# Mecánica Estadística Cuántica

Lectura: R. K. Pathria & P. D. Beale, Cap 5., M. Kardar Cap. 6-7, K. Huang Cap. 8

## » Descripción cuántica & ensambles

$M$ copias de sistemas idénticos ($M \gg 1$),es decir con el mismo $\hat{H}$. Los estados están caracterizados por funciones de onda $\psi^k(\{\mathbf{r}_i\}, t)$, $k = 1 \cdots M$. Sabemos que está gobernada por la Ec. de Schrödinger

$$\hat{H}\psi^k(r,t) = i\hbar \frac{\partial \psi^k}{\partial t}$$

Si se expresa en una base ortonormal, $\{\phi_n(r)\}$

$$\psi^k(r,t) = \sum_n \phi_n(r) a_n^k(t), \qquad a_n^k = \int \phi_n^* \psi^k(r,t), \qquad \sum_n |a_n^k|^2 = 1\, \forall k = 1 \cdots\ M$$

Definimos el operador densidad $\hat{\rho}$ : $\boxed{\rho_{mn} = \frac{1}{M} \sum_k a_m^k \left(a_n^k\right)^*}$

$\rho_{nn} = \frac{1}{M}\sum_k |a_n^k|^2$ Probabilidad que un dado estado $\phi_n$ esté

La evolución de $\rho_{mn}(t)$

$$i\hbar\dot{\rho}_{mn} = \sum_l [H_{ml}\rho_{ln} - \rho_{ml}H_{ln}] \rightarrow \boxed{i\hbar\dot{\hat{\rho}} = \left[\hat{H}, \hat{\rho}\right]}$$

En equilibrio, $\dot{\hat{\rho}} = 0$ , $H \neq H(t) \& \hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H})$

$$\langle\hat{G}\rangle = \frac{1}{M}\sum_{k=1}^{M}\int(\psi^k)^*\,\hat{G}\,\psi^k = \frac{1}{M}\sum_{k=1}^{;}\sum_{mn}(a_n^k)^* a_m^k G_{nm} = \sum_{nm}\rho_{mn}G_{mn} = \mathrm{Tr}\left(\hat{\rho}\hat{G}\right)$$

## » Estadística en los distintos ensambles

### Ensamble microcanónico

$N$, $V$ y energía entre $E$ y $E+\Delta$.

En la base de autofunciones de $H$, $\rho_{nn} = \begin{cases} 1/\Omega & \text{estado accesible} \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$

La entropía, $S = k_B \ln \Omega$.

Si hay un un solo estado accesible, $\Omega = 1 \Rightarrow S = 0$. Se llama estado puro, $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$.

En general definimos

$$\hat{\rho}(E) = \frac{\delta(\hat{H} - E)}{\Omega(E)},$$

tal que $\rho_{nm} = \delta_{nm} \dfrac{\delta(E - E_n)}{\Omega(E)}$

## » Estadística en los distintos ensambles (cont.)

### Ensamble Canónico

$$\rho_{mn} = \rho_n \delta_{mn}, \qquad \rho_n = e^{-\beta E_n}, \qquad \hat{\rho} = \sum_n |\phi_n\rangle \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \langle \phi_n|$$

$$\boxed{Z = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta \hat{H}}\right), \qquad \hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z}}, \qquad \langle \hat{G} \rangle = \frac{\mathrm{Tr}\left(\hat{G} e^{-\beta \hat{H}}\right)}{Z}$$

### Ensamble Gran Canónico

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta\left(\hat{H} - \mu \hat{N}\right)}}{Z_{GC}} \qquad Z_{GC} = \sum_{N, s_N} e^{-\beta(E_s - \mu N)} = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta\left(\hat{H} - \mu \hat{N}\right)}\right)$$

