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 $\psi^k(\{\boldsymbol{r}_i\}, t)$, $k = 1 \cdots M$. La evolución de estos estados 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, $\{\phi_n(r)\}$

$$\psi^k(r,t) = \sum_n \phi_n(r) a_n^k(t), \quad a_n^k = \int \phi_n^* \psi^k(r,t), \quad \sum_n |a_n^k|^2 = 1 \, \forall k = 1 \cdots M \quad \text{(normalización).}$$

y la evolución se traduce en $i\hbar \dot{a}_n(t) = \sum_m H_{nm} a_m(t)$ donde $H_{nm} = \int \phi_n^* \hat{H} \phi_m = \langle n|H|m\rangle$

» Descripción cuántica & ensambles (cont.)

Asímismo, el valor medio de un observable $\hat{G}$ se puede expresar en términos del denominado operador densidad para un estado $\hat{\rho}^1$, cuyos elementos de matriz son $\rho_{nm} = a_m^* \, a_n$

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

Notar que $\rho_{nn} = |a_n^k|^2$ representa la probabilidad de estar en un dado estado ϕ_n.

Para un ensamble, asignamos a cada microestado ψ^k, una probabilidad p_k y definimos el operador densidad del ensamble como

$$\hat{\rho} : \boxed{\rho_{mn} = \sum_k p_k \, a_m^k \, (a_n^k)^*}$$

» Descripción cuántica & ensambles (cont.)

Esto para el caso de un ensamble sin sesgo, equiprobable, corresponde a $p_k = 1/M$.
La evolución de $\rho_{mn}(t)$ se deduce directamente de la evolución de los coeficientes $c_n(t)$, ya que $i\hbar\dot{\rho}_{mn} = i\hbar\sum_k p_k(\dot{c}_n\, c_m^* + c_n\, \dot{c}_m^*)$

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

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

» Llegada al equilibrio

La evolución de un sistema cuántico está regida por la Ec. Schroedinger , ie., (en base de autoestados de H),

$$\psi^k(r,t) = \sum_n a_n^k(t=0)e^{-iE_nt/\hbar}\phi_n(r) \qquad \rho_{mn}(t) = \frac{1}{M}\sum_k a_m^k(0)(a_n^k(0))^* e^{i(E_n-E_m)t/\hbar}$$

Así,

$$\langle G\rangle_t \equiv \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T dt\langle G(t)\rangle = \sum_{mn}\left(\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T \rho_{mn}(t)dt\right)G_{nm} = \sum_n G_{nn}\,\rho_{nn} \qquad \text{dephasing}$$

ya que las integrales en el tiempo de las oscilaciones con frecuencias $(E_n - E_m)/\hbar$ promedia a cero si E_{nm}. Se dice, que la coherencia entre distintos estados se pierde en el largo plazo.
El hecho que la media temporal (la medición) se comporte como una media sobre un ensamble, de nuevo, es un postulado o hipótesis ergódica cuántica. Y es un tema abierto...

» Estadística en los distintos ensambles

Para construir los ensambles debemos elegir p_k basándonos en la información conocida.

Ensamble microcanónico

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

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

Además de la equiprobabilidad de los estados accesibles que surge de $\rho_{nn} = 1/\Omega(E)$, el operador densidad es diagonal también para estados distintos con la misma energía!. Esto constituye un postulado adicional necesario en el caso de los ensambles cuánticos.

La entropía sigue siendo $S = k_B \ln \Omega$, con lo cual si hay un un solo estado accesible, $\Omega = 1 \Rightarrow S = 0$.
Recordando los postulados de la termodinámica, esto quiere decir que este caso es $T = 0$, y el operador densidad se dice que es puro (hay un solo $p_k \neq 0$).
Formalmente, podemos definir el operador densidad en términos de $\hat{H}$,

$$\hat{\rho}(E) = \frac{\delta(\hat{H} - E)}{\Omega(E)}, \text{ y la entropia } S = \mathrm{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$$

Consistentemente con los postulados de arriba, ya que $\rho_{nm} = \delta_{nm} \dfrac{\delta(E_n - E)}{\Omega(E)}$, y como

$\mathrm{Tr}(\hat{\rho}) = 1 \Rightarrow \Omega(E) = \sum_n \delta(E_n - E)$.

» Estadística en los distintos ensambles (cont.)

