# Capítulo 1

# Gases imperfectos

## 1.1 Cuánticos –reubicar

Ensamble de $\mathcal{N}$ sistemas $(k = 1, 2, ..., \mathcal{N})$. Cada uno tiene su estado descripto por

$$\Psi^k(\mathbf{x}, t), \qquad \hat{H}\Psi^k = i\hbar\frac{\partial\Psi^k}{\partial t} \quad \forall k$$

Si son estados puros entonces

**Todos son la *misma* combinación lineal de la base.**

$$\Psi^k = \sum_n a_n(t)\phi_n(\mathbf{x}) \qquad \{\phi_n\} \text{ set ortonormal}$$

Un estado puro es superposición coherente de una base

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}a^k_m = \sum_n H_{mn}a^k_n$$

El sistema k-ésimo puede describirse a partir de $\Psi^k$ o bien a partir de los coeficientes $\{a_n\}$.

Definimos un operador de densidad,

**Promedio en el ensamble de la interferencia cuántica entre $\phi_m$ y $\phi_n$. $p_k$ es la probabilidad del estado $k$.**

$$\rho_{mn} \equiv \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k a^k_m (a^k_n)^*$$

el cual proviene de

$$\hat{\rho}_{mn} = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \left|\Psi^k\right\rangle \left\langle\Psi^k\right|$$

**¿Y los índices $mn$ capo?**

Puede verse que se cumple

$$i\hbar\dot{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}],$$

un teorema de Liouville cuántico.

Sea el valor medio de $\hat{G}$

$$\langle G \rangle_{ENS} = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \langle G \rangle_k = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \langle \Psi^k | \hat{G} | \Psi^k \rangle_k = \sum_k p_k \int \sum_i a_i^{k*} \phi_i^* \hat{G} \sum_j a_j^k \phi_j dx$$

$$\langle G \rangle_{ENS} = \sum_k p_k \sum_i \sum_j a_i^{k*} a_j^k \int \phi_i^* G \phi_j dx = \sum_i \sum_j \left( \sum_k p_k a_i^{k*} a_j^k \right) G_{ij}$$

$$\langle G \rangle_{ENS} = \sum_i \sum_j \rho_{ij} G_{ij} = \text{ Traza } (\hat{\rho}\hat{G}) = \sum_i [\rho G]_{ii}$$

Ahora, si el conjunto $\{\phi_n\}$ fuesen autoestados de $\hat{G}$ entonces

$$\int dx \phi_i^* G \phi_j = \int dx \phi_i^* \phi_j g_j = \delta_{ij} g_j = g_i$$

$$\langle G \rangle_{ENS} = \sum_k p_k \sum_i a_i^{k*} a_i^k g_i = \sum_k p_k \sum_i |a_i^k|^2 g_i$$

La matriz densidad $\hat{\rho}$ se define de modo que sus elementos $\rho_{ij}$ resultan

$$\langle \phi_i | \hat{\rho} | \phi_j \rangle = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \langle \phi_i | \Psi^k \rangle \langle \Psi^k | \phi_j \rangle = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \int dx \phi_i^* \sum_l a_l^k \phi_l \int dx' \phi_j \sum_m a_m^{k*} \phi_m^*$$

$$\langle \phi_i | \hat{\rho} | \phi_j \rangle = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \sum_l \sum_m a_l^k a_m^{k*} \int dx \phi_i^* \phi_l \int dx' \phi_j \phi_m^* = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k \sum_l \sum_m a_l^k a_m^{k*} \delta_{il} \delta_{jm}$$

$$\rho_{ij} = \sum_k p_k a_i^k a_j^{k*}$$

El primer postulado de la QSM es asegurarse de que $\rho_{ij} \propto \delta_{ij}$, es decir que EN PROMEDIO no hay correlación entre funciones $\{\phi_i\}$ para diferentes miembros $k$ del ensamble. El elemento $\rho_{ij}$ es el promedio en el ensamble de la interferencia entre $\phi_i$ y $\phi_j$.

En la práctica los ensambles serán mezcla, una superposición de estados puros pero incoherente, de modo que

**Es muy difícil preparar un ensamble puro.**

$$\hat{\rho} = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} p_k |\Psi^k\rangle \langle \Psi^k| \qquad p_k \geq 0 \quad \sum_k p_k = 1$$

donde $p_k$ serán las *abundancias relativas* de los estados puros $\Psi^k$.

