

## TEMA 4

Gas ideal cuántico  $\Rightarrow$  Partículas idénticas indistinguibles

### PRINCIPIO DE IDENTIDADE DAS PARTÍCULAS

Partículas idénticas  $\Rightarrow$  mismas características intrínsecas

Suponhamos duas partículas idénticas que se atopan en rexións onde as súas funcións de onda permanecen separadas  $\Rightarrow$  Podemos etiquetalas como 1 e 2.

Pero se as características do movemento as conducen a unha situación onde a probabilidade de presenza simultánea é non nula, perdemos a información sobre a identidade de cada unha.

Nun proceso de colisión, clásicamente, coñecendo as posicións e os momentos lineais antes da colisión, podemos seguirlle a pista ás partículas. Sen embargo, a incerteza cuántica difumina o concepto de traxectoria.

A través de que se fai entón o tratamento cuántico?

#### ° Principio de indistinguibilidade

Nun sistema de partículas idénticas, dous estados que difiren unicamente na permutación de dúas partículas son iguais.

Isto implica que todos os observables físicos permanecen invariantes baixo unha permutación.

Podemos enunciado para funcións de onda:

A función de onda ten unha simetría ben definida: completamente simétrica ou completamente antisimétrica.

$$\hookrightarrow |\Psi|^2 = \text{invariante} \Rightarrow \Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_n) = e^{i\alpha} \Psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_i, \dots, q_n)$$

#### ° Teorema spin-estadística

Partículas con spin enteiro  $\Rightarrow$  función de onda simétrica  $\Rightarrow$  BOSÓNS:  $e^{-i\alpha} = 1$

Partículas con spin semienteiro  $\Rightarrow$  función de onda antisimétrica  $\Rightarrow$  FERMÍÓNS:  $e^{-i\alpha} = -1$

## Principio de exclusión de Pauli

Num sistema de fermións non poden existir dúas ou máis partículas no mesmo estado cuántico.

Demonstración:

Supoñamos que os estados cuánticos  $\varphi_i$  e  $\varphi_k$  coinciden:

$$\Psi(\varphi_1, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_k, \dots, \varphi_n) = \Psi(\varphi_1, \dots, \varphi_k, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_n)$$

E se aplicamos o principio de indistinguibilidade:

$$\Psi(\varphi_1, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_k, \dots, \varphi_n) = -\Psi(\varphi_1, \dots, \varphi_k, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_n)$$

A única posibilidade é daquela  $\Psi = 0$ .

Os microestados de partículas idénticas descríbense especificando os números de ocupación ( $n_i$ ), é dicir, o número de partículas no nivel  $i$ -ésimo de enerxía.

$$\text{Microestado do sistema} \Leftrightarrow \{n_i\} \xrightarrow{\text{ppo. Pauli}} \begin{cases} \text{Bosóns: } n_i = 0, 1, 2, \dots \\ \text{Fermións: } n_i = 0, 1 \end{cases}$$

**EXEMPLO:** 2 partículas nun sistema de 3 niveis de enerxías 0,  $\epsilon$  e  $2\epsilon$ .

Temos 3 tipos de descripcións:

### CLÁSICA

E sist. 0  $\epsilon$   $2\epsilon$

0 AB - -

$2\epsilon$  - AB -

$4\epsilon$  - - AB

$\epsilon$  A B -

$\epsilon$  B A -

$2\epsilon$  A - B

$2\epsilon$  B - A

$3\epsilon$  - A B

$3\epsilon$  - B A

$$\Omega_n = 3^2 = 9 \Rightarrow S = k_B \ln(9)$$

PARTÍCULA

$2\epsilon$  \_\_\_\_\_

$\epsilon$  \_\_\_\_\_

0 \_\_\_\_\_

SISTEMA

$4\epsilon$  \_\_\_\_\_  $g = 1$

$3\epsilon$  \_\_\_\_\_  $g = 2$

$2\epsilon$  \_\_\_\_\_  $g = 3$

$\epsilon$  \_\_\_\_\_  $g = 2$

0 \_\_\_\_\_  $g = 1$

## BOSONS

$E_{\text{sist.}}$	0	$\epsilon$	$2\epsilon$
0	AA	-	-
$2\epsilon$	-	AA	-
$4\epsilon$	-	-	AA
$\epsilon$	A	A	-
$2\epsilon$	A	-	A
$3\epsilon$	-	A	A

$$\Gamma_N = 6$$

## FERMIONS

$E_{\text{sist.}}$	0	$\epsilon$	$2\epsilon$
$\epsilon$	A	A	-
$3\epsilon$	-	A	A
$2\epsilon$	A	-	A

$$\Gamma_N = 3$$

Os números de ocupación conteñen toda a información estatística do sistema:

- $E = \sum_i n_i \epsilon_i \Rightarrow$  Enerxía
- $N = \sum_i n_i \Rightarrow$  Número de partículas
- $\bar{A} = \sum_i \bar{n}_i A_i \Rightarrow$  Valores medios de observables.  
 $\bar{n}_i$ : número medio de ocupación do nivel  $i$ -ésimo

Un sistema de 3 niveis de 2 fermións:

$n_1$	$n_2$	$n_3$	Probabilidade
A	A	-	1/2
A	-	A	1/4
-	A	A	1/4

Por exemplo

$$\left. \begin{aligned} \bullet \bar{n}_1 &= \frac{1}{2} + \frac{1}{4} = \frac{3}{4} \\ \bullet \bar{n}_2 &= \frac{1}{2} + \frac{1}{4} = \frac{3}{4} \\ \bullet \bar{n}_3 &= \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{2}{4} \end{aligned} \right\} \sum_i \bar{n}_i = \frac{3}{4} + \frac{3}{4} + \frac{2}{4} = 2$$

## FUNCIÓN DE PARTICIÓN DUN GAS IDEAL CUÁNTICO: ANÁLISE GRAN-CANÓNICA

- Sistema global  $\Rightarrow (R, E_R, N_R)$
- Partículas individuais  $\Rightarrow (r, \epsilon_r, n_r)$

Na colectividade CANÓNICA (sistema pechado):

$$Z = \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta \sum_r n_r \epsilon_r}$$

Sen embargo, para un sistema pechado, os números de ocupación non poden ser totalmente arbitrarios, se non que ten que existir unha ligadura determinada pola constancia do número total de partículas. Debido a isto, a función de partición canónica será:

$$N = \sum_r n_r = \text{cte.} \Rightarrow Z = \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ N = \sum_r n_r}} e^{-\beta \sum_r n_r \epsilon_r}$$

Esta ligadura dificulta moito a suma, pero na colectividade gran-canónica non se presenta. Deste xeito, conxunto estadístico apropiado para traballar con sistemas de partículas idénticas será o dun sistema aberto:

$$\Xi = \sum_R e^{-\beta \sum_r n_r \epsilon_r + \beta \mu \sum_r n_r} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \sum_{N=\text{cte.}} e^{-\beta E_R}$$

$$\Xi = \sum_R e^{-\beta \sum_r n_r \epsilon_r + \beta \mu \sum_r n_r} = \sum_R \prod_r e^{-\beta (\epsilon_r - \mu) n_r} = \sum_{n_1, n_2, \dots} \prod_r e^{-\beta (\epsilon_r - \mu) n_r} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \prod_r e^{-\beta (\epsilon_r - \mu) n_r}$$

$$\Xi = \prod_r \sum_{n_r=0}^{n_{\text{máx}}} e^{-\beta (\epsilon_r - \mu) n_r} \equiv \Xi(T, V, \mu)$$

## OBTENCIÓN DAS ESTADÍSTICAS DE FERMI-DIRAC E BOSE-EINSTEIN MEDIANTE A COLECTIVIDADE MICROCANÓNICA (SISTEMA ILADO) → Non está nos apuntes de clase

Estado de equilibrio  $\Rightarrow S_S = 0$  (Maximizar a entropía ou o n° de configuracións) → Distribución máis probable.

Consideramos que temos  $M$  niveis de enerxía de partícula, cada un con unha enerxía  $\epsilon_i$  e unha degeneración  $g_i$  (cada nivel contén  $g_i$  estados). Ademais temos  $N$  partículas, de xeito que se cumpre que:

$$\begin{cases} N = \sum_i n_i = \text{cte.} \\ E = \sum_i n_i \epsilon_i = \text{cte.} \end{cases} \text{ Sistema ilado}$$

Daquela, de cantas formas podemos poñer  $N$  partículas en  $M$  niveis cuxas  $n_i$  específicos?



