

# Física Estadística

Grado de Físicas

## Lección 4: Gas ideal cuántico

- Introducción
- Sistema ideal cuántico: bosones o fermiones
- Gas ideal cuántico: ecuación de estado
- Gas ideal cuántico débilmente degenerado

### 1. Introducción.

Un sistema cuántico de  $N$  partículas idénticas queda completamente descrito por su función de ondas:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (1)$$

que es solución de la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + V(r_1, r_2, \dots, r_N) \right] \Psi \quad (2)$$

dada una condición inicial. Ya hemos dicho que las partículas en un sistema cuántico son indistinguibles. Esto es debido a que el operador Hamiltoniano del sistema es simétrico respecto al intercambio de etiquetas posición ( $r_i$ ). Esto es, podemos definir el operador  $I(i, j)$   $i \neq j$ , que intercambia etiquetas:

$$I(i, j)\Psi(\dots, r_i, \dots, r_j, \dots) = \Psi(\dots, r_j, \dots, r_i, \dots) \quad (3)$$

y que conmuta con el Hamiltoniano del sistema:

$$[H, I(i, j)] = 0 \quad (4)$$

**Demostración:** Sean  $\phi_n(r_1, \dots, r_N)$  las funciones propias del Hamiltoniano, esto es:

$$H\phi_n(r_1, \dots, r_N) = E_n\phi_n(r_1, \dots, r_N) \quad (5)$$

donde  $E_n$  son los valores propios del Hamiltoniano que definen los niveles de energía posibles del sistema. Cualquier función de ondas se puede expresar en función de esta base del espacio de Hilbert:

$$\Phi(r_1, \dots, r_N) = \sum_n a_n \phi_n(r_1, \dots, r_N) \quad (6)$$

Aplicamos los operadores  $H$  e  $I(i, j)$  a esta función de ondas genérica:

$$\begin{aligned} HI(i, j)\Phi(\dots, r_i, \dots, r_j, \dots) &= H\Phi(\dots, r_j, \dots, r_i, \dots) \\ &= H \sum_n a_n \phi_n(\dots, r_j, \dots, r_i, \dots) \\ &= \sum_n a_n E_n \phi_n(\dots, r_j, \dots, r_i, \dots) \\ &= I(i, j) \sum_n a_n E_n \phi_n(\dots, r_i, \dots, r_j, \dots) \\ &= I(i, j)H\Phi(\dots, r_i, \dots, r_j, \dots) \end{aligned} \quad (7)$$

Por lo que  $[H, I(i, j)] = 0$ .

Al conmutar con el Hamiltoniano, el operador  $I(i, j)$  es parte del **conjunto completo de observables compatibles** del sistema y, por lo tanto, existe una función de ondas que es simultáneamente propia del Hamiltoniano y del operador  $I(i, j)$ . Sea  $\tilde{\Psi}$  esa función de ondas que debe de cumplir simultáneamente:

$$H\tilde{\Psi}(r_1, \dots, r_N) = E\tilde{\Psi}(r_1, \dots, r_N) \quad I(i, j)\tilde{\Psi}(r_1, \dots, r_N) = \theta\tilde{\Psi}(r_1, \dots, r_N) \quad (8)$$

donde  $\theta$  es el valor propio del operador  $I(i, j)$ . Observamos que si aplicamos dos veces el operador la función de ondas queda invariante:

$$\tilde{\Psi} = I(i, j)^2\tilde{\Psi} = \theta^2\tilde{\Psi} \quad (9)$$

esto es

$$\theta = \pm 1 \implies \tilde{\Psi}(\dots, r_i, \dots, r_j, \dots) = \pm \tilde{\Psi}(\dots, r_j, \dots, r_i, \dots) \quad (10)$$

Esto es **para un conjunto partículas idénticas, la función de ondas propia del hamiltoniano,  $\tilde{\Psi}$ , sólo puede ser simétrica o antisimétrica bajo la permutación de dos partículas.**

Notar que esta propiedad deja **invariante** a la densidad de probabilidad de la configuración bajo esa permutación:

$$\left| \tilde{\Psi}(\dots r_i \dots r_j \dots) \right|^2 = \left| \tilde{\Psi}(\dots r_j \dots r_i \dots) \right|^2,$$

Observamos también que si hacemos  $r_i \rightarrow r_j$  obtenemos:

$$\tilde{\Psi}(\dots, r_j, \dots, r_j, \dots) = \theta \Psi(\dots, r_j, \dots, r_j, \dots)$$

Esto es, tenemos dos situaciones:

- $\theta = -1$ :  $\Psi(\dots, r_j, \dots, r_j, \dots) = 0$ , luego la probabilidad de encontrar a dos partículas en el mismo lugar ( $|\tilde{\Psi}|^2$ ) es cero. Las partículas con esta propiedad se denominan **Fermiones**.
- $\theta = 1$ :  $\Psi(\dots, r_j, \dots, r_j, \dots) \neq 0$  luego la probabilidad de encontrar a dos partículas en el mismo lugar ( $|\tilde{\Psi}|^2$ ) no es cero (genéricamente). Las partículas con esta propiedad se denominan **Bosones**.