Para un ensamble puro sería

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$$

donde no hay supraíndice $k$ puesto que todos son el mismo estado.

Un estado puro puede escribirse

$$\Psi^k = \sum_n a_n \phi_n, \qquad \text{o bien} \qquad |\Psi^k\rangle = \sum_n a_n |\phi_n\rangle$$

y sabemos que el valor de expectación será

$$\langle A \rangle_k = \langle \Psi^k | \hat{A} | \Psi^k \rangle = \int dx \Psi^{k*} A \Psi^k$$

Un estado mezcla será en cambio

$$|\xi\rangle \cong \sum_n p_n |\phi_n\rangle \tag{1.1}$$

donde $\sum_n p_n = 1$ y $p_n \in \mathbb{R} > 0$. Pero $|\xi\rangle$ no es un estado de sistema como $\Psi^k$ pués

$$|\xi\rangle \neq \sum_n c_n |\phi_n\rangle \tag{1.2}$$

no hay cambio de base que lleve (1.1) al miembro derecho de (1.2). Entonces

$$\langle A \rangle_\xi \neq \langle \xi | \hat{A} | \xi \rangle$$

Pero como en la práctica lo que se tiene son estados mezcla, la matriz de densidad $\hat{\rho}$ permite trabajar con ellos tranquilamente.

Sea que evaluamos el valor medio de $\hat{G} = \hat{\mathcal{H}}$ que será la energía $\langle E \rangle$ en autoestados de $\hat{\mathcal{H}}$.

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle_{ENS} = \langle E \rangle = \sum_k p_k \sum_i \sum_j a_i^{k*} a_j^k \int \phi_i^* \phi_j E_j = \sum_k p_k \sum_j a_j^{k*} a_j^k E_j$$

$$\langle E \rangle = \sum_k p_k \sum_j a_j^{k*} a_j^k E_j = \sum_j \left( \sum_k p_k a_j^{k*} a_j^k \right) E_j = \sum_j \rho_{jj} E_j$$

Se tiene que $\hat{\rho}$ es diagonal para un operador $\hat{G}$ tal que utilizamos la base de autoestados.

Querremos que esto valga para cualquier base entonces necesitaremos que las fases sean números aleatorios:

$$\rho_{ij} = \sum_{k}^{\mathcal{N}} p_k a_i^{k*} a_j^k = \sum_{k}^{\mathcal{N}} p_k |a_i^k||a_j^k| \,\mathrm{e}^{i(\theta_i^k - \theta_j^k)}$$

y asi además son equiprobables (microcanónico) los estados base accesibles,

$$p_k = \frac{1}{\mathcal{N}} \qquad \text{y} \qquad |a_i^k| = |a_i| \quad \forall k$$

y asimismo pedimos que para cada miembro del ensamble la amplitud sea la misma, se tiene

$$\rho_{ij} = |a_i||a_j| \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k}^{\mathcal{N}} \mathrm{e}^{i(\theta_i^k - \theta_j^k)} = |a_i||a_j| \delta_{ij}$$

donde se han usado fases al azar, de modo que

$$\rho_{ij} = |a_i|^2 \delta_{ij} = \rho_i \delta_{ij}$$

**Esto no está consistente: colapsas la delta o no, papi?**

y entonces

$$\begin{cases} \rho_i = \dfrac{1}{\Gamma} \\ \rho_i = 0 \end{cases}$$

Entonces $\rho_i$ será la probabilidad del estado de base $\phi_i$. Se sigue que el operador densidad del microcanónico puede escribirse

$$\hat{\rho} = \sum_i |a_i|^2 \left|\phi_i\right\rangle \left\langle\phi_i\right|$$

de manera que es una superposición incoherente de estados de la base $\{\phi_i\}$

$$\hat{\rho} = \sum_i \rho_i \left|\phi_i\right\rangle \left\langle\phi_i\right|$$

y al final del día

$$\rho_{kl} = \langle\phi_k|\hat{\rho}|\phi_l\rangle = \sum_i \rho_i \left\langle\phi_k|\phi_i\right\rangle \left\langle\phi_i|\phi_l\right\rangle = \sum_i \rho_i \delta_{ki}\delta_{il} = \rho_k \delta_{kl}$$