## • BOSÓNS



$$\Gamma = \prod_{i=1}^N \Gamma_i \rightarrow \text{De quantas formas pod. colocar } n_i \text{ partículas en } g_i \text{ caixas.}$$

No. caso dos bosóns, podemos permutar tanto as partículas como as divisións das caixas ( $g_i - 1$ ).

$$\Gamma_i = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \rightarrow \begin{array}{l} \text{nº total de caixas que pod. permutar} \\ \text{permutacións que non aportan nada} \end{array} \Rightarrow \text{Volume físico dentro de cada nivel.}$$

$\swarrow$  Permutar divisións entre si  
 $\searrow$  Permutar partículas entre si

$$\frac{S}{k_B T} = S = \ln(\Gamma) = \sum_i \ln(\Gamma_i) = \sum_i [\ln(n_i + g_i - 1)! - \ln(n_i!) - \ln((g_i - 1)!)]$$

Aprox. Stirling

$$S \approx \sum_i [(n_i + g_i) \ln(n_i + g_i) - n_i \ln(n_i) - g_i \ln(g_i)]$$

$n_i, g_i \gg 1$

Agora, para atopar a distribución de equilibrio:  $\delta S = 0$

$$\delta S = \sum_k \left( \frac{\partial S}{\partial n_k} \right) \delta n_k = 0 \quad \xrightarrow[\text{entre si}]{\text{Variacións independentes}} \left( \frac{\partial S}{\partial n_k} \right) = 0$$

Sen embargo, as  $n_k$  teñen que cumprir as restricións de  $N = \sum_i n_i = \text{cte.}$  e  $E = \sum_i n_i \epsilon_i = \text{cte.}$ , polo que nos atopamos cun problema de **multiplicadores de Lagrange**:

$$L = S + \alpha \sum_i n_i + \beta \sum_i n_i \epsilon_i \Rightarrow \delta L = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{\partial L}{\partial n_k} = 0}$$

$$\ln(n_k + g_k) - \ln(n_k) + \alpha + \beta \epsilon_k = 0 \Rightarrow \ln\left(\frac{n_k + g_k}{n_k}\right) = -\alpha - \beta \epsilon_k$$

Tomando exponenciais e despejando obtemos:

$$n_k = \frac{g_k}{e^{-\alpha - \beta \epsilon_k} - 1} \rightarrow \text{Distribución de Bose-Einstein}$$

$$\hookrightarrow \text{nº de partículas no NIVEL } \left( n_r = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1} \rightarrow \text{nº partículas nun estado} \right)$$

## • FERMÍONS



Agora, en cada caixa (estado), só pode haber ou 0 ou 1 partícula. Podemos entón permutar todos os estados entre si descartando as permutacións que son iguais (permutar chess entre si e permutar baleiros entre si).

$$\bullet \Gamma_i = \frac{g_i!}{\underbrace{n_i!}_{\text{chess baleiros}} (g_i - n_i)!}$$

$$S = \ln(\Gamma) = \sum_i \ln(\Gamma_i) = \sum_i \left[ \ln(g_i!) - \ln(n_i!) - \ln[(g_i - n_i)!] \right]$$

$$S \approx \sum_i \left[ g_i \ln(g_i) - n_i \ln(n_i) - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i) \right]$$

Aplicando de novo o método de **multipladores de Lagrange**:

$$L = S + \alpha \sum_i n_i + \beta \sum_i n_i \epsilon_i \Rightarrow \delta L = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{\partial L}{\partial n_k} = 0}$$

$$-\ln(n_k) - 1 + \ln(g_k - n_k) + 1 + \alpha + \beta \epsilon_k = 0 \Rightarrow \ln\left(\frac{g_k - n_k}{n_k}\right) = -\alpha - \beta \epsilon_k$$

$$n_k = \frac{g_k}{e^{-\alpha - \beta \epsilon_k} + 1} \rightarrow \text{Distribución de Fermi-Dirac}$$

