

Física Estadística

4º curso Licenciatura de Físicas. 2011-2012

Lección 7: Gas ideal cuántico

- Introducción
- Sistema ideal de bosones o fermiones
- Ecuación de estado

1. Introducción.

Sabemos que para un conjunto partículas idénticas, la función de ondas asociada, Ψ , sólo puede ser simétrica o antisimétrica bajo la permutación de dos partículas:

$$\Psi(\dots, r_k, \dots, r_l, \dots) = \theta \Psi(\dots, r_l, \dots, r_k, \dots), \quad \theta = \pm 1,$$

lo que deja **invariante** a la densidad de probabilidad de la configuración bajo esa permutación:

$$|\Psi(\dots r_k \dots r_l \dots)|^2 = |\Psi(\dots r_l \dots r_k \dots)|^2,$$

lo que es consecuente con la propiedad cuántica de **indistinguibilidad**.

El **Principio de exclusión de Pauli**, a su vez enlaza el valor de θ con el valor entero o semi-entero del espín de las partículas. De esta forma podemos de clasificar a las partículas según su comportamiento colectivo:

bosones	espín	fermiones	espín
part α	0	electrón	1/2
átomo He (est fund)	0	positrón	1/2
mesón π	0	protón	1/2
fotón	1	neutrón	1/2
deuterón	1	muón	1/2
<hr/> Ψ simétrica, $\theta = +1$		<hr/> Ψ antisimétrica, $\theta = -1$	

Lo relevante de esta propiedad es que juega un papel esencial en las propiedades macroscópicas de sistemas con **muchos** grados de libertad.

2. Sistemas cuánticos ideales.

Sea sistema de N elementos puntuales confinados en V . Los niveles de cada partícula están determinados por los valores propios del momento \vec{p} y de la tercera componente del espín, $\sigma\hbar$, donde σ puede tomar $2s + 1$ valores: $-s, -s + 1, \dots, s - 1, s$. Suponemos que, en ausencia de un campo externo, los valores propios de la energía dependen de \vec{p} pero no del espín, $\epsilon_{\vec{p},\sigma} = \epsilon_{\vec{p}} = p^2/2m$, de modo que suponemos que cada valor tiene una degeneración $g = 2s + 1$.

El hamiltoniano se puede escribir (en segunda cuantización):

$$H = \sum_{\vec{p}} \sum_{\sigma} \epsilon_{\vec{p}} a_{\vec{p},\sigma}^+ a_{\vec{p},\sigma}$$

donde $a_{\vec{p},\sigma}^+$ ($a_{\vec{p},\sigma}$) es el operador creación (destrucción) de una partícula de momento \vec{p} y espín σ . $N_{\vec{p},\sigma} = a_{\vec{p},\sigma}^+ a_{\vec{p},\sigma}$ es el operador número con valores propios $n_{p\sigma} = 0, 1, 2, \dots$

La función de partición canónica es:

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} = \sum_{\{n_{p\sigma}\}} \exp\left(-\beta \sum_{p,\sigma} \epsilon_{\vec{p}} n_{p\sigma}\right) \delta\left(\sum_{p,\sigma} n_{p\sigma}, N\right) \quad (1)$$

La sencillez de esta expresión, consecuencia de ser H diagonal en la representación de números de ocupación, es aparente: la restricción en la suma impide que Z factorice como lo que refleja la existencia de **correlaciones cuánticas** asociadas con el principio de exclusión de Pauli y se hace difícil el cálculo de la suma.

Esta dificultad puede suavizarse utilizando la función de partición macrocanónica:

$$\Xi(\beta, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N \quad (2)$$

Sustituyendo obtenemos:

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_{p\sigma}\}} \delta\left(\sum_{p,\sigma} n_{p\sigma}, N\right) e^{-\beta \sum_{p,\sigma} \epsilon_p n_{p\sigma}} e^{\beta\mu \sum_{p,\sigma} n_{p\sigma}} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_{p\sigma}\}} \delta\left(\sum_{p,\sigma} n_{p\sigma}, N\right) \exp\left(\beta \sum_p \sum_{\sigma} (\mu - \epsilon_p) n_{p\sigma}\right). \end{aligned}$$

Para ver como simplificar más esta expresión, consideremos un sistema con sólo dos niveles accesibles. Definimos $a \equiv \exp[\beta(\mu - \epsilon_1)]$ y