$$\Omega = 1 \text{ ensamble puro} \qquad\qquad S = k \log \Omega = 0$$

$$\rho_{mn} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k}^{\mathcal{N}} a_m^{k*} a_m^k = a_m a_n^*$$

si es la misma $\Psi \forall k$ el sistema se halla en una combinación lineal de $\phi_n$, o bien

$$\rho_{mn} = |a_m|^2 \delta_{mn}$$

el sistema se halla en un único autoestado $\phi_n$

$$\Omega > 1 \text{ ensamble mezcla}$$

### 1.1.1 Resumen formalismo

$$\rho_{ij} = \rho_i \delta_{ij}$$

$$\rho_i = \frac{1}{\Omega} \qquad \text{Microcanónico}$$

$$\rho_i = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i}}{Q_N(V,T)} \qquad \text{Canónico}$$

$$\rho_i = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i + \beta \mu N_i}}{\Xi(z,V,T)} \qquad \text{Gran canónico}$$

$$\hat{\rho} = \sum_i |\phi_i\rangle \, \rho_i \, \langle \phi_i| \qquad \text{Traza } (\hat{\rho}) = 1 \text{ bien normalizado}$$

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Omega} \sum_i^{\text{ACC}} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = \frac{1}{\Omega} \hat{\mathbb{1}}^{\text{ACC}} \qquad \text{Tr } (\hat{\rho}) = 1$$

donde $\hat{\mathbb{1}}^{\text{ACC}}$ es una indentidad con 0 para los sitios de la diagonal donde no hay estado accesible. Luego Traza $(\hat{\mathbb{1}}^{\text{ACC}}) = \Omega$. Para los otros dos casos,

$$\hat{\rho} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i}}{Q_N(V,T)} \sum_i^{\text{ACC}} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i}}{Q_N(V,T)} \hat{\mathbb{1}}^{\text{ACC}} \qquad \text{Tr } (\hat{\rho}) = \frac{1}{Q_N} \text{Tr } (\mathrm{e}^{-\beta E_i} \hat{\mathbb{1}}^{\text{ACC}})$$

$$\hat{\rho} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i + \beta \mu N_i}}{\Xi(z,V,T)} \sum_i^{\text{ACC}} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i + \beta \mu N_i}}{\Xi(z,V,T)} \hat{\mathbb{1}}^{\text{ACC}} \qquad \text{Tr } (\hat{\rho}) = \frac{1}{\Xi} \text{Tr } (\mathrm{e}^{-\beta E_i + \beta \mu N_i} \hat{\mathbb{1}}^{\text{ACC}})$$

El conteo de estados se hace cuánticamente de modo que no hay paradoja de Gibbs. Los estados accesibles en el microcanónico $(\Omega)$ son tales que sus probabilidad es

$$|a_i|^2 = \frac{1}{\Omega} \quad \forall i \text{ accesible}$$

Serán aquellos de la base $\{\phi_i\}$ en cuestión tales que la energía resulte vale entre $E$ y $E + \Delta E$.

Los dos postulados

- i) Equiprobabilidad
- ii) Fases al azar

aseguran que no hay correlación entre las funciones $\{\phi_i\}$ (en promedio).

## 1.2 Gases reales

Función canónica de un gas real. Surge una integral configuracional

$$Z_N = \int d^3q_1...d^3q_N \, \mathrm{e}^{-\beta \sum_{i<j} V_{ij}}$$

En el gran canónico tenemos $\Xi(Z_N)$. Potencial de Lenard-Jones

$$\frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6}$$

Definimos $f_{ij} = \mathrm{e}^{-\beta V_{ij}} - 1$ y expresamos todo en términos de $f_{ij}$. Estudiamos con los N-grafos.

