asunto es que la cantidad que importa no es Z_N, sino su logaritmo. Al tomar logaritmo, los factores multiplicativos se transforman en cantidades aditivas,

$$\log Z_N = \log \frac{Z_1^N}{N!} + \log \nu_\pm\left(N, \frac{\lambda^3}{v}\right). \tag{88}$$

El desarrollo de la función $\log \nu_\pm$ en potencias de V^{-1} se obtiene directamente del desarrollo de $\nu_\pm$, mediante la serie de Taylor de la función $\log(1+x)$,

$$\log(1+x) = x + \mathcal{O}\left(x^2\right). \tag{89}$$

Luego,

$$\log Z_N = \log \frac{Z_1^N}{N!} \pm \frac{N}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v} + \dots \tag{90}$$

Usando la aproximación de Stirling y la expresión para Z_1, resulta

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \log Z_N &= \left(1 + \log \frac{Z_1}{N}\right) \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v} + \dots \\ &= \left(1 + \log \frac{v}{\lambda^3}\right) \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v} + \dots \end{aligned} \tag{91}$$

El primer término corresponde al resultado de la estadística de Boltzmann. Para el mol de oxígeno en las mismas condiciones que antes,

$$\left(1 + \log \frac{v}{\lambda^3}\right) \approx 16, \tag{92}$$

mientras que la primera corrección en potencias de V^{-1} es

$$\frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v} \sim 10^{-7}. \tag{93}$$

Lo que parecía desastroso para la función de partición es algo insignificante para su logaritmo. La expresión (91) no sólo es el desarrollo correcto en potencias de V^{-1}, sino que además es una buena aproximación cuando $\lambda^3/v \ll 1$.

Hay que aceptar que el conteo correcto de Boltzmann es muy incorrecto. O, mejor dicho, es correcto, pero de una forma bastante sutil. Esto no es muy distinto de lo que pasaba cuando en las primeras guías argumentábamos a favor del método del término máximo para calcular el logaritmo de la función de partición. Si queremos calcular un número que es del orden de $e^{10^{23}}$ y tenemos una incerteza en un factor multiplicativo de $10^{\pm 23}$, no puede decirse que el error relativo sea pequeño. Pero si lo que estamos calculando son los logaritmos de estas cantidades, entonces tendremos un número del orden de 10^{23} con un error aditivo de $\pm 23 \log 10$, lo que es completamente despreciable. Estas cosas son más evidentes si escribimos

$$10^{\pm 23} e^{10^{23}} = e^{10^{23} \pm 23 \log 10}. \tag{94}$$

Si miramos la exponencial, está todo mal. Si miramos el exponente, no hay ningún problema. Tal vez sirva este otro ejemplo: $1000!$ es $1000 \times 999!$. Decir que $1000! \approx 999!$ es aventurado. Ahora bien, $\log 1000! = \log 1000 + \log 999!$. Luego, no se comete una gran insensatez si se dice que $\log 1000! \approx \log 999!$. De hecho, el error relativo es de alrededor del 0,1%.

Es posible escribir formas aproximadas de la función $\nu_\pm(N, \lambda^3/v)$. Por ejemplo,[1]

$$\begin{aligned} \nu_\pm^{(1)}\left(N, \frac{\lambda}{v}\right) &\simeq \exp\left(\pm \frac{N}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}\right), \\ \nu_\pm^{(2)}\left(N, \frac{\lambda}{v}\right) &\simeq \left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}\right)^N. \end{aligned} \tag{95}$$

Es fácil ver que los primeros términos de sus desarrollos de Taylor reproducen lo que habíamos escrito en la Ec. (87). La segunda forma es especialmente adecuada para ver por qué las cosas fallan para la función de partición pero dan los resultados correctos para su logaritmo. Si bien lo que está dentro del paréntesis es uno más un número pequeño (para las condiciones habituales de un gas en el régimen que uno diría clásico), al escribir los primeros términos del binomio, aparece el producto $N\lambda^3/v$,

$$\left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}\right)^N = 1 \pm \frac{N}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v} + \ldots, \tag{96}$$

y, aunque λ^3/v sea un número pequeño, N puede ser tan grande como para dar vuelta el resultado. Pero si se toma el logaritmo y se divide por N, se consigue aislar el término entre paréntesis y el resultado tiene la forma de un uno más una pequeña corrección. La estrategia detrás de este resultado es que muchas veces en lugar de hacer el desarrollo de Taylor de una función $f(x)$, conviene quedarse un paso atrás, escribir $f(x) = e^{\log f(x)}$ y desarrollar $\log f(x)$. El paso siguiente sería desarrollar la exponencial, pero ése es el paso que generalmente falla y al