## • PARTÍCULAS CLÁSICAS → DISTINGUIBLES



Se temos  $g_i$  estados e  $n_i$  partículas:

$$\bullet \Gamma_i = (g_i)^{n_i}$$

Para calcular  $\Gamma$  temos que saber de cantas formas se pode poñer  $\{n_1, n_2, \dots, n_n\}$ , xa que iso dáanos a mesma enerxía  $\Rightarrow N!$

$$\Gamma = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_n!} \prod_i (g_i)^{n_i} = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \prod_i (g_i)^{n_i} = N! \prod_{i=1}^n \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!}$$

$$S = \ln(\Gamma) = N \ln(N) - N + \sum_i [n_i \ln(g_i) - n_i \ln(n_i) - n_i]$$

Multiplcadores de Lagrange:

$$L = S + \alpha \sum_i n_i + \beta \sum_i n_i \epsilon_i \Rightarrow \delta L = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{\partial L}{\partial n_k} = 0}$$

$$\ln(g_k) - \ln(n_k) - 1 + 1 + \alpha + \beta \epsilon_k = 0 \Rightarrow \ln\left(\frac{g_k}{n_k}\right) = -\alpha - \beta \epsilon_k$$

$$n_k = g_k e^{\beta \epsilon_k + \alpha} \rightarrow \text{Distribución de Maxwell-Boltzmann}$$

## ESTADÍSTICA DE FERMÍ-DIRAC

Partículas  $\rightarrow$  FERMIONES  $\rightarrow n_{\text{máx}} = 1$

$$\Xi = \prod_r (1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}) \Rightarrow \ln(\Xi) = \sum_r \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)})$$

• Número medio de partículas:  $\bar{N} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \mu} \right)$

$$\bar{N} = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1} = \sum_r \bar{n}_r$$

$$\frac{-e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}}$$

• Números de ocupación medios:

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1}$$

Distribución de Fermi-Dirac

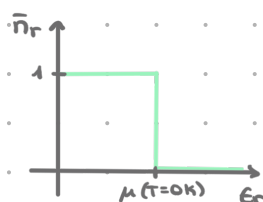
$$\bar{n}_r = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \epsilon_r} \right)$$

$\rightarrow$  Nivel de Fermi  $\Rightarrow \mu(T=0) = \epsilon_F$

Distribución de Fermi a distintas temperaturas:

•  $T=0$

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_r > \mu &\Rightarrow \bar{n}_r = 0 \\ \epsilon_r < \mu &\Rightarrow \bar{n}_r = 1 \\ \epsilon_r = \mu &\Rightarrow \bar{n}_r = 1/2 \end{aligned} \right\}$$



A  $T=0$  todos os níveis com energia  $E < E_F$  estão ocupados, mentres que os que teñen  $E > E_F$  están desocupados. Isto débese a que a  $T=0$  todas as partículas tenden a ocupar niveis de menor enerxía posible. No caso de que o principio de Pauli non o impedira, todas as partículas irían ao fundamental.

Nun sistema macroscópico, a distancia entre os niveis de enerxía é moi pequena, de xeito que temos que pasar ao continuo. O número de estados con enerxía entre  $E$  e  $E+dE$  vén dado pola densidade de estados

$$d\Omega(E) = g(E) dE = \overbrace{(2S+1)}^{\text{degeneración polo spin}} \cdot \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} E^{1/2} dE$$

DISCRETO  $\rightarrow$  CONTINUO

$$g_i \quad \text{deg}(E) = d\Omega(E)$$

O número de partículas entre  $E$  e  $E+dE$  será:

$$f_{FD}(E) dE = \bar{n}(E) g(E) dE \Rightarrow \text{Densidade de partículas no espazo de enerxías}$$

$$f_{FD}(E) dE = (2S+1) \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} dE$$

Calquera magnitude obtense do seguinte xeito:

$$\bar{A}(E) = \int_0^\infty A(E) f_{FD}(E) dE$$

• Número medio de partículas do sistema:

$$\bar{N}(T) = \sum_r \bar{n}_r = \int_0^\infty \bar{n}(E) g(E) dE = \int_0^\infty f_{FD}(E) dE$$

$$T=0 \Rightarrow \bar{N}(T=0) = \int_0^{E_F} g(E) dE = (2S+1) \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE = (2S+1) \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \frac{2}{3} E_F^{3/2}$$

Así, a enerxía de Fermi de un gas de fermións de  $N$  partículas é:

$$E_F = \frac{h^2}{[12(2S+1)]^{2/3} 4m} \left( \frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \xrightarrow[S=1/2]{e^-} E_F = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}$$

•  $T > 0$

Os niveis con  $E < E_F$  comezan a despopoarse en favor dos de enerxía superior. Mediante estas excitacións unicamente podrán cambiar de estado os fermións que pasen a niveis desocupados, polo que só as partículas con enerxías próximas a  $\mu$  (dentro da banda  $k_B T \leftarrow N_{exc} = g(E) k_B T$ ) poden pasar a estados excitados mediante excitacións térmicas.