Este es el conocido como **Principio de exclusión de Pauli**.

Por último existe el **Principio de conexión spin-estadística** por el que se relaciona el valor de  $\theta$  con el valor entero o semi-entero del espín de las partículas. De esta forma se pueden clasificar a las partículas según su comportamiento colectivo:

bosones	espín	fermiones	espín
part $\alpha$	0	electrón	1/2
átomo He (est fund)	0	positrón	1/2
mesón $\pi$	0	protón	1/2
fotón	1	neutrón	1/2
deuterón	1	muón	1/2
$\Psi$ simétrica, $\theta = +1$		$\Psi$ antisimétrica, $\theta = -1$	

Esta propiedad es muy relevante porque juega un papel esencial en las propiedades macroscópicas de sistemas con **muchos** grados de libertad.

## 2. Sistemas cuánticos ideales.

Al igual que los sistemas clásicos ideales, los sistemas cuánticos ideales se definen como aquellos que tienen un operador hamiltoniano del tipo:

$$H(r_1, p_1, \dots, r_N, p_N) = \sum_{i=1}^N h(r_i, p_i)$$

Sabemos que, en este caso, una solución de la ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi$$

es de la forma:

$$\Psi_{k_1, \dots, k_N}(r_1, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(r_i) \quad E = \sum_{i=1}^N \epsilon(k_i)$$

donde  $\psi$  y  $\epsilon$  se obtienen de la solución de la ecuación de Schrödinger de una partícula:

$$h\psi_k = \epsilon(k)\psi_k$$

Observar que  $\Psi_{k_1, \dots, k_N}(r_1, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(r_i)$  NO tiene las propiedades de simetría bajo el intercambio de etiquetas de posición (fijos los niveles energéticos  $n_i$ ). Sabemos que debido a la simetría del hamiltoniano, la función de ondas del sistema DEBE de ser simétrica o antisimétrica bajo el intercambio de etiquetas en las coordenadas de posición. Esta propiedad se consigue simetrizando adecuadamente la anterior solución:

- **Fermiones:**

$$\Psi_{k_1, \dots, k_N}(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_{k_1}(r_1) & \psi_{k_1}(r_2) & \cdot & \psi_{k_1}(r_N) \\ \psi_{k_2}(r_1) & \psi_{k_2}(r_2) & \cdot & \psi_{k_2}(r_N) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_{k_N}(r_1) & \psi_{k_N}(r_2) & \cdot & \psi_{k_N}(r_N) \end{pmatrix} \quad (11)$$

que es el llamado **determinante de Slater**.

- **Bosones:**

$$\Psi_{k_1, \dots, k_N}(r_1, \dots, r_N) = C \sum_P \hat{P}(r_1, \dots, r_N) \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(r_i) \quad (12)$$

donde  $\hat{P}(r_1, \dots, r_N)$  es un operador que permuta las etiquetas y la suma se extiende sobre TODAS las posibles permutaciones de las mismas.  $C$  es la constante que normaliza la función de ondas.

Observar que el **Principio de exclusión de Pauli** en los sistemas ideales cuánticos se pueden interpretar de dos formas:

- **(1):** Dos fermiones NO pueden estar en la misma posición espacial (tiene probabilidad cero de observarse).
- **(2):** TODOS los estados energéticos monoparticulares deben de ser diferentes. De aquí la imagen de llenado de niveles energéticos cuando estamos tratando de un sistema ideal de fermiones.

## Representación de números de ocupación

De todo lo anterior observamos que para determinar el estado microscópico de un gas ideal cuántico es suficiente obtener los niveles energéticos,  $\epsilon(k)$ , del problema cuántico de una partícula y conocer el número de partículas que se encuentran en ese nivel,  $n(k)$ , pues con esos datos podemos reconstruir la función de ondas colectiva. De esta forma:

$$E = \sum_{i=1}^{\infty} n(i)\epsilon(i) \quad N = \sum_{i=1}^{\infty} n(i)$$

donde el carácter bosónico o fermiónico queda reflejado por el hecho que la ocupación de los niveles energéticos es diferente en cada caso:

$$\text{Bosones: } n(i) = 0, 1, 2, \dots \quad \text{Fermiones: } n(i) = 0, 1$$

Desde el punto de vista de la Física Estadística de Equilibrio esta información es todo lo que necesitamos para describir el comportamiento macroscópico de un sistema ideal cuántico.