[1] R. Baierlein, "The fraction of all different combinations: Justifying the semiclassical partition function", Am. J. of Phys. **65**, 314 (1997); A. G. McLellan, "The Classical Limit of the Partition Function in Statistical Mechanics", Am. J. of Phys. **40**, 704 (1972).

que hay que mirar con más cuidado. En el caso que nos interesa es

$$\left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}\right)^N = \exp\left[N \log\left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}\right)\right]. \tag{97}$$

La aproximación que está justificada es la del logaritmo,

$$\log\left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}\right) \simeq \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}. \tag{98}$$

Pero ya no es cierto que podamos aproximar la exponencial,

$$\exp\left(\pm \frac{N}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}\right), \tag{99}$$

porque el exponente es del orden de 10^{17}.

Volviendo a la Ec. (96), hay que notar que ni siquiera el primer término del binomio es el dominante. Escribiendo

$$\left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}\right)^N = \sum_{n=0}^{N} (\pm 1)^n \binom{N}{n} \left(\frac{\lambda^3}{2^{5/2} v}\right)^n, \tag{100}$$

y buscando el n que maximiza el término general de la suma, se obtiene

$$n_{\max} \approx \frac{N}{1 + \dfrac{2^{5/2} v}{\lambda^3}}. \tag{101}$$

Para un mol de oxígeno en condiciones normales, esto da $n_{\max} \sim 10^{16}$ y

$$\left[\binom{N}{n} \left(\frac{\lambda^3}{2^{5/2} v}\right)^n\right]_{n=n_{\max}} \sim e^{10^{16}}. \tag{102}$$

De manera que el 1 ± 10^{17} que obtuvimos más arriba no era nada respecto de lo que venía después. En verdad, reemplazar toda la suma (100) por su mayor término reproduce la primera de las formas dadas en la Ec. (95) para los bosones. Para fermiones esto no sirve, porque los signos se alternan. En uno u otro caso, la primera de las formas (95) se obtiene a partir de la segunda escribiendo, tal como hicimos antes,

$$\left(1 \pm \frac{\lambda^3}{2^{5/2} v}\right)^N = \exp\left[N \log\left(1 \pm \frac{\lambda^3}{2^{5/2} v}\right)\right] \simeq \exp\left(\pm N \frac{\lambda^3}{2^{5/2} v}\right). \tag{103}$$

Ahora que tenemos una estimación más precisa de $v_\pm$, podemos ver que para el problema del mol de oxígeno a temperatura y presión normales, el factor que multiplica a la función de partición clásica es del orden de $10^{10^{16}}$. Si las moléculas de oxígeno fueran fermiones, el factor sería $10^{-10^{16}}$. ¿Cómo pueden factores tan enormes o tan pequeños ser irrelevantes en el régimen clásico? Para eso estimemos el valor de la función de partición clásica:

$$\frac{Z_1^N}{N!} \simeq \left(\frac{ev}{\lambda^3}\right)^N \sim \left(10^7\right)^{10^{23}} \sim 10^{10^{24}}. \tag{104}$$

El factor que corrige a la aproximación clásica es un número en extremo grande o en extremo pequeño,

$$Z_N \sim 10^{10^{24}} \times 10^{\pm 10^{16}}. \tag{105}$$

Si el objeto fundamental fuera la función de partición, es evidente que el segundo factor no puede despreciarse frente el primero. Pero como lo que importa es el logaritmo de Z_N, la comparación final es entre los términos de una suma,

$$\log Z_N \sim 10^{24} \pm 10^{16} = 10^{24}\left(1 \pm 10^{-8}\right). \tag{106}$$

Así, la corrección al logaritmo de la función de partición clásica termina siendo varios órdenes de magnitud más pequeña que el propio logaritmo de la función de partición.

