Estadística cuántica

Jesús Hernández Trujillo, Facultad de Química, UNAM

Considerar un sistema de partículas indistinguibles en el estado ν:

$$\nu = \{n_1, n_2, \ldots, n_j, \ldots\}$$

Además:

$$N = \sum_j n_j \quad \Rightarrow \quad \text{número de partículas en estado } \nu$$

$$E_{N\nu} = \sum_j \epsilon_j n_j \quad \Rightarrow \quad \text{energía del estado } \nu$$

Fermiones:	$n_j = 0, 1$	con restricción
Bosones:	$n_j = 0, 1, 2, \ldots$	sin restricción

Casos:

- Estadística de Bose-Einstein
- Estadística de Fermi-Dirac

$$\beta p V = \ln \Xi \,, \qquad \Xi = \sum_N \sum_\nu e^{-\beta(E_{N\nu} - \mu N)}$$

En términos de los números de ocupación de estados de una partícula:

$$\Xi = \sum_N \sum_{\{n_k\}} \exp\left[-\beta \sum_j (\varepsilon_j - \mu) n_j \right] \qquad N = \sum_j n_j$$

sujeto a

La restricción representada por $\{n_k\}$ complica evaluar la suma que define a Ξ.

La exponencial de la suma en el argumento de Ξ es igual al producto de las exponenciales:

$$\begin{aligned}\exp\left[-\beta\sum_j(\varepsilon_j-\mu)n_j\right] &= \exp\left[\sum_j\{-\beta\,(\varepsilon_j-\mu)n_j\}\right]\\ &= \Pi_j e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)n_j}\\ &= \Pi_j\left[e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}\right]^{n_j}\end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\{n_k\}}\Pi_j\left[e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}\right]^{n_j}$$

La doble suma expresa lo siguiente:

Paso 1. Se toma $N=0$ y la suma interna se hace para todos los valores de n_j cuya suma sea 0; la única opción es que todos los valores de n_j sean 0.

Paso 2. Se hace $N = 1$ y la suma interna se hace para todos los valores de n_j cuya suma sea 1.

Y así sucesivamente.

A manera de ilustración, considerar un sistema con 3 estados y los valores $N = 0, 1, 2$.

$N = 0$**:** En este caso: $n_0 = n_1 = n_2 = 0$. $\sum_{k=0}^{2} n_k = 0$.

$$\underbrace{\{0,0,0\}}_{\nu=0} \qquad E_{00} = \epsilon_0(0) + \epsilon_1(0) + \epsilon_2(0)$$

$N = 1$**:** Hay tres estados tales que $\sum_{k=0}^{2} n_k = 1$.

$$\underbrace{\{1,0,0\}}_{\nu=0}, \underbrace{\{0,1,0\}}_{\nu=1}, \underbrace{\{0,0,1\}}_{\nu=2} \qquad \begin{aligned} E_{10} &= \epsilon_0(1) + \epsilon_1(0) + \epsilon_2(0) = \epsilon_0 \\ E_{11} &= \epsilon_0(0) + \epsilon_1(1) + \epsilon_2(0) = \epsilon_1 \\ E_{12} &= \epsilon_0(0) + \epsilon_1(0) + \epsilon_2(1) = \epsilon_2 \end{aligned}$$

$N=2$: Hay seis estados tales que $\sum_{k=0}^{2} n_k = 2$.