El gas real lo estudiamos clásicamente, entonces

$$Q_N = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \, \mathrm{e}^{-\beta H(p,q)}$$

si bien aparece $h$ (constante de Planck) no hablamos de funciones de onda; como sí sucede en una expansión cuántica

$$Z_N = \int d^{3N}q \prod_{i<j}(1 + f_{ij})$$

**Cada grafo puede verse en una matriz de adyacencias $M_{ij}$**

la cual tendrá $(N-1)N/2$ productos y $2^{N(N-1)/2}$ términos sumando de modo que serán esa cantidad de integrales

| | |
|---|---|
| N=2 $\rightarrow$ | 1 producto y $2^1$ términos |
| N=3 $\rightarrow$ | 3 productos y $2^3 = 8$ términos |
| N=4 $\rightarrow$ | 6 productos y $2^6 = 64$ términos |
| N=10 $\rightarrow$ | 45 productos y $2^{45} \cong 3.5 \cdot 10^{13}$ términos |

Cada uno de los N-grafos (integrales) puede factorizarse en l-racimos (l-grafo conexo). Un dado N-grafo, por ejemplo

**Cada integral puede verse como un grafo.**

DIBUJO=

$$\int d^3r_1 d^3r_2 f_{12} \int d^3r_3 \int d^3r_4 d^3r_6 f_{46} \int d^3r_5 \times$$
$$\int d^3r_7 d^3r_8 d^3r_9 d^3r_{10} f_{78} f_{79} f_{710} f_{89} f_{910}$$

tiene dos 1-racimo, dos 2-racimos y un 4-racimo.

Un dado l-racimo tendrá al menos l-1 términos $f_{ij}$ para asegurar la conexión. El máximo será $l(l-1)/2$. Se cumple

**Términos $f_{ij}$ son los links en el lenguaje de grafos.**

$$N = \sum_{l=1}^{N} l \cdot m_l \qquad \text{suma en racimos} \tag{2.1}$$

siendo $l$ el número de partículas del racimo y $m_l$ el número de l-racimos y sujeta a

$$N = 1 \cdot 2 + 2 \cdot 2 + 4 \cdot 1 = 10 \qquad \{m_l\} = (2, 2, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$$

DIBUJO

Claramente separando en racimos cuento las partículas con (2.1).

**Cada N-grafo se divide en varios l-racimos. Un l-racimo tendrá de 1 a N partículas.**

DIBUJO

Pero el set $\{m_l\}$ tiene degeneración pues es equivalente a este otro arreglo de racimos.

Se definen las integrales de racimo como

$$b_l = \frac{1}{l!\,\lambda^{3l-3} V} \,[\text{ suma de todos los l-racimos posibles }]$$

donde sumar los l-racimos es en todas las configuraciones de l-bolas conexas DIBUJITO.

$$b_1 = \frac{1}{1!\,\lambda^0 V} \int d^3 r_1 \leftarrow \sum \boxed{1}$$

**Cambiar los boxed por circled!!!**

$$b_2 = \frac{1}{2!\,\lambda^3 V} \int d^3 r_1 d^3 r_2 f_{12} \leftarrow \sum \boxed{1} - - \boxed{2}$$

$$b_3 = \frac{1}{3!\,\lambda^6 V} \int d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 (f_{12} f_{23} + f_{12} f_{13} + f_{13} f_{23} + f_{12} f_{13} f_{23})$$
$$\leftarrow \sum_{\text{perm. etiqu.}} [\,\square - \square + \square - \square - \square\,]$$

Sea $S(\{m_l\})$ la suma de todos los l-racimos compatibles con el conjunto $\{m_l\}$

$$S(\{m_l\}) = \sum_{\text{perm. conectores.}} [\square]^2 \cdot [\square - -]^2\, [\square - - - -]^1$$

donde los conectores se permutan dentro de cada racimo.

$$Z_N = \int d^3 q_1 d^3 q_2 ... d^3 q_N \,(1 + f_{12} + f_{13} + ... + f_{12} f_{13} + ...)$$

Tenemos $2^{N(N-1)/2}$ integrales

$$Z_N = \int d^3q_1 1 + \int d^3q_2 f_{12} + ... + \int d^3q_N f_{12} f_{13}$$

Cada integral es un N-grafo (N bolas unidas por un número $m$ de links ($m$ es igual al número de $f_{ij}$)).