Clásico, cuántico o todo lo contrario

En cuanto al criterio para despreciar los efectos cuánticos. Lo que debe ser pequeño es el parámetro λ^3/v, que es el valor clásico de la fugacidad. Podría creese, de manera ingenua, que, puesto que $z = e^{\beta\mu}$, entonces $\beta\mu$ debe ser un número negativo muy grande en valor absoluto. Si eso ocurre, la fugacidad será un número muy pequeño, pero no es una condición necesaria. La exponencial amplifica cualquier desigualdad. Por ejemplo, si ponemos como cota un valor de z igual a 10^{-3}, es suficiente que $\beta\mu < -7$. Para que $z \sim 10^{-7}$, como en el caso del mol de oxígeno, $\beta\mu \sim -16$. Las correcciones cuánticas son exponencialmente pequeñas respecto al parámetro $\beta\mu$. La fugacidad es un mejor indicador del orden de magnitud de las correcciones.

La función de partición exacta

En las secciones anteriores, vimos que la estructura general de la función de partición es

$$Z_N(\beta) = \alpha_1 Z_1(\beta)^N + \alpha_2 Z_1(2\beta) Z_1(\beta)^{N-2} + \alpha_3 Z_1(2\beta)^2 Z_1(\beta)^{N-4} + \ldots + \alpha_{p(N)} Z_1(N\beta). \tag{107}$$

Si las partículas están una caja y la sumas se aproximan por integrales, el resultado es un polinomio de grado N en V. No estamos hablando de funciones trascendentales, sino de un polinomio. La parte complicada es obtener una expresión general para los coeficientes α_i. Más allá de α_1 y α_2, no es difícil calcular algunos otros coeficientes, pero no es tan fácil conjeturar cuál es la fórmula general. La combinatoria es intrincada.

Existen varias maneras explícitas de escribir por extenso la función de partición canónica en el caso general.[2] La expresión (107) es una de ellas. Puede demostrarse que[3]

$$Z_N(\beta) = \sum_{\text{particiones de N}} \frac{(\pm 1)^{N+k_1+k_2+\ldots+k_N}}{1^{k_1} k_1!\, 2^{k_2} k_2!\, \ldots\, N^{k_N} k_N!}\, Z_1(1\beta)^{k_1}\, Z_1(2\beta)^{k_2} \ldots Z_1(N\beta)^{k_N}. \tag{108}$$

[2] D. I. Ford, "A Note on the Partition Function for Systems of Independent Particles", Am. J. of Phys. **39**, 215 (1971).
[3] W. J. Mullin, "The loop-gas approach to Bose-Einstein condensation for trapped particles", Am. J. of Phys. **68**, 120 (2000); R. P. Feynman, *Statistical Mechanics* (Benjamin, Reading, MA, 1972), §2.8.

El signo más es para bosones y el menos, para fermiones. La suma sobre las particiones de N es la suma sobre las $N-$uplas de enteros $(k_1, \ldots, k_N)$ tales que

$$1k_1 + 2k_2 + \ldots + Nk_N = N. \tag{109}$$

Es decir, sobre las formas de descomponer N en suma de enteros. Por ejemplo, para $N = 4$,

$$\begin{aligned}
4 \;&= 1+1+1+1, && k_1 = 4,\ k_2 = k_3 = k_4 = 0;\\
&= 1+1+2, && k_1 = 2,\ k_2 = 1,\ k_3 = k_4 = 0;\\
&= 2+2, && k_1 = 0,\ k_2 = 2,\ k_3 = k_4 = 0;\\
&= 1+3, && k_1 = 1,\ k_2 = 0, k_3 = 1,\ k_4 = 0;\\
&= 4. && k_1 = 0,\ k_2 = 0,\ k_3 = 0,\ k_4 = 1.
\end{aligned} \tag{110}$$

Esto no es otra cosa que las maneras de agrupar los N índices en subgrupos de índices iguales entre sí. Por ejemplo, para $N = 4$, esquemáticamente sería esto

$$\begin{array}{llll}
\bullet & \bullet & \bullet & \bullet\\
\bullet & \bullet & \bullet\bullet & \\
\bullet\bullet & \bullet\bullet & & \\
\bullet & \bullet\bullet\bullet & & \\
\bullet\bullet\bullet\bullet & & &
\end{array} \tag{111}$$