## » Ejemplo: Una partícula en una caja de lado $L$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}$$

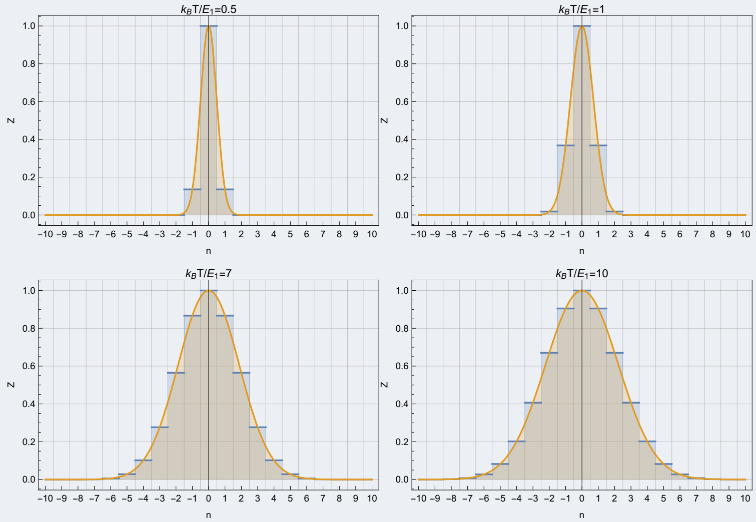
Veamos los estados, $\psi = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ con energía $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.
Pero, no todos los $k$ están permitidos,

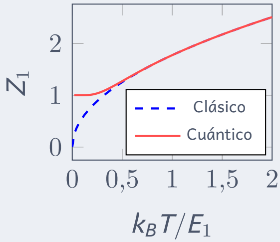
$$\boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \qquad n_i = -\infty, \cdots, \infty$$

La función de partición entonces,

$$Z = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2+n_y^2+n_z^2)} = \left[\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\beta\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^2 n^2}\right]^3 = Z_1^3$$

$$Z_1 = \sum_n e^{-\beta\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^2 n^2} = \sum \frac{\Delta k}{\Delta k} e^{-\beta \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}} \simeq \frac{L}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} = \frac{L}{\lambda(T)}$$




$$Z_1 \simeq Z_1^{\text{clásica}}$$

si $\quad V \gg \lambda(T)^3 \; (k_B T \gg E_1)$

## » Partículas idénticas

En estadística clásica tuvimos que incorporar el factor de buen conteo de Boltzmann $1/N!$

Describimos el estado de $N$ partículas por una función de onda $\psi(x_1, \cdots, x_N)$ donde $|\psi(x_1, \cdots, x_N)|^2$ es la probabilidad de encontrar una en $x_1$, otra en $x_2, \cdots$.

**Postulado de simetría**

$$\mathcal{P}_{ij}|\psi\rangle = \pm|\psi\rangle = \eta|\psi\rangle \, \forall i,j \begin{cases} \eta = +1, & \text{simétrico (bosones)} \\ \eta = -1, & \text{antisimétrico (Fermiones)} \end{cases}$$

Debemos construir estados de $N$ que respeten estas simetrías, a partir de una base de 1 partícula, $\{\phi_i\}$. ($\mathcal{P}$ son permutaciones de $N$, $\delta_{\mathcal{P}} = \pm$ segun el número de permutaciones)

**Estados producto**

$$|i_1, i_2, \cdots, i_N\rangle \to \phi_{i_1}(x_1)\phi_{i_2}(x_2)\cdots\phi_{i_N}(x_N)$$

**Estados fermiónicos**

$$\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}} \mathcal{P}|i_1, i_2, \cdots, i_N\rangle$$

**Estados bosónicos**

$$\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{\mathcal{P}} \mathcal{P}|i_1, i_2, \cdots, i_N\rangle$$

## » El efecto de la estadística – Límite clásico

Consideremos un sistema de $N$ partículas libres no interactuantes en una caja $V$, descritas en el ensamble canónico.

