

Cuanticos I

侍



Sistema cuantico

Matriz densidad

Sean \mathcal{L} sistemas identicos, $\mathcal{L} \gg 1$. Esto constituye un Ensemble

Estan especificados por un Hamiltoniano comun a todos, \hat{H}

Sea $\Psi^k(r_i, t)$ la funcion de onda de k esimo estado del ensemble a tiempo t . $1 \leq k \leq \mathcal{L}$

$$\hat{H}\Psi^k(t) = i\hbar \dot{\Psi}^k(t)$$

Sea un conjunto completo de autofunciones orthonormalizadas ϕ_n , entonces expandiendo...

$$\Psi^k(t) = \sum a_n^k(t)\phi_n$$

donde los coeficientes vienen dados por

$$\int \phi_n^* \Psi^k(t) d\tau = \int \sum_{n'} \phi_n^* a_{n'}^k(t) \phi_{n'} d\tau = a_n^k(t)$$

con ϕ_n^* el cc del ϕ_n

De donde

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{a}_n^k(t) &= i\hbar \int \phi_n^* \dot{\Psi}^k(t) d\tau = \int \phi_n^* \hat{H} \Psi^k(t) d\tau \\ &= \int \phi_n^* \hat{H} \sum_m a_m^k(t) \phi_m d\tau = \sum_m a_m^k(t) \int \phi_n^* \hat{H} \phi_m d\tau \\ &= \sum_m H_{nm} a_m^k(t) \end{aligned}$$

Como $\Psi^k(t) = \sum a_n^k(t) \phi_n$

$$|a_n^k(t)|^2$$

$|a_n^k(t)|^2$ es la proba de encontrar (al tiempo t) sistema k esimo en el estado ϕ_n

con

$$1 = \sum_n |a_n^k(t)|^2 ; \forall k$$

Sea ahora $\rho(t)$ el operador densidad

$$\rho_{mn}(t) = \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_{k=1}^{\mathcal{L}} \{a_m^k(t) a_n^{k*}(t)\}$$

que es el promedio sobre el ensemble de $a_m^k(t) a_n^{k*}(t)$

Los elementos diagonales $\rho_{nn}(t)$ son entonces las probabilidades de que un elemento del ensemble tomado al azar este en el estado n

Observar que hay 2 "promedios"

- caracter estadístico de la función de onda
- caracter estadístico del ensemble

los ρ_{nn} son los promedios sobre el ensemble de los $|a_n(t)|^2$

$$\dot{a}_n^k(t) = \sum_m H_{nm} a_m^k(t)$$

La evolución temporal viene dada por:

$$i\hbar \dot{\rho}_{mn}(t) = \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\mathcal{L}} \left\{ a_m^k(t) a_n^{k*}(t) + a_m^k(t) \dot{a}_n^{k*}(t) \right\}$$

reemplazando

$$= \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\mathcal{L}} \left\{ \left[\sum_l \hat{H}_{ml} a_l^k(t) \right] a_n^{k*}(t) + a_m^k(t) \left[\sum_l \hat{H}_{nl}^* a_l^{k*}(t) \right] \right\}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\mathcal{L}} \left\{ \left[\sum_l \hat{H}_{ml} a_l^k(t) \right] a_n^{k*}(t) + a_m^k(t) \left[\sum_l a_l^{k*}(t) \hat{H}_{ln} \right] \right\} \\
&= (\hat{H}\rho - \rho\hat{H})_{mn}
\end{aligned}$$

lo cual puede ser escrito

$$i\hbar \dot{\rho} = [\hat{H}, \rho]$$

que es la versión cuántica del Teorema de Liouville

Entonces la solución de eq.

$$\dot{\rho}_{mn} = 0$$

Observar que esta condición significa que

- ρ
- i) Debe ser una función explícita de H para que conmute
 - ii) H no debe ser una función explícita del tiempo.