### 3. Gas ideal cuántico: ecuación de estado

Sea sistema de  $N$  partículas confinadas en  $V$ . El Hamiltoniano del problema uniparticular viene dado por:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \right] \phi = \epsilon\phi$$

con la condición de contorno

$$\phi(r) = 0 \quad \forall r \in \partial V$$

Los niveles de energía de cada partícula están determinados por los valores propios del momento  $\vec{p}$  y su cuantización:  $\epsilon(\vec{k}) = p^2/2m = -\hbar^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)/2mL^2$ .

La función de partición canónica viene dada por:

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} = \prod_{\vec{k}} \sum_{n(\vec{k})} \exp \left( -\beta \sum_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}) n(\vec{k}) \right) \delta \left( \sum_{\vec{k}} n(\vec{k}), N \right) \quad (13)$$

La sencillez de esta expresión 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:

$$\Xi(\beta, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N \quad (14)$$

Sustituyendo obtenemos:

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \prod_{\vec{k}} \sum_{n(\vec{k})} \delta\left(\sum_{\vec{k}} n(\vec{k}), N\right) e^{-\beta \sum_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}) n(\vec{k})} e^{\beta\mu \sum_{\vec{k}} n(\vec{k})} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \prod_{\vec{k}} \sum_{n(\vec{k})} \delta\left(\sum_{\vec{k}} n(\vec{k}), N\right) \exp\left(\beta \sum_{\vec{k}} (\mu - \epsilon(\vec{k})) n(\vec{k})\right). \end{aligned}$$

Ahora podemos realizar la suma sobre  $N$  y obtenemos:

$$\Xi = \prod_{\vec{k}} \sum_{n(\vec{k})} \exp\left[\beta (\mu - \epsilon(\vec{k})) n(\vec{k})\right] \quad (15)$$

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

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

$$\Xi(T, V, \mu) = \prod_{\vec{k}} \left(1 + e^{\beta(\mu - \epsilon(\vec{k}))}\right)$$

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

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

Nota: la convergencia de esta serie requiere que:

$$\exp\left[\beta (\mu - \epsilon(\vec{k}))\right] < 1 \quad \forall \epsilon(\vec{k})$$

luego (suponiendo  $\epsilon(\vec{k}) = 0$ ) implica que el potencial químico ha de ser negativo en el caso de bosones.

Podemos tratar los dos casos simultáneamente:

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

Observamos que el producto se extiende sobre **TODOS los niveles energéticos accesibles por una partícula que son infinitos.**

El gas ideal cuántico es un buen ejemplo en el que la colectividad macrocanónica es matemáticamente más conveniente que la colectividad canónica.

El potencial macrocanónico viene dado por:

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

Para sistemas macroscópicos ( $L \rightarrow \infty$ ) y dada una temperatura, los valores consecutivos de los niveles de energía están lo suficientemente próximos para poder sustituir  $\sum_{\vec{k}}$  por  $\int d\vec{k}$ . Esta aproximación es razonable en general salvo en el caso de un sistema de bosones a muy bajas temperaturas en el que **TODAS** las partículas pueden colapsar en el mismo estado fundamental.

Si sabemos que  $\vec{p} = \hbar \vec{k}/L$ , entonces  $d\vec{k} = V d\vec{p}/h^3$  y obtenemos:

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

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

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

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

$$P(T, \mu) = \frac{2}{3} k_B T \Lambda^{-3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{\exp(x - \mu/k_B T) - \theta} \quad (16)$$

Conviene reemplazar la dependencia en  $\mu$ , por ejemplo por la densidad,

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

Combinando la ecuación de la presión y la ecuación de la densidad se tiene la  $P$  en función de  $\rho$  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

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

que también satisface el **gas de Boltzmann** que sabemos que es el límite de un gas cuántico cuando la temperatura tiende a infinito.

No es fácil obtener ecuaciones de estado explícitas a partir de las ecuaciones paramétricas anteriores.

#### 4. Gas ideal cuántico débilmente degenerado

Estudiemos de las anteriores expresiones el caso de fugacidades pequeñas:

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

lo que, veremos, 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

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

De la misma forma, se tiene:

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

Invirtiendo ésta última expresión:

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

y sustituyendo en la serie para  $P$ :

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

$$P = \rho k_B T \left( 1 - 0'1768 \theta \Lambda^3 \rho - 0'0033 \Lambda^6 \rho^2 + \dots \right) \quad (17)$$



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  $\rho$  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

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

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,  $\delta$  será mayor (implicando efectos cuánticos más notables) cuanto menores sean  $T$  y  $\rho$ , 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  $\delta$  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.