Para calquera temperatura  $T > 0$  verificase:

$$\bar{n}_r(E_F = \mu) = \frac{1}{2}$$

Pelo que os niveis con  $\epsilon < \epsilon_F$  sempre cumpren  $\bar{n}_r > \frac{1}{2}$ , e para  $\epsilon > \epsilon_F$ ,  $\bar{n}_r < \frac{1}{2}$ .  
Ademais, cando  $T \rightarrow \infty$ ,  $\bar{n}_r \rightarrow 1/2$ .

## ESTADÍSTICA DE BOSE-EINSTEIN

Partículas  $\rightarrow$  Bósóns  $\rightarrow n_{\text{máx}} = \infty$

Neste caso a función de onda é completamente simétrica, polo que non se sufren as restricións do principio de exclusión de Pauli.

$$\Xi = \prod_r \sum_{n_r=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)n_r} = \prod_r \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}} \Rightarrow \ln(\Xi) = - \sum_r \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)})$$

\* A serie é converxente só se  $e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} < 1 \Rightarrow (\epsilon_r - \mu) > 0$ , polo que en particular tamén se verifica para o estado fundamental. Isto significa que a función de partición só está definida se o potencial químico do gas é menor que a enerxía de todos os estados cuánticos.

o Número medio de partículas no sistema:

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \mu} \right) = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1} = \sum_r \bar{n}_r$$

o Números de ocupación medios:

$$\boxed{\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1}} \quad \text{Distribución de Bose-Einstein} \quad \Leftarrow \quad \bar{n}_r = - \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \epsilon_r} \right)$$

Como a converxencia da serie exige  $(\epsilon_r - \mu) > 0$ , esta distribución predí que en  $T=0 \Rightarrow \bar{n}_r = 0$ , polo que todas as partículas están no estado fundamental.

Pela súa parte, a distribución de partículas será:

$$f_{BE}(\epsilon) d\epsilon = \bar{n}(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = (2s+1) \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} d\epsilon$$

## ESTADÍSTICA DE MAXWELL-BOLTZMANN: LÍMITE CLÁSICO

Límite diluído  $\Rightarrow$  Número medio de ocupación  $\bar{n}_r \ll 1$

$$\Rightarrow e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \gg 1$$

$$\uparrow$$
  

$$e^{-\beta\mu} \gg 1$$

Baixas densidades

Altas temperaturas

Condicions de validez desta aproximación:

- Baixas densidades e temperatura constante

Queremos que, mantendo constante a temperatura, o número de partículas por unidade de volume sexa moito menor que o número de estados de enerxía por unidade de volume.

Con  $\bar{N} = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \pm 1} = \sum_r \bar{n}_r$ , o anterior só se verifica se cada sumando é  $\ll 1$ , xa que o número de sumandos é moito maior que o número de partículas. Polo tanto ten que suceder que  $e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \gg 1$ .

- Densidade fixa e altas temperaturas

O número de sumandos aumenta, posto que ao aumentar  $T$ , tamén o fai  $\epsilon_r$ . Polo tanto chegamos á mesma conclusión que no apartado anterior.

Así chegamos a que a **CONDICIÓN** é:  $e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \gg 1 \equiv \underbrace{\bar{\lambda}}_{\text{Distancia media entre partículas}} \gg \lambda_D$

Esta condición fai que se poida eliminar a unidade dos denominadores, de maneira que se pode expresar o número de ocupación como:

$$\bar{n}_r = e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}$$

Distribución de Maxwell - Boltzmann

As estadísticas de FD e BE na aproximación de Maxwell - Boltzmann poden expresarse como:

$$\ln(\xi_r^{FD}) \simeq \ln(\xi_r^{BE}) \simeq e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} \Leftrightarrow \ln(\Xi) = \sum_r \ln(\xi_r)$$

E a gran función de partición será:

$$\ln(\Xi_{NB}) = \sum_r e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} \Rightarrow \Xi_{NB} = e^{\beta \mu} z \quad (z = \sum_r e^{-\beta \epsilon_r})$$

- Gas ideal en condicións de empregar a aproximación de NB  $\Rightarrow$  Non degenerado

- Gas ideal que precisa empregar as distribucións de FD ou BE  $\Rightarrow$  Degenerado