Cada N-grafo se factoriza en l-racimos y se puede escribir

$$N = \sum_{l=1}^{N} l \cdot m_l \qquad \text{suma en racimos}$$

siendo $l$ el número de partículas en el racimo $l$ y $m_l$ el número de l-racimos. El conjunto $\{m_l\}$ es la distribución de l-racimos de un grafo

$$1.\ \text{es } \{m_l\} = (N, 0, 0, ..., 0) \qquad \text{tiene } N \text{ 1-racimos}$$

$$2.\{m_l\} = (N-2, 1, 0, ..., 0) \qquad \text{tiene } N-2 \text{ 1-racimos y 1 2-racimo}$$

$$3.\{m_l\} = (N-3, 0, 1, ..., 0) \qquad \text{tiene } N-3 \text{ 1-racimos y 1 3-racimo}$$

$$N = N \cdot 1$$
$$N = (N-2) \cdot 1 + 1 \cdot 2$$
$$N = 1 \cdot (N-3) + 3 \cdot 1$$

Sea $S(\{m_l\})$ la suma de todos los l-racimos compatibles con un conjunto $\{m_l\}$ dado,

$$S(\{m_l\}) = \sum_{\text{perm. conectores.}} [\square]^{m_1} \cdot [\square - -]^{m_2} [\square - - - -]^{m_3} \times ...$$

Por ejemplo, para $m_3 = 2$ (dos 3-racimos)

$$\equiv$$

$$\equiv$$

y entonces

**Faltan los diagramáticos de estas cosas.**

$$\oplus$$

lo que da un total de 16 términos.

Esto da el número de formas de construir un 6-grafo compuesto de dos 3-racimos

DIBUJO

Cada set $\{m_l\}$ define un conjunto de $R = \sum m_l$ racimos correspondiente a un conjunto de N-grafos. Así:

$$\{m_l\} = (N-2, 1, 0, ..., 0)$$

representa

DIBUJO

una gran cantidad de N-grafos dada por permutar etiquetas. Pero si quiero economizar cuentas similares consideraré un factor

$$\frac{1}{1!^{m_1}\,2!^{m_2}\,3!^{m_3}\,...N!^{m_N}}$$

por permutaciones de índices en cada racimo

$$\frac{1}{m_1!\,m_2!\,...m_N!}$$

por permutaciones de índices entre racimos iguales.

Para el ejemplo es

$$\frac{1}{1!^{N-1}\,2!^{1}}\,\frac{1}{(N-2)!\,1!}$$

Entonces

$$S(\{m_l\}) = \frac{1}{1!^{m_1}\,2!^{m_2}\,3!^{m_3}\,...N!^{m_N}}\,\frac{1}{m_1!\,m_2!\,...m_N!}\,[\square]^{m_1}\times[\square - -]^{m_2}\times...$$

$$S((N{-}2,1,0,...,0)) = \frac{N(N-1)}{2!}\,[\square]^{m_1}\times[\square - -]^{m_2}\times[\square - - - -]^{m_3}\times...$$

Recordando

$$b_l = \frac{1}{l!\,\lambda^{3(l-1)}V}\cdot(\text{ Suma de todos los l-racimos })$$

será

$$S(\{m_l\}) = \frac{N!}{1!^{m_1}\,2!^{m_2}\,3!^{m_3}\,...N!^{m_N}}\,\prod_{l}^{N}\frac{(l!\,\lambda^{3(l-1)}V\,b_l)^{m_l}}{m_1!\,m_2!\,...m_N!}$$

$$S(\{m_l\}) = N!\prod_{l}^{N}\frac{(\lambda^{3(l-1)}V\,b_l)^{m_l}}{m_1!\,m_2!\,...m_N!}$$

Luego

$$Z_N = \sum_{\{m_l\}}{}^{\prime} S(\{m_l\}) = N!\,\lambda^{3N}\sum_{\{m_l\}}{}^{\prime}\prod_{l}^{N}\frac{1}{m_l!}\left(\frac{V\,b_l}{\lambda^3}\right)^{m_l}$$

$$Q_N = \frac{1}{N!\,\lambda^{3N}}Z_N = \sum_{\{m_l\}}{}^{\prime}\prod_{l}^{N}\frac{1}{m_l!}\left(\frac{V\,b_l}{\lambda^3}\right)^{m_l}$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N = \sum_{m_1=0}^{\infty} \sum_{m_2=0}^{\infty} \dots \sum_{m_N=0}^{\infty} z^N \prod_{l}^{N} \frac{1}{m_l!} \left( \frac{V\, b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l}$$

$$\Xi = \sum_{m_1=0}^{\infty} \sum_{m_2=0}^{\infty} \dots \sum_{m_N=0}^{\infty} \prod_{l}^{N} \frac{1}{m_l!} \left( \frac{z^l V\, b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l}$$

