

4. Gases ideales cuánticos



Contenido: Tema 04

4. Gases ideales cuánticos

4.1 Sistemas cuánticos ideales



Contenido: Tema 04

4. Gases ideales cuánticos

4.1 Sistemas cuánticos ideales



Sistemas cuánticos ideales

Fundamentos

Para sistemas cuánticos **ideales** y **no-interactuantes** el Hamiltoniano se puede describir como,

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i),$$

con lo cual se puede obtener la función de partición **canónica**,

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}), \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{k_1 \dots k_N} {}^{S,A} \langle k_1 \dots k_N | e^{-\beta \hat{H}} | k_1 \dots k_N \rangle^{S,A}, \end{aligned}$$

y dependiendo del tipo de **base** de expansión, es la estadística que se obtiene:

- **Maxwell-Boltzmann**: usando un **producto de estados**.¹
- **Bose-Einstein**: aplicando estados **simétricos**.
- **Fermi-Dirac**: utilizando estados **antisimétricos**.

¹el factor de Gibbs $1/N!$ se coloca expresamente.

Sistemas cuánticos ideales

Números de ocupación

Además, si se considera la **ocupación** de cada estado para cada partícula, es posible definir una nueva base de expansión,

$|k\rangle \leftarrow$ **estado** de una partícula $\forall k = 1, 2, \dots$

$\{n_1, n_2, \dots\} \leftarrow$ **números de ocupación** de cada estado,

siendo, **bosones**: $n_k = 0, 1 \dots N$, **fermiones**: $n_k = 0, 1$.

Por tanto, se puede caracterizar al **estado total** del sistema como,

$$|k_1 \dots k_N\rangle^{S,A} \equiv |n_1, n_2, \dots\rangle^{S,A},$$

con lo cual es posible describir en la base de números de ocupación al sistema,

$$\hat{H} |n_1, n_2, \dots\rangle^{S,A} = E |n_1, n_2, \dots\rangle^{S,A} \quad \forall \quad E = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k,$$

$$\hat{N} |n_1, n_2, \dots\rangle^{S,A} = N |n_1, n_2, \dots\rangle^{S,A} \quad \forall \quad N = \sum_{k=1}^{\infty} n_k.$$

Sistemas cuánticos ideales

Números de ocupación

Dado que el **número de ocupación** también es un observable, se puede definir el operador \hat{n}_k ,

$$\hat{n}_k |n_1, n_2 \dots n_k \dots\rangle^{S,A} = n_k |n_1, n_2 \dots n_k \dots\rangle^{S,A},$$

$$\text{siendo } n_k = \begin{cases} 0, 1, 2 \dots & \leftarrow \text{bosones,} \\ 0, 1 & \leftarrow \text{fermiones,} \end{cases}$$

donde estos estados obedecen las condiciones de ortonormalización:

$${}^{S,A} \langle n'_1, n'_2 \dots | n_1, n_2 \dots \rangle^{S,A} = \delta_{n'_1 n_1} \delta_{n'_2 n_2} \dots$$

por tanto, la **matriz de densidad** para el ensamble **canónico** será:

$$\begin{aligned} & {}^{S,A} \langle n'_1, n'_2 \dots | \hat{\rho} | n_1, n_2 \dots \rangle^{S,A} \\ &= \frac{1}{Z(T, V, N)} {}^{S,A} \langle n'_1, n'_2 \dots | e^{-\beta \hat{H}} | n_1, n_2 \dots \rangle^{S,A}, \\ &= \frac{1}{Z(T, V, N)} \exp \left[-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k \right] \delta_{n'_1 n_1} \delta_{n'_2 n_2} \dots, \end{aligned}$$

Sistemas cuánticos ideales

Números de ocupación

quedando la **función de partición** expresada como,

$$Z(T, V, N) = \sum'_{\{n_k\}} \exp \left[-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k \right],$$

donde se tienen las siguientes consideraciones:

- $\sum'_{\{n_k\}}$ significa que se debe cumplir con la restricción de que N es **fijo**: $\sum_{k=1}^{\infty} n_k = N$.
- La sumatoria corre sobre todos los **sets permitidos** $\{n_1, n_2, \dots\}$ de números de ocupación que cumplan con la condición anterior.

Para los elementos diagonales de la matriz de densidad, se tiene:

$$P_{\{n_k\}} = {}^{S,A} \langle n_1, n_2, \dots | \hat{\rho} | n_1, n_2, \dots \rangle^{S,A} = \frac{1}{Z(T, V, N)} \exp \left[-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k \right],$$

lo cual representa la **probabilidad** de encontrar el set $\{n_1, n_2, \dots\}$ en el sistema.