Si trabajamos con los autoestados de $\hat{H} \Rightarrow H_{mn} = E_n \delta_{nm}$ y $\rho_{mn} = \rho_n \delta_{nm}$; o sea que es diagonal; con $\text{Tr}(\rho) = 1$

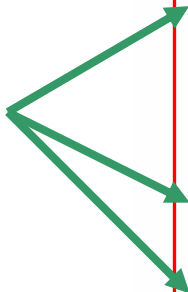
Sea el operador \hat{A}

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\mathcal{L}} \sum \int \Psi^{k*} \hat{A} \Psi^k d\tau$$

entonces

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_n \int \sum_m a_n^{k*}(t) \phi_n^* \hat{A} \sum_m a_m^k(t) \phi_m d\tau$$

como $A_{nm} = \int \phi_n^* \hat{A} \phi_m d\tau$


$$\langle A \rangle = \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_k \sum_{m,n} a_n^{k*} a_m^k A_{nm}$$

que es

$$\langle A \rangle = \sum_{m,n} \rho_{mn} A_{nm} = \sum_m (\rho A)_{mm} = \text{Tr}(\rho \hat{A})$$

$$\text{si } \hat{A} = \hat{I}; \Rightarrow \text{Tr}(\rho) = 1$$

Ensemble Microcanonico

La condicion sobre la energia es la usual

$\rho_{mn} = \rho_n \delta_{nm}$; $\rho_n = \frac{1}{\Gamma}$ para los estados compatibles con las condiciones micrcanonicas,

$$S = k \log \Gamma$$

Que pasa si tenemos un unico estado?

$\Gamma = 1 \rightarrow$ estado puro $\Rightarrow \rho^2 = \rho$

Si cambio la representacion el estado puro se escribe

*Asumimos que todo los estados son equiprobables $\rightarrow \rho_n = \frac{1}{\Gamma}$

ante cambio de representacion:

$$\rho_{mn} = \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\mathcal{L}} \{a_m^k a_n^{k*}\} = a_m a_n^*$$

Si calculamos

$$\begin{aligned} \rho_{nm}^2 &= \sum_{l=1} \rho_{nl} \rho_{lm} = \sum_{l=1} a_n a_l^* a_l a_m^* = a_n \left(\sum_{l=1} a_l^* a_l \right) a_m^* \\ &= a_n a_m^* = \rho_{nm} \quad (\rho^2 = \rho \text{ vale en toda representacion}) \end{aligned}$$

Si $\Gamma > 1 \rightarrow$ estado mezcla

Si trabajamos en la representacion de la energia \Rightarrow

$$\rho_{mn} = \rho_n \delta_{mn} = \frac{1}{\mathcal{L}} \delta_{mn}$$

i) los no diagonales son 0

ii) los diagonales son iguales

Ante un cambio de representacion se deberian conservar, pero:

$$\rho_{mn} = \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\mathcal{L}} a_m^k a_n^{k*} = \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_{k=1}^{\mathcal{L}} |a|^2 e^{i(\theta_m^k - \theta_n^k)} = c \langle e^{i(\theta_m^k - \theta_n^k)} \rangle$$

si las fases θ_m^k son al azar $\Rightarrow \rho_{mn} = c \delta_{mn} \Rightarrow$ tenemos que asumir esto \rightarrow hipotesis de fases al azar, (\sim descorrelacion)

$$Hu_n = E_n u_n$$

Sea :

$$\psi(t) = \sum_k c_k u_k e^{-(2\pi i / h) E_k t}$$

Entonces

$$\rho_{nm} = \overline{c_m^* c_n} e^{-(2\pi i / h)(E_n - E_m)t}$$

La derivada

$$\frac{\partial \rho_{nm}}{\partial t} = -(2\pi i / h) [E_n \rho_{nm} - \rho_{nm} E_m]$$

Entonces

$$\rho_{nm} = \rho_0 \delta_{nm} \Rightarrow \frac{\partial \rho_{nm}}{\partial t} = 0$$