$b \equiv \exp [\beta (\mu - \epsilon_2)]$. Se tiene:

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_1, n_2} \delta (n_1 + n_2, N) \exp [\beta \mu (n_1 + n_2)] \exp [-\beta (\epsilon_1 n_1 + \epsilon_2 n_2)] \\ &= \sum_N \sum_{n_1} \sum_{n_2} \delta (n_1 + n_2, N) a^{n_1} b^{n_2} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^N a^{N-n_2} b^{n_2}\end{aligned}$$

Pero sabemos que:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^N = \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{N=n_2}^{\infty}$$

y realizando el cambio de variables en el segundo sumando $n = N - n_2$ obtenemos:

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} a^n b^{n_2} = \prod_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n, \quad \alpha = a, b, \dots$$

Una expresión similar se obtiene en general, así:

$$\Xi = \prod_p \prod_{\sigma} \sum_{n_{p\sigma}} \exp [\beta (\mu - \epsilon_p) n_{p\sigma}] \quad (3)$$

Podemos entonces estudiar dos casos dependiendo del tipo de partículas que llenan los niveles energéticos:

- **Fermiones:** sólo es posible $n = 0, 1$, luego

$$\Xi (T, V, \mu) = \prod_p \prod_{\sigma} \left(1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_p)} \right)$$

- **Bosones:** $n = 0, 1, 2, \dots$, luego

$$\begin{aligned}\Xi (T, V, \mu) &= \prod_p \prod_{\sigma} \left(1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_p)} + e^{2\beta(\mu - \epsilon_p)} + \dots \right) \\ &\quad \text{serie geométrica} \\ &= \prod_p \prod_{\sigma} \left(1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_p)} \right)^{-1}\end{aligned}$$

Nota: la convergencia de esta serie requiere que:

$$\exp [\beta (\mu - \epsilon_p)] < 1 \quad \forall \epsilon_p$$

luego (suponiendo $\epsilon_{p=0} = 0$) implica que el potencial químico ha de ser negativo.

Los dos casos:

$$\Xi(T, V, \mu) = \prod_p \prod_\sigma \left(1 - \theta e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}\right)^{-\theta}, \quad \theta = \begin{cases} +1 & \text{bosones} \\ -1 & \text{fermiones} \end{cases}$$

Se trata de un buen ejemplo en el que la colectividad macrocanónica es matemáticamente más conveniente que la colectividad canónica, pues con la primera conseguimos que la función de partición factorice. Pero:

- Los factores se refieren a niveles energéticos individuales, no a partículas como en el gas de Boltzmann.
- El producto es infinito.

Así el potencial macrocanónico viene dado por:

$$\begin{aligned} VP(T, \mu) &= k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) \\ &= -\theta k_B T \sum_p \sum_\sigma \ln \left\{1 - \theta e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}\right\} \end{aligned}$$

Pero:

- ϵ_p es independiente de σ , por lo que \sum_σ sólo produce un factor g , la degeneración del nivel ϵ_p .
- Para sistemas macroscópicos, valores consecutivos de \vec{p} están lo suficientemente próximos para poder sustituir \sum_p por $V h^{-3} \int d\vec{p}$ (salvo para bosones a bajas temperaturas).

Finalmente:

$$VP = -\theta g k_B T \frac{V}{h^3} \int d\vec{p} \ln \left\{1 - \theta \exp\left(\frac{\mu - p^2/2m}{k_B T}\right)\right\}$$

Integrando sobre los ángulos y haciendo $x \equiv p^2/2mk_B T$:

$$P(T, \mu) = -\pi \theta g m^{3/2} (2k_B T)^{5/2} h^{-3} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \ln \left[1 - \theta \exp\left(-x + \frac{\mu}{k_B T}\right)\right]$$

Integrando por partes y usando, $\Lambda(T) = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$, se tiene

$$P(T, \mu) = \frac{2}{3} k_B T g \Lambda^{-3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{\exp(x - \mu/k_B T) - \theta} \quad (4)$$

Conviene reemplazar la dependencia en μ , por ejemplo por la densidad,

$$\rho = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_T = \frac{2}{3} g \Lambda^{-3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2} \exp(x - \mu/k_B T)}{[\exp(x - \mu/k_B T) - \theta]^2}$$

Combinando la ecuación de la presión y la ecuación de la densidad se tiene la P en función de ρ y T , esto es, obtenemos la **ecuación de estado para un gas ideal cuántico** (sin interacciones).