Ensamble Canónico

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

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

Ensamble Gran Canónico

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

» 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,

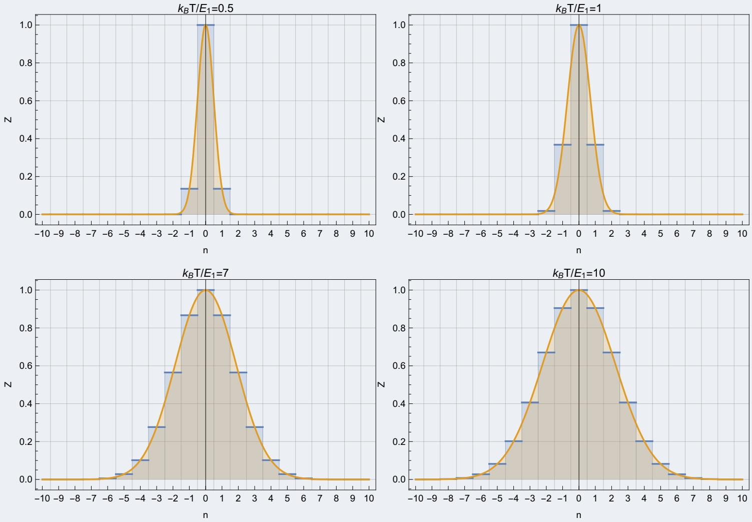
$$Z = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2+n_y^2+n_z^2)} = \left[\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n^2}\right]^3$$

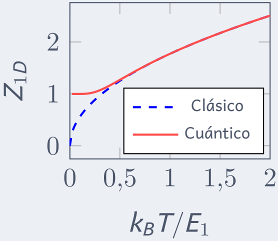
$$= Z_{1D}^3$$

$$Z_{1D} = \sum_n e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n^2} = \sum \frac{\Delta k}{\Delta k} e^{-\beta \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}} \simeq \frac{L}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} = \frac{L}{\lambda(T)}$$

con

$$\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad \text{y} \quad \beta \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 = \pi \left(\frac{\lambda(T)}{L}\right)^2$$





$$Z_{1D} \simeq Z_{1D}^{\text{clásica}}$$

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

» Partículas idénticas

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 $x_2, \cdots$. Pero si las partículas son idénticas los estados deben satisfacer,

Postulado de simetría

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

donde $\mathcal{P}_{ij}$ corresponde a intercambiar x_i con x_j.

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, $\delta_\mathcal{P} = (-1)^{\eta_P}$, con η_P el número de permutaciones de pares en $\mathcal{P}$ respecto a la permutación identidad, $123..N$)

Estados producto

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

Estados fermiónicos

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

Estados bosónicos

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

La normalización bosónica N_+ no es directamente $N!$, ya que, a diferencia de los fermiones, un dado estado puede estar ocupado por más de 1 partícula. Si n_i es el numero de particulas en el estado i, $N_+ = N!\prod_i n_i!$.

» 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.

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

donde el conjunto $\{K\}$ son los autoestados de energía de H que cumplen la simetría correspondiente (bosones o fermiones).
Ahora, la suma sobre los K no es igual a sumar sobre todos los posibles $k_1, \cdots k_N$ individualmente, pero si tenemos en cuenta el sobreconteo que haríamos si sumáramos sobre ellos, lo podemos expresar como

$$\sum_{\{K\}} \cdots = \frac{\sum_{k_1, k_2, \cdots, k_N} \cdots}{\frac{N!}{\prod n_i!}}$$

» El efecto de la estadística – Límite clásico (cont.)

donde $n_i^K = 0, \cdots \infty$ es el número de partículas en el estado i de una partícula para el estado K del sistema. Si a esto le agregamos que la suma sobre k_i se aproxima muy bien en un sistema macroscópico por la integral con un factor $V/(2\pi)^3$, podemos escribir

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

Veamos los estados,

$$\psi_K = \frac{1}{\sqrt{N! \prod_i n_i^K}} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}}^{\eta}\, \mathcal{P}\left\{\phi_{k_1}(r_1)\cdots\phi_{k_N}(r_N)\right\} = \frac{1}{\sqrt{N! \prod_i n_i^K}} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}}^{\eta} \left\{\phi_{k_1}(r_{\mathcal{P}_1})\cdots\phi_{k_N}(r_{\mathcal{P}_N})\right\}$$

donde $\phi_{k_i} = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}}$ y $\delta_P^\eta = 1$ para bosones. $\mathcal{P}_i$ es el elemento i-esimo de la permutación $\mathcal{P}$. Por ejemplo, si $\mathcal{P} = 23514$ es una permutación de la identidad 12345, $\mathcal{P}_1 = 2, \mathcal{P}_2 = 3, \mathcal{P}_3 = 5, \mathcal{P}_4 = 1$ y $\mathcal{P}_5 = 4$

» El efecto de la estadística – Límite clásico (cont.)