Sistemas cuánticos ideales

Números de ocupación

Para el caso del ensamble **macrocanónico** se tiene,

$$\begin{aligned} S, A \langle n'_1, n'_2 \dots | \hat{\rho} | n_1, n_2 \dots \rangle^{S, A} \\ = \frac{1}{\Theta(T, V, \mu)} S, A \langle n'_1, n'_2 \dots | e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} | n_1, n_2 \dots \rangle^{S, A}, \\ = \frac{1}{\Theta(T, V, \mu)} \exp \left[-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\epsilon_k - \mu) \right] \delta_{n'_1 n_1} \delta_{n'_2 n_2} \dots, \end{aligned}$$

con la **función de partición** expresada como,

$$\Theta(T, V, \mu) = \sum_{\{n_k\}} \exp \left[-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\epsilon_k - \mu) \right],$$

donde **no existe** la restricción en la suma de los números de ocupación, ya que N es variable. Finalmente, expresando la **probabilidad**,

$$\begin{aligned} P_{\{n_k\}} &= S, A \langle n_1, n_2 \dots | \hat{\rho} | n_1, n_2 \dots \rangle^{S, A}, \\ &= \frac{1}{\Theta(T, V, \mu)} \exp \left[-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\epsilon_k - \mu) \right]. \end{aligned}$$

Sistemas cuánticos ideales

Números de ocupación: estadística de Maxwell-Boltzmann

Para poder aplicar el formalismo de números de ocupación a la estadística de **Maxwell-Boltzmann** (MB), se debe tomar en cuenta lo siguiente:

- El set $\{n_1, n_2 \dots\}$ **no** determina de manera **unívoca** la función producto $|k_1 \dots k_N\rangle$, ya que los n_k **no** contienen información acerca de cual partícula ocupa cual estado.
- Sin embargo, todos los estados-producto compatibles con el set $\{n_1, n_2 \dots\}$ tienen la misma energía \therefore la misma **probabilidad**.

Por lo tanto, para contabilizar el número de estados, se considera:

- hay $N!$ maneras de cambiar la **numeración** de las partículas,
- si se tienen n_k part. en el estado $|k\rangle$, entonces habrá $n_k!$ permutaciones de part. en $|k\rangle$, que **no** arrojan un nuevo macroestado,

$$\therefore \text{ cada set } \{n_1, n_2 \dots\} \text{ tiene un peso} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots},$$

debido a la **indistinguibilidad** de las partículas.

Sistemas cuánticos ideales

Números de ocupación: estadística de Maxwell-Boltzmann

Utilizando la formulación anterior, con el factor de peso:

$$\begin{aligned} Z^{MB}(T, V, N) &= \frac{1}{N!} \sum'_{\{n_k\}} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \exp \left[-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k \right] \quad \forall \quad \sum_{k=1}^{\infty} n_k = N, \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{n_1 + n_2 + \dots = N} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \left(e^{-\beta \epsilon_1} \right)^{n_1} \left(e^{-\beta \epsilon_2} \right)^{n_2} \dots \\ &= \frac{1}{N!} \left[e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2} + \dots \right]^N = \frac{1}{N!} \left[\sum_{k=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_k} \right]^N \\ &= \frac{1}{N!} \left[Z^{MB}(T, V, 1) \right]^N, \end{aligned}$$

donde se ha utilizado el teorema multinomial,

$$(x_1 + x_2 + \dots)^m = \sum_{k_1 + k_2 + \dots = m} \binom{m}{k_1, k_2, \dots} x_1^{k_1} x_2^{k_2} \dots$$

Sistemas cuánticos ideales

Números de ocupación: descripción general

Para obtener una descripción general estadística para los tres esquemas (MB, BE, FD), se define el factor de peso en cada uno de ellos, para un set de números de ocupación:

$$g_{\{n_k\}}^{MB} = \frac{1}{n_1!n_2!\dots}, \quad g_{\{n_k\}}^{BE} = 1, \quad g_{\{n_k\}}^{FD} = \begin{cases} 1 & \text{si } n_k = 1 \text{ ó } 0, \\ 0 & \text{otro valor.} \end{cases}$$