Otras propiedades se siguen de aquí usando relaciones termodinámicas familiares. Por ejemplo, se encuentra

$$\tilde{e}(T, \mu) \equiv \frac{U}{V} = \frac{3}{2} P \quad \rightarrow \quad P = \frac{2}{3} \tilde{e},$$

que también satisface el **gas de Boltzmann**, lo cual es notable puesto que la termodinámica que se obtenga de las ecuaciones del gas ideal cuántico es bien distinta. En particular, los gases ideales de bosones y fermiones, a pesar de no involucrar interacciones entre sus elementos, no satisfacen la definición de **gas perfecto** antes establecida, consecuencia de la existencia de las **correlaciones cuánticas** ya comentadas.

No es fácil obtener ecuaciones de estado explícitas a partir de las ecuaciones paramétricas anteriores; en lecciones posteriores veremos cómo hacerlo en casos particulares. Es relativamente sencillo obtener numéricamente información de dichas ecuaciones. Puede ser interesante saber que puede escribirse¹

$$P = nkT + \frac{\Lambda^3}{2^{3/2} \pi g} \rho P \int_1^\infty dy y^{-2} [\psi_\rho(y) - \psi_P(y)]$$

donde

$$\psi_\rho(y) = \tan^{-1} \frac{\tilde{\beta}_\rho (\ln y)^{1/2}}{1 + \tilde{\beta}_\rho y \int_1^\infty d\omega \frac{(\ln \omega)^{1/2}}{\omega(\omega - y)}}$$

$$\psi_P(y) = \tan^{-1} \frac{\tilde{\beta}_P (\ln y)^{3/2}}{1 + \tilde{\beta}_P y \int_1^\infty d\omega \frac{(\ln \omega)^{3/2}}{\omega(\omega - y)}}$$

con

$$\tilde{\beta}_\rho = \frac{4\sqrt{2\pi}g}{\rho\Lambda^3}, \quad \tilde{\beta}_P = \frac{8\sqrt{2\pi}gkT}{3P\Lambda^3}.$$

¹Hecho, por ejemplo, en M.M. Nieto, *J.Math.Phys.* **11**, 1346 (1970), donde también se trata la versión relativista de esta ecuación de estado (ver luego para fermiones).

Como primer método para obtener información física relevante con poco esfuerzo, estudiamos la ecuación de estado para pequeñas fugacidades,

$$z \equiv e^{\mu/k_B T} \ll 1,$$

lo que se corresponde con **efectos cuánticos débiles**. En este límite tenemos que:

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{\exp(x - \mu/k_B T) - \theta} = \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{e^x z^{-1} - \theta} \\ & = \int_0^\infty dx x^{3/2} e^{-x} z (1 - \theta z e^{-x})^{-1} \\ & = \int_0^\infty dx x^{3/2} e^{-x} z (1 + \theta e^{-x} z + e^{-2x} z^2 + \dots) \end{aligned}$$

que conduce a

$$P = g k_B T \Lambda^{-3} z \left(1 + \theta 2^{-5/2} z + 3^{-5/2} z^2 + \dots \right)$$

De la misma forma, se tiene:

$$\rho = g \Lambda^{-3} z \left(1 + \theta 2^{-3/2} z + 3^{-3/2} z^2 + \dots \right)$$

Invirtiendo ésta última expresión:

$$z = g^{-1} \Lambda^3 \rho \left[1 - \theta 2^{-3/2} g^{-1} \Lambda^3 \rho + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) g^{-2} \Lambda^6 \rho^2 + \dots \right]$$

y sustituyendo en la serie para P :

$$P = \rho k_B T \left[1 - \theta 2^{-5/2} g^{-1} \Lambda^3 \rho + \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{3^{3/2}} \right) g^{-2} \Lambda^6 \rho^2 + \dots \right]$$

$$P = \rho k_B T \left(1 - 0'1768 \theta g^{-1} \Lambda^3 \rho - 0'0033 g^{-2} \Lambda^6 \rho^2 + \dots \right) \quad (5)$$

Esta expresión es un **desarrollo del virial** (esto es, en potencias de la densidad) característico de gases imperfectos cuya desviación del comportamiento perfecto es consecuencia de (débiles) efectos cuánticos más que de interacciones.