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} \qquad E_K = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_1^2 + k_2^2 + \cdots + k_N^2\right), \quad K = (k_1, k_2, \cdots, k_N)$$

Buscamos la función de partición canónica, $Z = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta \hat{H}}\right)$ y queremos compararla con la versión clásica, así que la expreso en representación de coordenadas.

$$\mathrm{Tr}\left(e^{-\beta \hat{H}}\right) = \int \langle r_1, r_2, \cdots, r_N | e^{-\beta H} | r_1, r_2, \cdots, r_n \rangle d^{3N} r = \int d^{3N} r \sum_K e^{-\beta E_K} |\psi_K|^2$$

$$= \frac{V^N}{(2\pi)^{3N}} \int d^{3N} r \, d^{3N} k e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m}(k_1^2 + k_2^2 + \cdots + k_N^2)} |\psi_K|^2$$

Veamos los estados,

$$\psi_K = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}}^{\eta}\, \mathcal{P}\left\{\phi_{k_1}(1)\cdots\phi_{k_N}(N)\right\} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}}^{\eta}\, \left\{\phi_{\mathcal{P}k_1}(1)\cdots u_{\mathcal{P}k_N}(N)\right\}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}}^{\eta}\, \left\{\phi_{k_1}(\mathcal{P}1)\cdots\phi_{k_N}(\mathcal{P}N)\right\}$$

donde $\phi_{k_i} = \frac{1}{V^{1/2}}\, e^{i\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}}$, $\boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{L}\boldsymbol{n}$.Así

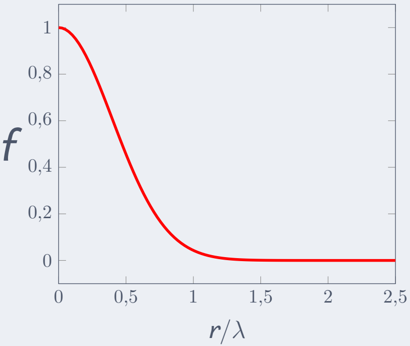
$$|\psi_K|^2 = \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}}^{\eta} \left[\phi_{k_1}^*(P1)\phi_{k_1}(1)\right]\cdots\left[\phi_{k_N}^*(PN)\phi_{k_N}(N)\right] = \frac{1}{V^N}\sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}}^{\eta}\, e^{i[(k_1\cdot(r_1-Pr_1)+\cdots+k_N\cdot(r_N-Pr_N)]}$$

Utilizo

$$\frac{\int d^3p\, e^{-\beta\frac{p^2}{2m}+i\,\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}}{\int d^3p\, e^{-\beta p^2/2m}} = e^{-\pi r^2/\lambda^2} = f(r)$$

$$\boxed{Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}p\, d^{3N}r\, e^{-\beta(p_1^2+p_2^2+\ldots+p_N^2)/2m} \sum_{\mathcal{P}} \delta_P^{\eta}\, \left[f(r_1 - Pr_1)\cdots f(r_N - Pr_N)\right]}$$

¿Cuánto vale
$I = \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}}^{\eta} f(r_1 - Pr_1) f(r_2 - Pr_2) \cdots f(r_N - Pr_N)$?




$$I = 1 + \eta \sum_{i<j} f_{ij} f_{ji} + \cancelto{1}{\eta^2} \sum_{i<j<k} f_{ij} f_{ik} f_{kj} + \cdots$$

Si la temperatura es alta, y nos quedamos a la primera corrección,

$$I \simeq 1 + \eta \sum_{i<j} f_{ij}^2 \simeq \prod_{i<j} (1 + \eta\, f_{ij}^2) \equiv \exp\left(-\beta \sum \tilde{v}_{ij}\right)$$

$\tilde{\nu}$ funciona como un análogo clásico de la interacción (para la función de partición!)

$$\tilde{\nu} = -k_B T \ln \left[ 1 + \eta \exp\left( -\frac{2\pi |r_i - r_j|^2}{\lambda^2} \right) \right]$$