Ensemble Canonico

ρ en la representacion de la energia $\rightarrow \rho_{mn} = \rho_m \delta_{mn}$

$$\rho_m = C \exp(-\beta E_m) ; C = \frac{1}{\sum \exp(-\beta E_m)} = \frac{1}{Q_N(\beta)}$$

$$\hat{\rho} = \sum_n |\phi_n\rangle \frac{1}{Q_N(\beta)} \exp(-\beta E_m) \langle \phi_n | = \frac{1}{Q_N(\beta)} e^{-\beta \hat{H}} \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n|$$

$$= \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})}$$

$$\langle A \rangle_N = \frac{\text{Tr}(\hat{A} e^{-\beta \hat{H}})}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})}$$

Gran Canonico

$$\hat{\rho} = e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{n})} \frac{1}{\Xi(\mu, V, T)} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{n})}}{\text{Tr}(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{n})})}$$

$$\langle A \rangle_N = \frac{\text{Tr}(\hat{A}e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{n})})}{\Xi(\mu, V, T)}$$

Tercera ley

$$S(E, V) = k \log(\Gamma)$$

Si los autoestados de la energía son discretos \Rightarrow para $T \rightarrow 0$, se ve que $S \rightarrow k \log(g)$, con g la degeneración del fundamental.

Si el g.s. es unico (1 estado) $\rightarrow S = 0$ en el fundamental.

Si no es unico $\rightarrow g \leq N \Rightarrow S \leq k \log N \rightarrow$ es del orden de $\frac{\log N}{N}$.

Que ocurre con los solidos a bajas Temperaturas...

Partículas indistinguibles

- Sean N partículas idénticas
- Sea un sistema NO interactivo
- Sea el Hamiltoniano

$$\hat{H}(\vec{q}, \vec{p}) = \sum \hat{H}(q_i, p_i)$$

La eq. Schrödinger indep. tiempo

$$\hat{H}\Psi_E(q) = E\Psi_E(q)$$

por independencia

$$\Psi_E(q) = \prod u_{e_i}(q_i)$$

con $E = \sum e_i$ donde

$$\hat{H}_i u_{e_i}(q_i) = e_i u_{e_i}(q_i)$$

Si con $\{n_i\}$ especificamos las "veces" que aparece u_i en el sistema de N particulas con autoenergias ε_i en ppo. se debe satisfacer

$$\sum n_i = N \quad \sum n_i \varepsilon_i = E$$

por lo tanto pensamos que

$$\Psi_E(q) = \prod_{m=1}^{n_1} u_1(m) \prod_{m=n_1+1}^{n_2} u_2(m) \dots$$

Pero :

$$\hat{H}\Psi_n(q_1, q_2, \dots, q_N) = E_n \Psi_n(q_1, q_2, \dots, q_N)$$

donde q_i son todas las coordenadas de la partícula i

Sea

$$\Upsilon \Psi_n(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = \Psi_n(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N)$$



Se cumple $\Upsilon^{-1} \hat{H} \Upsilon = \hat{H}$

luego

$$\Upsilon \hat{H} \Upsilon^{-1} \Upsilon \Psi_n(q) = E_n \Upsilon \Psi_n(q) = \hat{H} \Upsilon \Psi_n(q)$$

$$\Upsilon(\Upsilon \Psi_n(q)) = \Upsilon^2 \Psi_n(q) = \Psi_n(q) \Rightarrow \Upsilon \Psi_n(q) = \pm \Psi_n(q) \quad *$$

de donde tendremos $\Psi_n^{(+)}$ y $\Psi_n^{(-)}$ que forman $\{\Psi_n^{(+)}\}$ y $\{\Psi_n^{(-)}\}$ que son dos conjuntos disjuntos

$$\begin{aligned} \langle \Psi_n^{(+)} | \mathcal{F} | \Psi_m^{(-)} \rangle &= \langle \Psi_n^{(+)} | (\Upsilon^{-1} \mathcal{F} \Upsilon | \Psi_m^{(-)} \rangle) = (\langle \Psi_n^{(+)} | \Upsilon^{-1}) (\mathcal{F} \Upsilon | \Psi_m^{(-)} \\ &= -\langle \Psi_n^{(+)} | \mathcal{F} | \Psi_m^{(-)} \rangle \end{aligned}$$

cuando nos planteamos construir la función de onda de n cuerpos debemos tomar en cuenta la simetría \Rightarrow