Con lo cual se puede expresar la **función de partición** canónica y macrocanónica, de manera general:

$$Z(T, V, N) = \sum'_{\{n_k\}} g_{\{n_k\}} \exp \left[-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k \right] \quad \forall \quad \sum_{k=1}^{\infty} n_k = N,$$
$$\Theta(T, V, \mu) = \sum_{\{n_k\}} g_{\{n_k\}} \exp \left[-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\epsilon_k - \mu) \right],$$

Sistemas cuánticos ideales

Números de ocupación: descripción general

así como también se puede expresar la **probabilidad** de manera general para ambos ensambles,

$$P_{\{n_k\}}^{Can} = \frac{1}{Z} g_{\{n_k\}} \exp \left[-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k \right],$$
$$P_{\{n_k\}}^{Macro} = \frac{1}{\Theta} g_{\{n_k\}} \exp \left[-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\epsilon_k - \mu) \right].$$

Las expresiones para la función de partición se pueden simplificar, pero sólo para el ensamble **macrocanónico**, ya que no se tiene la restricción de $\sum_{k=1}^{\infty} n_k = N$ fijo, como en el ensamble **canónico**.

Analizando para la estadística de **Bose-Einstein**,

$$\Theta^{BE}(T, V, \mu) = \sum_{\{n_k\}} \exp \left[-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\epsilon_k - \mu) \right] \quad \forall \quad g_{\{n_k\}} = 1,$$
$$= \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^{\infty} \{ \exp [-\beta(\epsilon_1 - \mu)] \}^{n_1} \{ \exp [-\beta(\epsilon_2 - \mu)] \}^{n_2} \dots$$

Sistemas cuánticos ideales

Estadística cuántica

lo cual se reduce a lo siguiente,

$$\begin{aligned}\Theta^{BE}(T, V, \mu) &= \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^{\infty} \{\exp[-\beta(\epsilon_1 - \mu)]\}^{n_1} \{\exp[-\beta(\epsilon_2 - \mu)]\}^{n_2} \dots, \\ &= \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{n_k=0}^{\infty} \{\exp[-\beta(\epsilon_k - \mu)]\}^{n_k}, \\ &= \prod_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1 - \exp[-\beta(\epsilon_k - \mu)]} = \prod_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1 - \zeta e^{-\beta\epsilon_k}} \quad \forall \quad \zeta = e^{\beta\mu}.\end{aligned}$$

Para el caso de la estadística de **Fermi-Dirac**,

$$\begin{aligned}\Theta^{FD}(T, V, \mu) &= \sum_{\{n_k\}} \exp \left[-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\epsilon_k - \mu) \right] \quad \forall \quad g_{\{n_k\}} = 1, \\ &= \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^1 \{\exp[-\beta(\epsilon_1 - \mu)]\}^{n_1} \{\exp[-\beta(\epsilon_2 - \mu)]\}^{n_2} \dots,\end{aligned}$$

Sistemas cuánticos ideales

Estadística cuántica

lo cual se puede reducir aún más:

$$\begin{aligned}\Theta^{FD}(T, V, \mu) &= \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^1 \{\exp[-\beta(\epsilon_1 - \mu)]\}^{n_1} \{\exp[-\beta(\epsilon_2 - \mu)]\}^{n_2} \dots \\ &= \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{n_k=0}^1 \{\exp[-\beta(\epsilon_k - \mu)]\}^{n_k} \\ &= \prod_{k=1}^{\infty} \{1 + \exp[-\beta(\epsilon_k - \mu)]\} = \prod_{k=1}^{\infty} \{1 + \zeta e^{-\beta\epsilon_k}\}.\end{aligned}$$

Finalmente para la estadística de **Maxwell-Boltzmann**,

$$\begin{aligned}\Theta^{MB} &= \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^{\infty} \frac{1}{n_1! n_2! \dots} \{\exp[-\beta(\epsilon_1 - \mu)]\}^{n_1} \{\exp[-\beta(\epsilon_2 - \mu)]\}^{n_2} \dots \\ &= \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{n_k=0}^{\infty} \frac{1}{n_k!} \{\exp[-\beta(\epsilon_k - \mu)]\}^{n_k} = \prod_{k=1}^{\infty} \exp[\zeta e^{-\beta\epsilon_k}].\end{aligned}$$

Sistemas cuánticos ideales

Estadística cuántica: gran potencial

Con la **función de partición** en la formulación cuántica, es posible obtener la descripción termodinámica mediante el **gran potencial**,