Vemos en la anterior ecuación que la primera corrección al comportamiento perfecto tiene signo distinto para fermiones y bosones:

- **Fermiones** ($\theta = -1$): la presión (para valores de ρ y T dados) es mayor que la del gas perfecto: es como si existiera una fuerza repulsiva adicional entre fermiones (consecuencia del principio de exclusión en un entorno cooperativo) que desfavoreciese configuraciones con partículas muy próximas entre sí.
- **Bosones** ($\theta = 1$): la cooperatividad se manifiesta en un efecto como el que produciría una fuerza atractiva.

Ahora, a posteriori, podemos comentar sobre la validez de esta descripción. El parámetro relevante (perturbativamente) resulta ser

$$\delta \equiv g^{-1} \Lambda^3 \rho = g^{-1} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \rho,$$

llamado **parámetro de degeneración**, y la convergencia del desarrollo exige que $\delta < 1$ y pequeño. En particular, la aproximación **gas de Boltzmann** se sigue para $\delta \ll 1$, esto es,

- para temperaturas altas (dada la densidad), o
- para densidades bajas (dada la temperatura)

Por otra parte, δ será mayor (implicando efectos cuánticos más notables) cuanto menores sean T y ρ , de modo que los efectos cuánticos serán más notables en moléculas ligeras a T 's bajas. Es el caso del helio, en el que los efectos cuánticos llegan a manifestarse a nivel macroscópico. En el hidrógeno, más ligero, las interacciones son fuertes y sus efectos predominan sobre los cuánticos; por el contrario, las interacciones son débiles en el gas noble helio.

El desarrollo diverge para δ grande; el caso de un gas ideal cuántico **fuertemente degenerado** que requiere un tratamiento distinto del presente, y diferenciado para bosones y fermiones, como se hace en lecciones siguientes.

3. Números de ocupación.

En el formalismo de segunda cuantización, el valor medio, $\langle n_{p\sigma} \rangle$, del número de ocupación del estado (\vec{p}, σ) de momento lineal \vec{p} y tercera componente de espín σ es

$$\langle n_{p\sigma} \rangle = \text{Tr} (a_{p\sigma}^+ a_{p\sigma} \hat{\rho})$$

con el operador densidad de la colectividad macrocanónica

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Xi} \exp \left[\beta \sum_{\vec{p}} \sum_{\sigma} (\mu - \epsilon_p) a_{p\sigma}^+ a_{p\sigma} \right].$$

Usando n para designar $n_{p\sigma}$, la función de partición macrocanónica puede escribirse:

$$\Xi = \prod_{\vec{p}, \sigma} \sum_n e^{\beta(\mu - \epsilon_p)n}$$

y

$$\langle n_{p\sigma} \rangle = \frac{\sum_n n \exp [\beta (\mu - \epsilon_p) n]}{\sum_n \exp [\beta (\mu - \epsilon_p) n]} = \frac{\partial}{\partial (\beta \mu)} \ln \left\{ \sum_n \exp [\beta (\mu - \epsilon_p) n] \right\}$$

Pero sabemos que

$$\sum_n \exp [\beta (\mu - \epsilon_p) n] = \left[1 - \theta e^{\beta(\mu - \epsilon_p)} \right]^{-\theta},$$

luego

$$\langle n_{p\sigma} \rangle = \frac{\partial}{\partial (\beta \mu)} \ln \left[1 - \theta e^{\beta(\mu - \epsilon_p)} \right]^{-\theta} = -\theta \frac{-\theta e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}}{1 - \theta e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}}.$$

Esto es,

$$\langle n_{p\sigma} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} - \theta}$$

Así

$$\theta = \begin{cases} +1 & \text{estadística o distribución de Bose-Einstein} \\ -1 & \text{” Fermi-Dirac} \\ 0 & \text{” Maxwell-Boltz.} \end{cases}$$

Otra función de interés (por ejemplo, en el estudio de semiconductores) es

$$1 + \theta \langle n_{p\sigma} \rangle = \frac{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)}}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} - \theta}$$

que, para fermiones (esto es, $n = 0, 1$ de modo que $0 < \langle n_{p\sigma} \rangle < 1$), representa el número medio de huecos en (\vec{p}, σ) .