Para partículas en una caja, la expresión (108) hace evidentes las potencias de V. Cada factor Z_1 aporta un factor V. La partición de N que da el mayor número de factores Z_1 corresponde a $k_1 = N$. Este término es, tanto para bosones como para fermiones, la función de partición clásica:

$$\frac{Z_1^N(\beta)}{N!}. \tag{112}$$

Cada vez que se agregan nuevos índices dentro de un grupo, el número de términos de la partición disminuye y, por lo tanto, disminuyen las potencias de V. De ahí que el término que tiene más potencias de V es también el que corresponde a la partición con el mayor número de subgrupos. El término que sigue en potencias de V es el que agrupa los índices en $N-2$ índices sueltos más un par de índices iguales, $k_1 = N-2$, $k_2 = 1$. A partir de Ec. (108), resulta que este término es

$$\pm\ \frac{Z_1(\beta)^{N-2}\ Z_1(2\beta)}{2(N-2)!} = \pm\frac{1}{N!}\frac{N(N-1)}{2}\ Z_1(\beta)^{N-2} Z_1(2\beta), \tag{113}$$

que es lo que habíamos escrito en la Ec. (70).

Una de las maneras más prácticas de escribir la función de partición, y que está más cerca de la mecánica cuántica, es mediante estados simetrizados y antisimetrizados:

$$Z_N(\beta) = \sum_{n_1,\ldots,n_N} \left\langle n_1,\ldots,n_N \middle| \frac{e^{-\beta E}}{N!} \sum_P \delta_P \, P \middle| n_1,\ldots,n_N \right\rangle. \tag{114}$$

Las N sumas sobre los estados de una partícula son irrestrictas. La suma sobre P indica suma sobre todas las permutaciones de los N símbolos $n_1,\ldots,n_N$. Las permutaciones, indicadas por la operación $P\,|\ldots\rangle$, se realizan previamente a la asignación de los valores de esos N símbolos. Si se trata de bosones, $\delta_P = 1$. Para fermiones, $\delta_P = \pm 1$, dependiendo de si la permutación es par o impar. El vector

$$\frac{1}{N!} \sum_P \delta_P \, P|\, n_1, n_2, \ldots, n_N\rangle \tag{115}$$

corresponde así, en el primer caso, a la simetrización y, en el segundo, a la antisimetrización del vector $|\, n_1,\ldots,n_N\rangle$. Por otro lado, se define el siguiente producto escalar

$$\langle n_1,\ldots,n_N \mid n'_1,\ldots,n'_N\rangle = \delta_{n_1,n'_1} \ \ldots \ \delta_{n_N,n'_N}. \tag{116}$$

La simetrización o antisimetrización permite llevar correctamente la cuenta de los estados. Con un poco de combinatoria, a partir de la expresión (114) es posible obtener el desarrollo (108).

A manera de ejemplo, para el problema de tres partículas, tendríamos

$$\begin{aligned} \sum_P \delta_P \, P\,|n_1,n_2,n_3\rangle = |n_1,n_2,n_3\rangle + |n_3,n_1,n_2\rangle + |n_2,n_3,n_1\rangle \\ \pm \left(|n_1,n_3,n_2\rangle + |n_2,n_1,n_3\rangle + |n_3,n_2,n_1\rangle\right). \end{aligned} \tag{117}$$

Al hacer los productos escalares de $\langle n_1,n_2,n_3|$ con cada una de las permutaciones, se generan deltas de Kronecker que eliminan las sumas sobre algunos de los índices. Deberían comprobar que se obtienen los resultados (38) y (46).

La presión

A modo de epílogo, calculemos la presión de un gas a partir de la expresión para $\log Z_N$, conservando sólo la primera corrección cuántica, Ec. (90),

$$\log Z_N \simeq \log\left[\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N\right] \pm \frac{N^2}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3}{V}. \tag{118}$$

La presión se calcula como

$$P(T,V,N) = kT\,\frac{\partial \log Z_N}{\partial V} \simeq \frac{NkT}{V} \mp \frac{N^2}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3}{V^2} = \frac{NkT}{V}\left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3}{v}\right). \tag{119}$$

El signo superior es para bosones y el inferior para fermiones. La presión de los fermiones es mayor que la del gas ideal clásico. Para los bosones, ocurre lo contrario.