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Theta(T, V, \mu) = E - TS - \mu N = -pV,$$

por lo que se tiene para cada diferente estadística:

$$\Phi^{MB} = -k_B T \ln \left\{ \prod_{k=1}^{\infty} \exp [\zeta e^{-\beta \epsilon_k}] \right\} = -k_B T \sum_{k=1}^{\infty} \zeta e^{-\beta \epsilon_k},$$

$$\Phi^{BE} = -k_B T \ln \left\{ \prod_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1 - \exp [\zeta e^{-\beta \epsilon_k}]} \right\} = k_B T \sum_{k=1}^{\infty} \ln \left\{ 1 - \zeta e^{-\beta \epsilon_k} \right\},$$

$$\Phi^{FD} = -k_B T \ln \left\{ \prod_{k=1}^{\infty} [1 + \zeta e^{-\beta \epsilon_k}] \right\} = -k_B T \sum_{k=1}^{\infty} \ln \left\{ 1 + \zeta e^{-\beta \epsilon_k} \right\},$$

donde la **fugacidad** viene dada como $\zeta = e^{\beta \mu}$.

Sistemas cuánticos ideales

Estadística cuántica: gran potencial

Las tres expresiones anteriores se pueden condensar en una sola:

$$\ln \Theta(T, V, \mu) = \frac{pV}{k_B T} = \frac{1}{a} \sum_{k=1}^{\infty} \ln \left[1 + a \zeta e^{-\beta \epsilon_k} \right],$$

$$\text{donde: } a = \begin{cases} +1 & \rightarrow \text{Fermi-Dirac (FD),} \\ 0 & \rightarrow \text{Maxwell-Boltzmann (MB),} \\ -1 & \rightarrow \text{Bose-Einstein (BE).} \end{cases}$$

Definiendo la exp. general para el **valor esperado** en el macrocanónico,

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{O}) = \frac{\text{Tr} \left[\exp \{ -\beta (\hat{H} - \mu \hat{N}) \} \hat{O} \right]}{\text{Tr} \left[\exp \{ -\beta (\hat{H} - \mu \hat{N}) \} \right]}, \\ &= \frac{1}{\Theta} \sum_{\{n_k\}} g\{n_k\}^{S,A} \langle n_1, n_2 \dots | \exp \{ -\beta (\hat{H} - \mu \hat{N}) \} \hat{O} | n_1, n_2 \dots \rangle^{S,A} \\ &= \frac{1}{\Theta} \sum_{\{n_k\}} g\{n_k\} \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\epsilon_k - \mu) \right\} O(n_1, n_2 \dots). \end{aligned}$$

Sistemas cuánticos ideales

Valores esperados

Calculando el **valor esperado** del **número de partículas**,

$$\begin{aligned}\langle \hat{N} \rangle &= \frac{1}{\Theta} \sum_{\{n_k\}} g\{n_k\} \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\epsilon_k - \mu) \right\} N(n_1, n_2 \dots), \\ &= \frac{1}{\Theta} \sum_{\{n_k\}} g\{n_k\} \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\epsilon_k - \mu) \right\} \sum_{k=1}^{\infty} n_k, \\ &= \frac{1}{\Theta} \left[\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{\{n_k\}} g\{n_k\} \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\epsilon_k - \mu) \right\} \right]_{T,V}, \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Theta \Big|_{T,V} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\zeta^{-1} e^{\beta \epsilon_k} + a} \quad \forall \quad \zeta = e^{\beta \mu},\end{aligned}$$

en donde se ha utilizado la expresión general para el gran potencial,

$$-\frac{\Phi}{k_B T} = \ln \Theta = \frac{1}{a} \sum_{k=1}^{\infty} \ln \left[1 + a e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \right].$$

Sistemas cuánticos ideales

Valores esperados

Para el caso del **Hamiltoniano** se tiene:

$$\begin{aligned}\langle \hat{H} \rangle &= \frac{1}{\Theta} \sum_{\{n_k\}} g_{\{n_k\}} \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\epsilon_k - \mu) \right\} E(n_1, n_2 \dots), \\&= \frac{1}{\Theta} \sum_{\{n_k\}} g_{\{n_k\}} \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\epsilon_k - \mu) \right\} \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k, \\&= \frac{1}{\Theta} \sum_{\{n_k\}} g_{\{n_k\}} \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k \right\} \exp \left\{ \beta \mu \sum_{k=1}^{\infty} n_k \right\} \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k, \\&= \frac{1}{\Theta} \left[-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\{n_k\}} g_{\{n_k\}} \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k \right\} \zeta^N \right]_{\zeta, V} \quad \forall \quad \zeta = e^{\beta \mu}, \\&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Theta \Big|_{\zeta, V} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\epsilon_k}{\zeta^{-1} e^{\beta \epsilon_k} + a},\end{aligned}$$

en donde se ha considerado a la fugacidad ζ como constante en la derivación parcial.