* Si $\Upsilon \Psi_n(q) = -\Psi_n(q)$ Entonces no es posible $\Psi_n(q_1, \dots, q_n, q_n, \dots)$

Sean las $u_\alpha(r)$ tales que $\int d^3r u_\alpha^*(r) u_\beta(r) = \delta_{\alpha\beta}$

para n cuerpos $u_{\alpha_1}(1)u_{\alpha_2}(2)u_{\alpha_3}(3)\dots$

$$\Phi_{\dots\alpha_i\dots}(r_1, r_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \delta_P [u_{\alpha_1}(P1)u_{\alpha_2}(P2)\dots] =$$
$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \delta_P [u_{P\alpha_1}(1)u_{P\alpha_2}(2)\dots]$$

con

$$\delta_P = 1(\text{bosones})$$

$$\delta_P = \begin{matrix} +1 & \text{par} \\ -1 & \text{impar} \end{matrix} \quad (\text{fermiones})$$

Otras propiedades

$$\int d^3N r \frac{1}{N!} \sum_P \sum_Q \delta_P \delta_Q [u_{P\alpha_1}^*(1)u_{Q\alpha_1}(1)\dots] \dots [u_{P\alpha_N}^*(N)u_{Q\alpha_N}(N)\dots]$$

Para fermiones $P = Q$, (α_i son diferentes) $\Rightarrow = 1$

Para bosones pueden tener α_i iguales $\Rightarrow = \prod (n_\alpha!)$

n_α es la ocupacion del nivel α ; $\sum n_\alpha = N$

$n_\alpha = 1, 2, \dots, N$ para bosones

$n_\alpha = 0, 1$ para fermiones

En suma

En el caso cuantico es irrelevante pensar que partícula esta en cada estado

Lo relevante es “cuantas hay en cada estado”

Para Fermiones (funcion de onda antisimetrica) es un determinante de Slater

$$\begin{vmatrix} u(1) & u(2) & u(3) & \dots \\ u(1) & u(2) & u(3) & \dots \\ u(1) & u(2) & u(3) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

El determinante se anula si hay 2 o mas columnas iguales

Microcanónico cuántico, gas ideal

$$H = \sum_{i=1, N} \frac{p_i^2}{2m}$$

$$K = -\frac{\hbar^2}{2m} (\sum \nabla_i^2)$$

- Tenemos que estudiar bosones, fermiones y boltzmanniones
- Tenemos que calcular Γ
- Los autovalores de la energía del sistema de N partículas es la suma de los posibles valores de energía de 1 partícula (niveles)

$$\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m}$$

donde $\vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}\vec{n}$; donde \vec{n} tiene componentes $0, \pm 1, \pm 2, \dots$
(periodic boundary conditions)

Un estado del sistema $\Rightarrow \{n_{\vec{p}}\}$ conjunto de numeros de ocupacion que deben cumplir:

$$E = \sum_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}} n_{\vec{p}} \quad N = \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}}$$

(Dejando de lado el spin) sin embargo.....