$$\underbrace{\{2,0,0\}}_{\nu=0}, \underbrace{\{0,2,0\}}_{\nu=1}, \underbrace{\{0,0,2\}}_{\nu=2}$$

$$\begin{aligned} E_{20} &= \epsilon_0(2)+\epsilon_1(0)+\epsilon_2(0)=2\epsilon_0 \\ E_{21} &= \epsilon_0(0)+\epsilon_1(2)+\epsilon_2(0)=2\epsilon_1 \\ E_{22} &= \epsilon_0(0)+\epsilon_1(0)+\epsilon_2(2)=2\epsilon_2 \end{aligned}$$

$$\underbrace{\{1,1,0\}}_{\nu=3}, \underbrace{\{1,0,1\}}_{\nu=4}, \underbrace{\{0,1,1\}}_{\nu=5}$$

$$\begin{aligned} E_{23} &= \epsilon_0(1)+\epsilon_1(1)+\epsilon_2(0)=\epsilon_0+\epsilon_1 \\ E_{24} &= \epsilon_0(1)+\epsilon_1(0)+\epsilon_2(1)=\epsilon_0+\epsilon_2 \\ E_{25} &= \epsilon_0(0)+\epsilon_1(1)+\epsilon_2(1)=\epsilon_1+\epsilon_2 \end{aligned}$$

La función de partición es

$$\Xi = \sum_{N=0}^{2} \sum_{\{n_k\}} \Pi_j [e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}]^{n_j}$$

- La suma interna contiene los tres bloques anteriores, cada uno sujeto a $\sum_{k=0}^{2} n_k = N$.
- La segunda doble suma es equivalente a sumar sobre todos los estados de 1 partícula sin incluir restricción en el número de partículas:

$$\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{n_0=0}^{2} \sum_{n_1=0}^{2} \sum_{n_2=0}^{2} \exp[-\beta(\epsilon_0 - \mu)n_0] \exp[-\beta(\epsilon_1 - \mu)n_1] \exp[-\beta(\epsilon_2 - \mu)n_2] \\
&= \sum_{n_0=0}^{2} \exp[-\beta(\epsilon_0 - \mu)n_0] \sum_{n_1=0}^{2} \exp[-\beta(\epsilon_1 - \mu)n_1] \sum_{n_2=0}^{2} \exp[-\beta(\epsilon_2 - \mu)n_2]
\end{aligned}$$

Por lo tanto, la expresión de Ξ es un producto de sumas sin restricciones en los números de partículas:

$$\Xi = \Pi_{j=0}^{2} \left\{ \sum_{n_j=0}^{2} \left[e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right]^{n_j} \right\}$$

partículas independientes.

En general:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_k\}} \Pi_j \left[e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right]^{n_j} = \Pi_{j=0}^{\infty} \left\{ \sum_{n_j=0}^{\infty} \left[e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right]^{n_j} \right\}$$

La suma interna con la restricción seguida de la suma sobre todos los números de partículas es equivalente a la suma sobre todos los números de ocupación sin imponer restricción alguna y su posterior multiplicación sobre todos los estados de una partícula.

Nótese que no hay restricción sobre los valores de n_j (estadística de Bose-Einstein);

Ahora, simplificar

$$\Xi = \Pi_{j=0}^{\infty} \left\{ \sum_{n_j=0}^{\infty} \left[e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right]^{n_j} \right\}$$

Usar la serie geométrica:

$$\sum_{k=0}^{\infty} x^k = \frac{1}{1-x}, \quad |x| < 1$$

entonces:

$$\Xi = \Pi_{j=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_j)}} \right\}$$

Por lo tanto:

$$\beta pV = \ln \Xi = \ln \left\{ \Pi_{j=0}^{\infty} [1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_j)}]^{-1} \right\}$$
$$= -\sum_j \ln \left[1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_j)} \right]$$

Ahora, calcular el número de ocupación promedio del estado j sobre todo el ensamble.

El número de partículas es

$$N = \langle N \rangle = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial(\beta\mu)}$$
$$= -\sum_j \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \left\{ \ln \left[1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_j)} \right] \right\}$$
$$= \sum_j \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon_j)}}{1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_j)}}$$

Además:

$$\langle N \rangle = \sum_j \langle n_j \rangle$$

Por lo tanto:

$$\langle n_j \rangle = \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon_j)}}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_j)}}$$

Función de distribución de Bose-Einstein

Cuando $\mu = \varepsilon_j$:

- $\langle n_j \rangle$ diverge (Condensación de Bose).
  Puedes ver un video sobre ^{4}He AQUÍ.
- Efectos cuánticos a escala macroscópica a bajas temperaturas.
- Superfluidez.