$$\Xi = \prod_{l=1}^{N} \sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left( \frac{z^l V\, b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} = \prod_{l=1}^{N} \mathrm{e}^{\frac{z^l V\, b_l}{\lambda^3}}$$

$$\log \Xi = \sum_{l=1}^{N} \log \left( \mathrm{e}^{\frac{z^l V\, b_l}{\lambda^3}} \right) = \sum_{l=1}^{N} \frac{z^l V\, b_l}{\lambda^3}$$

de modo que

$$\beta p = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{N} z^l b_l .$$

$$b_1 = \frac{1}{1!\, \lambda^{3(1-1)} V} \int d^3 r = \frac{V}{\lambda^0 V} = 1$$

$$b_2 = \frac{1}{2\lambda^3 V} \int d^3 r d^3 r' f_{rr'} = \frac{1}{2\lambda^3 V} \int d^3 r \int d^3 u f_u$$

$r - r' = u$ **y entonces** $-dr' = du$**.**

Sea un sistema de esferas rígidas (potencial esférico)

$$f_u = \mathrm{e}^{-\beta V_u} - 1 = \begin{cases} -1 & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

DIBUJO

$$b_2 = \frac{1}{2\lambda^3 V} \int_0^{\infty} du 4\pi u^2 f_u = \frac{-1}{2\lambda^3 V} \frac{4\pi\sigma^3}{3}$$

$$Z_3 = \int d^3 q_1 \int d^3 q_2 \int d^3 q_3 \,(1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{23})$$

$$Z_3 = \int d^3 q_1 d^3 q_2 d^3 q_3 + \int d^3 q_1 d^3 q_2 d^3 q_3\, f_{12} + \int d^3 q_1 d^3 q_2 d^3 q_3\, f_{13} +$$
$$\int d^3 q_1 d^3 q_2 d^3 q_3 f_{23} + \int d^3 q_1 d^3 q_2 d^3 q_3 f_{12} f_{13} + \int d^3 q_1 d^3 q_2 d^3 q_3 f_{12} f_{23} +$$
$$\int d^3 q_1 d^3 q_2 d^3 q_3\, f_{13} f_{23} + \int d^3 q_1 d^3 q_2 d^3 q_3\, f_{12} f_{13} f_{23}$$

$$Z_3 = + + + + + ++$$

(muchos dibujitos)

Se observa cierta degeneración. Podemos dar los números de ocupación de cada N-grafo

$$\begin{aligned} \{m_l\} =& (3,0,0) \qquad \text{1er N-grafo} \\ \{m_l\} =& (1,1,0) \qquad \text{2-4 N-grafo} \\ \{m_l\} =& (0,0,1) \qquad \text{5-8 N-grafo} \end{aligned}$$

Son sólo tres conjuntos $\{m_l\}$ que describen todos los ocho 3-grafos. Sumamos los diferentes permutaciones de etiquetas distinguibles de cada conjunto $\{m_l\}$

$$S((3,0,0)) = []^3 = [\lambda^0 V b_1]^3$$

$$S((1,1,0)) = []^1 []^1 = 3!\, [\lambda^0 V b_1]^1 [\lambda^3 V b_2]^1$$

$$S((0,0,3)) = []^3 = 3!\, [\lambda^6 V b_3]^1$$

$$\sum_{\{m_l\}} = 3! \left[ \frac{(Vb_1)^3}{3!} + \lambda^3 V^2 b_1 b_2 + \lambda^6 V b_3 \right]$$

### 1.2.1 hoja suelta –reubicar–

$$\hat{\rho} = \frac{\mathrm{e}^{\beta \hat{H}}}{Q_N(V,T)} \qquad \to \qquad \mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}) = \frac{1}{Q_N(V,T)}\,\mathrm{Tr}\,(\,\mathrm{e}^{\beta \hat{H}})$$

$$1 = \frac{1}{Q_N(V,T)}\,\mathrm{Tr}\,(\,\mathrm{e}^{\beta \hat{H}})$$

$$Q_N(V,T) = \mathrm{Tr}\,(\,\mathrm{e}^{\beta \hat{H}})$$

Pero la traza debe evaluarse en alguna base dada,

$$\mathrm{Tr}\,(\,\mathrm{e}^{\beta \hat{H}}) = \int \langle \mathbf{q}_1, ..., \mathbf{q}_N|\ \mathrm{e}^{-\beta \hat{H}}\, |\mathbf{q}_1, ..., \mathbf{q}_N\rangle\, d^{3N}q$$