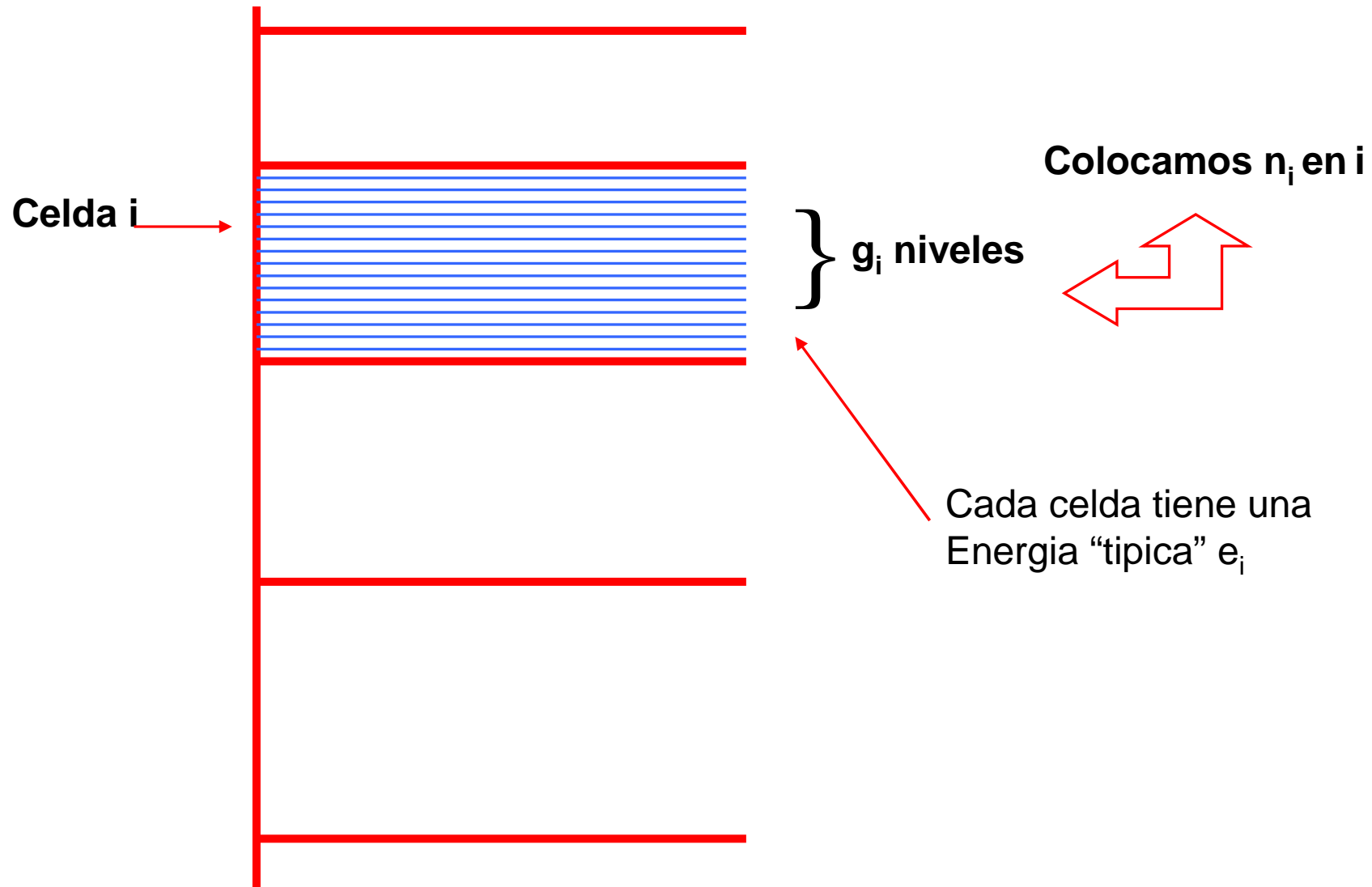
bosones $\Rightarrow n_{\vec{p}} = 0, 1, 2, \dots$

fermiones $\Rightarrow n_{\vec{p}} = 0, 1$

$$\text{boltzmann} \Rightarrow n_{\vec{p}} = 0, 1, 2, \dots, \text{ pero } \{n_{\vec{p}}\} \rightarrow \frac{N!}{\prod_{\vec{p}} (n_{\vec{p}}!)}$$

por distinguibilidad, pero ademas hay que tener en cuenta el factor de buen conteo de Boltzmann.