Sistemas cuánticos ideales

Valor esperado del número de ocupación

Analizando los resultados para $\langle \hat{N} \rangle$ y $\langle \hat{H} \rangle$, se puede definir un **operador de número de ocupación** para el estado $|k\rangle$ de una partícula,

$$\hat{n}_k |n_1, n_2 \dots\rangle = n_k |n_1, n_2 \dots\rangle,$$

$$\forall \quad \langle \hat{N} \rangle = \left\langle \sum_{k=1}^{\infty} \hat{n}_k \right\rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \langle \hat{n}_k \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\zeta^{-1} e^{\beta \epsilon_k} + a},$$

$$\langle \hat{H} \rangle = \left\langle \sum_{k=1}^{\infty} \hat{n}_k \epsilon_k \right\rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \langle \hat{n}_k \rangle \epsilon_k = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\epsilon_k}{\zeta^{-1} e^{\beta \epsilon_k} + a},$$

$$\therefore \quad \langle \hat{n}_k \rangle = \frac{1}{\zeta^{-1} e^{\beta \epsilon_k} + a} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + a},$$

lo cual también se puede obtener de la exp. de valor esperado,

$$\langle \hat{n}_k \rangle = \frac{1}{\Theta} \sum_{\{n_k\}} g_{\{n_k\}} \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\epsilon_k - \mu) \right\} n_k = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_k} \ln \Theta \Big|_{\zeta, V, \epsilon_{i \neq k}}.$$

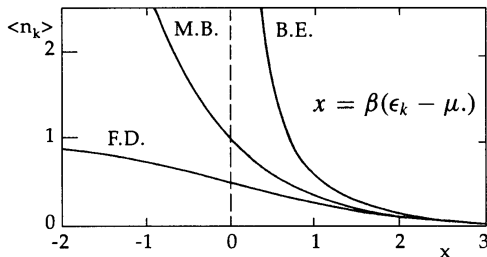
donde $\epsilon_{i \neq k}$ significa que todas las demás energías se mantienen **cte.**

Sistemas cuánticos ideales

Comportamiento del número de ocupación

Analizando el comportamiento del **número de ocupación** $\langle \hat{n}_k \rangle$ en las diferentes formulaciones:

$$\langle \hat{n}_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + a},$$
$$\forall \quad a = \begin{cases} +1 & \rightarrow \text{FD,} \\ 0 & \rightarrow \text{MB,} \\ -1 & \rightarrow \text{BE,} \end{cases}$$



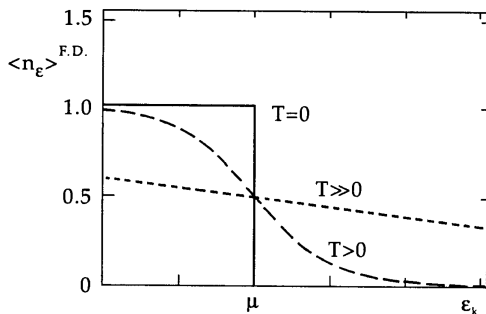
- $x \gg 1 \Rightarrow \langle \hat{n}_k \rangle \approx e^{-x}$, por tanto, los tres esquemas dan números de ocupación **idénticos**.
- **BE**: $x \rightarrow 0 \Rightarrow \langle \hat{n}_k \rangle \rightarrow \infty$, lo cual no tiene sentido **físico**, por lo que se requiere: $\mu < \min\{\epsilon_k\}$, donde μ se determina para un **número de partículas** dado:

$$N = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + a}.$$

Sistemas cuánticos ideales

Comportamiento del número de ocupación

Analizando ahora el comportamiento del caso **FD** para dif. temp. T ,



$$\langle \hat{n}_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1},$$

- $T = 0 \Rightarrow \beta \rightarrow \infty,$

$$\langle \hat{n}_k \rangle_{\epsilon_k > \mu} \rightarrow 0,$$

$$\langle \hat{n}_k \rangle_{\epsilon_k < \mu} \rightarrow 1,$$

ocurriendo la **discontinuidad** en $\mu = \epsilon_F$, que representa a la energía del **último** estado ocupado.

- $T > 0$,
más fermiones son excitados a **niveles mayores** en energía, modificando la distribución.