Así, teniendo en cuenta que el producto $\psi_K \psi_K^*$ hay $N! * N!$ términos pero solo $N!$ términos distintos,

$$
\begin{aligned}
|\psi_K|^2 &= \frac{1}{\prod_i n_i^K} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}}^{\eta} \left[\phi_{k_1}^*(r_{\mathcal{P}_1})\phi_{k_1}(r_1)\right] \cdots \left[\phi_{k_N}^*(r_{\mathcal{P}_N})\phi_{k_N}(r_N)\right] \\
&= \frac{1}{\prod_i n_i^K V^N} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}}^{\eta}\, e^{i\left[(k_1\cdot(r_1-r_{\mathcal{P}_1})+\cdots+k_N\cdot(r_N-r_{\mathcal{P}_N})\right]}
\end{aligned}
$$

Para relacionarlo fácil con la Z clásica, utilizo

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

» El efecto de la estadística – Límite clásico (cont.)

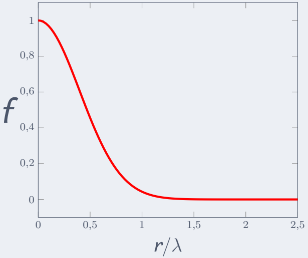
y mantengo la integración, ahora en $p = \hbar k$,

$$\boxed{Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N}p\, d^{3N}r\, e^{-\beta(p_1^2+p_2^2+\ldots+p_N^2)/2m} \sum_{\mathcal{P}} \delta_P^\eta \left[f(r_1 - r_{\mathcal{P}_1}) \cdots f(r_N - r_{\mathcal{P}_N}) \right]}$$

¿Cuánto vale $I = \int d^{3N}r \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}}^\eta\, f(r_1 - r_{P_1}) f(r_2 - r_{P_2}) \cdots f(r_N - r_{P_N})$?

Las permutaciones $\mathcal{P}$ las puedo clasificar de acuerdo a cuantas permutaciones de 2 índices respecto a la identidad contengan, y así separar en la suma sobre $\mathcal{P}$ los términos con 1, 2, 3... permutaciones de 2 índices. Por ejemplo, 12354 tiene una permutación $4 \leftrightarrow 5$, por ende solo r_{P_i} con $i = 4, 5$ difieren de r_i. En este caso la contribución en I sería

$$\int d^{3N}r\, \eta f(r_1 - r_1) f(r_2 - r_2) f(r_3 - r_3) f(r_4 - r_5) f(r_5 - r_4) = \int d^{3N}r\, \eta f(r_{45})^2$$



» El efecto de la estadística – Límite clásico (cont.)

En general,

$$I = \int d^{3N}r \left(1 + \eta \sum_{i<j} f_{ij} f_{ji} + \overset{1}{\cancel{\eta^2}} \sum_{i<j<k} f_{ij} f_{ik} f_{kj} + \cdots \right)$$

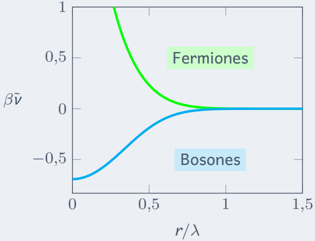
Si la temperatura es alta, el ancho (proporcional a λ) se achica y nos podemos quedar a la primera corrección (el resto tiene overlap despreciable),

$$I \simeq \int d^{3N}r \left(1 + \eta \sum_{i<j} f_{ij}^2 \right) \simeq \int d^{3N}r \prod_{i<j} (1 + \eta\, f_{ij}^2) \equiv \int d^{3N}r \, \exp\left(-\beta \sum_{i<j} \tilde{v}_{ij} \right)$$

en donde $\tilde{\nu}$ funciona como un análogo clásico de la interacción (para la función de partición!) (cf. Z clásica con interacciones).

» El efecto de la estadística – Límite clásico (cont.)

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



Es por esto que se suele decir que los Fermiones, a los fines de la estadística/termodinámica, se repelen cuando se *acercan*, mientras que los bosones se *atraen*. Más fuertemente cuanto mas cerca y/o mas baja T. Cabe remarcar, que aun en el caso de temperatura muy alta, si bien $\tilde{v}$ se vuelve despreciable, el factor (de Boltzmann!) $1/N!$ permanece.