- El estudio de gases cuánticos ultrafríos (bosónicos o fermiónicos) es un tema actual en la comunidad científica.
- Son de interés en el estudio de superfluidez y superconductividad.
- Las mezclas isotópicas de litio son relevantes en este campo.

SUPERFLUIDITY SCIENCE sciencemag.org 29 AUGUST 2014 • VOL 345 ISSUE 6200 1035

A mixture of Bose and Fermi superfluids

I. Ferrier-Barbut,* M. Delehaye, S. Laurent, A. T. Grier,† M. Pierce, B. S. Rem,‡ F. Chevy, C. Salomon

Superconductivity and superfluidity of fermionic and bosonic systems are remarkable many-body quantum phenomena. In liquid helium and dilute gases, Bose and Fermi superfluidity has been observed separately, but producing a mixture in which both the fermionic and the bosonic components are superfluid is challenging. Here we report on the observation of such a mixture with dilute gases of two lithium isotopes, lithium-6 and lithium-7. We probe the collective dynamics of this system by exciting center-of-mass oscillations that exhibit extremely low damping below a certain critical velocity. Using high-precision spectroscopy of these modes, we observe coherent energy exchange and measure the coupling between the two superfluids. Our observations can be captured theoretically using a sum-rule approach that we interpret in terms of two coupled oscillators.

Un poco de historia:

6.8.2 BE Statistics and Discovery of BE Condensation

On 4th June, 1924, S.N. Bose, then a 30 year old reader (associate professor?) at Dacca university in East Bengal (then a part of British ruled India, now the capital of Bangladesh), sent a short manuscript to Albert Einstein who, at that time, was a professor at Berlin and already a legendary figure. The manuscript was written in English and was accompanied by a handwritten covering letter which we quote:

"Respected Sir,

I have ventured to send you the accompanying article for your perusal and opinion. I am anxious to know what you think of it ... I do not know sufficient German to translate the paper. If you think the paper worth publication I shall be grateful if you arrange for its publication in Zeitschrift für Physik,".

In his letter, addressed to Einstein, Bose also added "though complete stranger to you, I do not hesitate in making such a request. Because we are all your pupil though profiting only from your teaching through your writings.."

Einstein himself translated the article into German and in early July 1924 submitted the paper to Zeitschrift für Physik as a single-author paper in Bose's name (Bose 1924). As translator's note he added the following remarks:
"In my opinion Bose's derivation of the Planck formula constitutes an important advance. The method used also yields the quantum theory of the ideal gas, as I will work out in detail elsewhere".

Although Bose might not have fully realized the great importance of his discovery, this little known Indian became immortal when P.A.M. Dirac first coined the term "Boson" after S.N. Bose. Undoubtedly, he got his well-deserved credit because of Einstein who was not only instrumental in publishing his article but soon generalised his results to particles of finite mass and discovered the condensation phenomenon which is now commonly referred to as the Bose-Einstein condensation. In the beginning, everybody seemed to be skeptical about the possibility of experimental observation of BE condensation; even Einstein remarked in December 1924 in a letter addressed to Ehrenfest: "the theory is pretty, but is there also some truth to it?"

Chowdhyry & Stauffer, Principles of Equilibrium Statistical Mechanics Wiley-VCH, 2000.