- i) Sea el espectro definido por $\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m}$
- ii) Agrupamos niveles contiguos en celdas i
- iii) cada celda i tiene g_i niveles
- iii) cada celda i tiene asociado un ε_i
- iv) cada celda i tiene asignado un numero de ocupacion n_i



Dada una energía E

$$E = \sum_i e_i n_i \quad N = \sum_i n_i$$

Entonces sea $\Omega\{n_i\} \rightarrow$ el número de estados asociados a $\{n_i\}$

$$\Gamma = \sum_{\{n_i\}} \Omega\{n_i\}$$

Bose

$\Omega\{n_i\} = \prod_j \omega_j$, donde ω_j es el número de formas de distribuir n_j en la celda j

Para bosones cada uno de los g_i niveles de la celda i puede tener cualesquiera número de partículas.

Una celda está definida por dos paredes

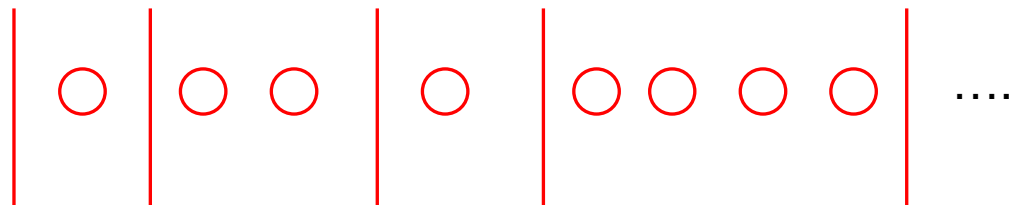
Las g_i subceldas donde se distribuyen n_i partículas requieren $(g_i - 1)$ paredes extra.

Entonces todas las posibles configuraciones serán las

permutaciones de $n_i + (g_i - 1)$ elementos

$$\omega_i = \frac{[n_i + (g_i - 1)]!}{n_i!(g_i - 1)!}$$

$$\Omega_{bose}\{n_i\} = \prod_i \omega_i = \prod_i \frac{[n_i + (g_i - 1)]!}{n_i!(g_i - 1)!}$$



Fermi

como antes

$$\Omega\{n_i\} = \prod_j \omega_j$$

dado $n_i \Rightarrow n_i$ debe ser $\leq g_i$, si $n_i = g_i \Rightarrow \omega_i = 1$

Tengo que calcular todas las formas de seleccionar n_i niveles de g_i niveles \Rightarrow

$$\omega_i = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

de donde

$$\Omega_{fermi}\{n_i\} = \prod_i \omega_i = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

Boltzmann

Las partículas son distinguibles

- i) hay que distribuir las N partículas en las celdas, con n_i en la celda $i \Rightarrow N! / \prod (n_i!)$
- ii) las n_i se distribuyen en las g_i en $g_i^{n_i}$
- iii) aplicamos el factor de buen conteo de Boltzmann ($\frac{1}{N!}$) entonces

$$\Omega_{\text{boltzmann}} \{n_i\} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

Analisis a partir de los $\Omega\{n_i\}$

$$S = k \log \Gamma$$

$$\Gamma = \sum_{\{n_i\}} \Omega\{n_i\}$$

Sea el gas de Fermi

Sea entonces $\{\bar{n}_i\}$ el que maximiza \Rightarrow

$$\log \Omega\{\bar{n}_i\} = \sum \{\log g_i! - \log n_i! - \log(g_i! - n_i!)\}$$

$$\log n_i! \simeq n_i \log n_i$$

$$\text{luego } \log \Omega\{\bar{n}_i\} = \sum \{g_i \log g_i - \dots\}$$

Imponemos las condiciones de microcanonico

$$\{\delta \log \Omega\{\bar{n}_i\} - \delta(\alpha \sum n_i + \beta \sum \varepsilon_i n_i)\} = 0$$