En este caso, hay que restringir los números de ocupación a 0 ó 1:

$$\Xi = \Pi_{j=0}^{\infty} \left\{ \sum_{n_j=0}^{1} \left[e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right]^{n_j} \right\} = \Pi_{j=0}^{\infty} \left[1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_j)} \right]$$

Por lo tanto:

$$\beta p V = \ln \Xi = \sum_j \ln \left[1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_j)} \right]$$

Además:

$$\langle n_j \rangle = \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon_j)}}{1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_j)}}$$

Función de distribución de Fermi-Dirac

En resumen:

$$\Xi_{FD,BE} = \Pi_j \left[1 \,\substack{+\\-}\, e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}\right]^{\substack{+\\-}}$$

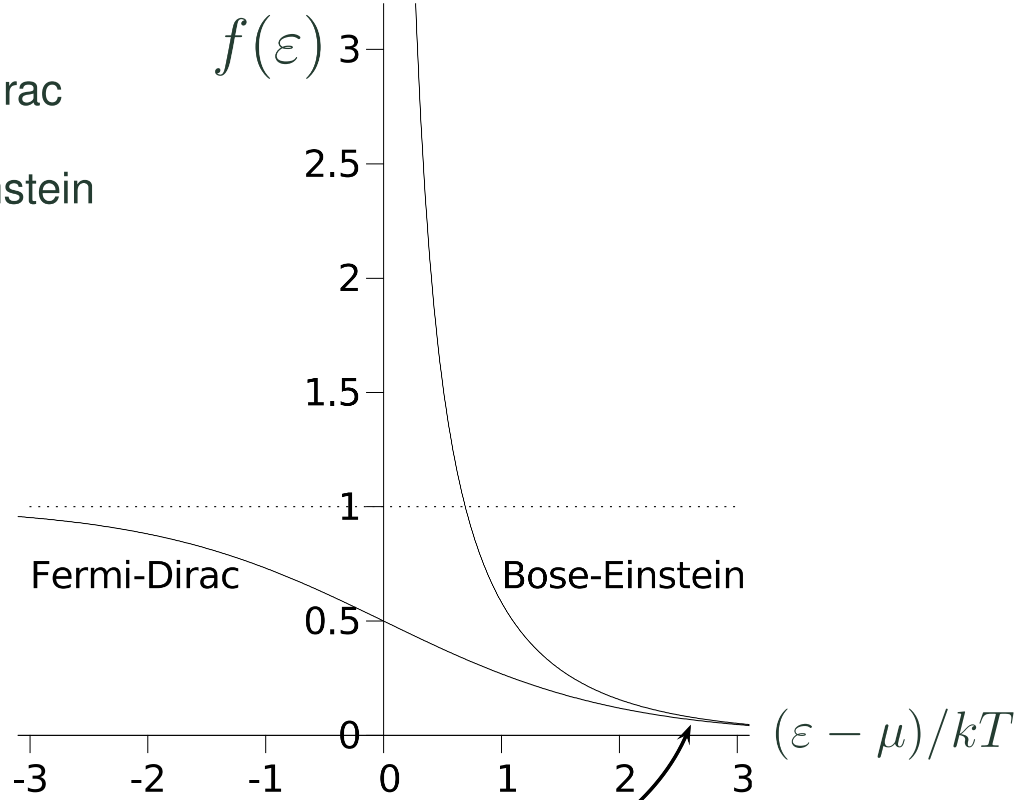
$$\langle n_j \rangle_{FD,BE} = \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon_j)}}{1 \,\substack{+\\-}\, e^{\beta(\mu-\varepsilon_j)}}$$

De manera equivalente:

$$f(\varepsilon_j) \equiv \langle n_j \rangle = \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon_j)}}{1 \pm e^{\beta(\mu-\varepsilon_j)}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j-\mu)} \pm 1}$$

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} & : \text{ Fermi–Dirac} \\ \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1} & : \text{ Bose-Einstein} \end{cases}$$