...

lo cual resulta en

$$-\log n_i + \log(g_i - n_i) - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$$

$$\text{o sea } \frac{g_i}{n_i} = \exp(\alpha + \beta \varepsilon_i) + 1$$

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_i) + 1}$$

Haciendo lo mismo para bose (y reuniendo todo)

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{z^{-1} \exp(\beta \varepsilon_i) \mp 1}$$

con - \rightarrow Bose y + \rightarrow Fermi

Para Boltzmann se obtiene

$$\bar{n}_i = g_i z \exp(-\beta \varepsilon_i)$$

Esto da la población media por nivel $\rightarrow \bar{n}_i/g_i$

$$\bar{n}_p = \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta \epsilon_p) + 1} \quad \text{Fermi}$$
$$\frac{1}{z^{-1} \exp(\beta \epsilon_p) - 1} \quad \text{Bose}$$
$$z \exp(-\beta \epsilon_p) \quad \text{Boltzmann}$$

α y β se determinan a partir de las condiciones de contorno

$$\beta = 1/kT ; \alpha = -\beta\mu$$

La Entropía

Para calcular la entropía tomamos $\Omega\{\bar{n}_i\} \Rightarrow$

$$\frac{S}{k} = \log \Omega\{\bar{n}_i\} = \sum \bar{n}_i \log\left(\frac{g_i}{\bar{n}_i} - a\right) - \frac{g_i}{a} \log\left(1 - a \frac{\bar{n}_i}{g_i}\right)$$

Bose $\rightarrow a = -1$; Fermi $\rightarrow a = +1$

como

$$\frac{g_i}{\bar{n}_i} - a = \exp(\alpha + \beta \varepsilon_i) \text{ y}$$

$$\frac{\bar{n}_i}{g_i} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_i) + a}$$

numero mas probable
por nivel en la celda

Resulta entonces

$$\frac{S}{k} = \log \Omega\{\bar{n}_i\} = \sum \bar{n}_i (\alpha + \beta \varepsilon_i) + \frac{g_i}{a} \log(1 - a \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_i))$$

$$\sum \bar{n}_i \alpha = \alpha N, \quad \sum \bar{n}_i (\beta \varepsilon_i) = \beta E$$

De donde

$$\frac{S}{k} + \frac{\mu N}{kT} - \frac{E}{kT} = \frac{G - (E - TS)}{kT} = \frac{PV}{kT} = \sum \frac{g_i}{a} \log(1 - a \exp(-\alpha - \beta \epsilon_i))$$

El caso de Boltzmann

cosechamos formulas

$$\bar{n}_p = z \exp(-\beta \epsilon_p)$$

$$\Omega_{\text{boltzmann}} \{n_i\} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

$$\frac{S}{k} = \sum_i \bar{n}_i \log \frac{g_i}{\bar{n}_i}$$

entonces

$$N = z \sum_i g_i \exp(-\beta \epsilon_i) = z \sum_p \exp(-\beta \epsilon_p) = \frac{zV}{h^3} \int_0^\infty dp 4\pi p^2 e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} = \frac{zV}{\lambda^3}$$

con $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}$; Logitud de onda termica \Rightarrow si $v = V/N \Rightarrow$

$$z = \frac{\lambda^3}{V}$$

$$\begin{aligned} E &= z \sum g_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} = z \sum_p \varepsilon_p e^{-\beta \varepsilon_p} = \\ &= \frac{zV}{h^3} \int_0^\infty dp 4\pi p^2 \left(\frac{p^2}{2m} \right) e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} = \frac{3}{2} NkT \end{aligned}$$

Finalmente

$$S = z \sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i} (\beta \varepsilon_i - \log z) = \frac{3}{2} N - N \log \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

Que no satisfice la 3^{era} ley.