Fermi–Dirac: $f(\mu) = 1/2$



Límite clásico

$\downarrow$

$(\beta \to 0,\ f(\varepsilon) \ll 1)$

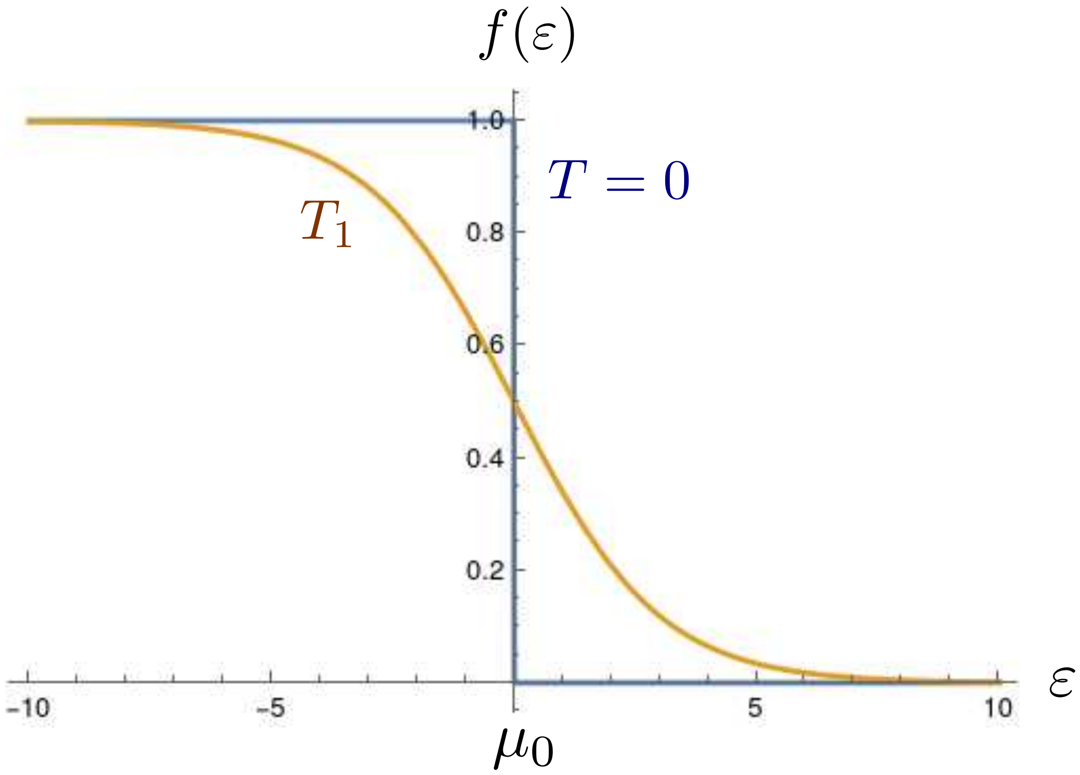
$\downarrow$

$$\overbrace{f(\varepsilon) \approx e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}^{\textit{Misma función de distribución}} \longleftarrow e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \gg 0$$

Regimen	tipo de partícula	ocupación promedio de un nivel
Clásico	Fermión	$\ll 1$
	Bosón	$\ll 1$
Cuántico	Fermión	< 1
	Bosón	$\gg 1$ para estados de menor energía

Ver: Ch. Kittel, *Thermal Physics*, W. H. Freeman & Co. 1980.

FD (ej, electrones en metales): efecto de la temperatura:



En general:
$\mu = \mu(T)$

- $T_F = E_F/k$.
- A 0 K, $f(\varepsilon)$ es una función escalón.
- : μ_0 energía de Fermi a 0 K.

Dado que $\sum_j \langle n_j \rangle = N$:

$$\langle N \rangle = \sum_j \langle n_j \rangle = \sum_j \left[e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} \pm 1 \right]^{-1}$$

A T grande (β pequeño), $e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} \ggg 0$.

En el llamado límite clásico:

$$\langle n_j \rangle = \left[e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right]^{-1} = e^{\beta(\mu - \varepsilon_j)}$$

por lo que

$$\langle N \rangle = \sum_j e^{\beta(\mu - \varepsilon_j)} = e^{\beta\mu} \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j},$$

$$e^{\beta\mu} = \frac{\langle N \rangle}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}}$$

Al sustituir este resultado en $\langle n_j \rangle$:

$$\langle n_j \rangle = e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} = \left[e^{\beta\mu}\right] e^{-\beta\varepsilon}$$
$$= \left[\frac{\langle N \rangle}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}}\right] e^{-\beta\varepsilon_j}$$

Al reacomodar, se obtiene la probabilidad de encontrar una partícula en el estado j:

$$P_j = \frac{e^{-\beta\varepsilon_j}}{q} = \frac{\langle n_j \rangle}{\langle N \rangle}$$

donde

$$q = \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j} \qquad \Rightarrow \textit{Función de partición de una partícula}$$

En el límite clásico, la probabilidad de encontrar una partícula en el estado j se expresa:

- en términos de la función de partición de 1 partícula o
- como la fracción de la población promedio del estado.

El siguiente paso, es obtener la función de partición canónica del sistema de partículas independientes en el límite clásico.

De la termodinámica clásica, para una substancia pura: $G = \mu N$.

Dado que $G = A + pV$:

$$\beta\mu \langle N \rangle = \beta \langle A \rangle + \beta pV$$

Dado que

$$\beta \langle A \rangle = -\ln Q \quad \text{y} \quad \beta p V = \ln \Xi$$

Función de partición canónica del sistema de partículas

entonces:

$$\beta\mu \langle N \rangle = -\ln Q + \ln \Xi$$
$$\ln Q = -\beta\mu \langle N \rangle + \ln \Xi$$

Además:

$$\Xi = \Pi_j [1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}]^{\pm 1}$$
$$\ln \Xi = \pm \sum_j \ln[1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}]$$

Ahora, aproximaremos la función logaritmo natural con una serie de Taylor:

$$\ln[1 \pm x] = \pm x - \frac{x^2}{2} \pm \frac{x^3}{3} - \dots$$

En este caso, x se identifica con la función exponencial. Cuando x es pequeño:

$$\ln[1 \pm x] = \pm x$$

Esto se cumple cuando $\beta(\varepsilon_j - \mu) \ggg 0$.

Por lo tanto:

$$\ln\, \Xi = \pm \sum_j [\pm e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}] = \sum_j e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}$$

Al sustituir en la expresión de $\ln Q$:

$$\begin{aligned}\ln Q &= -\beta\mu \langle N \rangle + \sum_j e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \\ &= -\beta\mu \langle N \rangle + e^{\beta\mu} \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j} = -\beta\mu \langle N \rangle + e^{\beta\mu}\, q\end{aligned}$$

Dado que

$$e^{\beta\mu} = \frac{\langle N \rangle}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}} = \frac{\langle N \rangle}{q}$$

entonces

$$\ln Q = -\beta\mu \langle N \rangle + \langle N \rangle$$

Adicionalmente:

$$\ln e^{\beta\mu} = \beta\mu = \ln \frac{\langle N \rangle}{q}; \qquad \beta\mu = \ln \langle N \rangle - \ln q$$

Por lo tanto:

$$\ln Q = -\langle N \rangle \ln \langle N \rangle + \langle N \rangle \ln q + \langle N \rangle$$

Por la aproximación de Stirling, $\ln[\langle N\rangle !] = \langle N\rangle \ln \langle N\rangle - \langle N\rangle$:

$$\begin{aligned}\ln Q &= \langle N\rangle \ln q - \ln[\langle N\rangle !]\\ &= \ln q^{\langle N\rangle} - \ln[\langle N\rangle !]\end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$Q = \frac{q^{\langle N\rangle}}{\langle N\rangle !}$$

Simplificar la notación e introducir las variables independientes:

$$\boxed{Q(N,V,T) = \frac{q(V,T)^N}{N!}}$$

Función de partición canónica de un sistema de partículas independientes en la distribución de Boltzmann