$$= \int \langle \mathbf{q}_1, ..., \mathbf{q}_N|\ \mathrm{e}^{-\beta \hat{H}} \sum_E |\Psi_E\rangle \langle \Psi_E | \mathbf{q}_1, ..., \mathbf{q}_N\rangle\, d^{3N}q$$

$$= \int \sum_E \mathrm{e}^{-\beta E} \langle \mathbf{q}_1, ..., \mathbf{q}_N | \Psi_E\rangle \langle \Psi_E | \mathbf{q}_1, ..., \mathbf{q}_N\rangle\, d^{3N}q$$

$$\mathrm{Tr}\,(\,\mathrm{e}^{\beta \hat{H}}) = \int \sum_E \mathrm{e}^{-\beta E} \Psi_E(\mathbf{q}_1, ..., \mathbf{q}_N) \Psi_E^*(\mathbf{q}_1, ..., \mathbf{q}_N) d^{3N}q$$

donde $|\Psi_E\rangle$ son autoestados de energía del $\hat{H}$. Usaremos la función de onda simetrizada y normalizada

$$\Psi_E(\mathbf{q}_1, ..., \mathbf{q}_N) =$$

$$\Psi_E \Psi_E * = \frac{1}{N!} \sum_{\mathbb{P},\mathbb{P}'} \delta\mathbb{P} u_1(\mathbb{P}_1) u_2(\mathbb{P}_2)...\delta\mathbb{P}' u(\mathbb{P}'_1)(1) u(\mathbb{P}'_2)(2)...$$

$$\sum_{\mathbb{P}} \delta(\mathbb{P}) u_1(\mathbb{P}_1) u_1^*(1) u_2(\mathbb{P}_2) u_2^*(2)...$$

Una función de onda de $N$ partículas correctamente normalizada y simetrizada

$$\Psi(\mathbf{q}_1, ..., \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathbb{P}} \delta\mathbb{P}\ \mathbb{P}\{u_1(\mathbf{q}_1) u_2(\mathbf{q}_2)...\} \tag{2.2}$$

**$\mathbb{P}$ es el operador de permutaciones**

donde

$$\Psi_B(\mathbf{q}_1, ..., \mathbf{q}_N) = \prod_{i=1}^{n_1} u_1(\mathbf{q}_1) \prod_{i=n_1+1}^{n_1+n_2} u_2(\mathbf{q}_2)$$

es una función para partículas distinguibles (de Boltzmann).

**Estas $\Psi$ son autofunciones del $\hat{H}$.**

Cada

$$u_{p_i}(\mathbf{q}_i) = \frac{1}{\sqrt{V}}\, \mathrm{e}^{i\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{q}_i/\hbar}$$

es función de onda de la partícula i-ésima en el ninvel energético $e_i$ dado por

$$e_i = \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m}$$

Dado que sumamos en todas las permutaciones de (2.2) es lo mismo permutar coordenadas que vectores

$$\Psi(\mathbf{q}_1, ..., \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathbb{P}} \delta\mathbb{P}\ \left(u_{\mathbb{P}_1}(1) u_{\mathbb{P}_2}(2)...\right) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathbb{P}} \delta\mathbb{P}\ \left(u_1(\mathbb{P}_1) u_2(\mathbb{P}_2)...\right)$$

$$\Psi(\mathbf{q}_1, ..., \mathbf{q}_N)\Psi^*(\mathbf{q}'_1, ..., \mathbf{q}'_N) = \frac{1}{N!} \times$$
$$\sum_{\mathbb{P}} \delta\mathbb{P}\ \left(u_1(\mathbb{P}_1) u_2(\mathbb{P}_2)...\right) \sum_{\mathbb{P}'} \delta\mathbb{P}'\ \left(u_{\mathbb{P}_1}^*(1') u_{\mathbb{P}_2}^*(2')...\right)$$
$$= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbb{P},\mathbb{P}'} \delta\mathbb{P}\delta\mathbb{P}'\ \left[u_1(\mathbb{P}_1) u_{\mathbb{P}_1}^*(1') u_2(\mathbb{P}_2) u_{\mathbb{P}_2}^*(2')...\right]$$

Dado que las permutaciones sólo difieren en el orden de los términos consideramos sólo una permutación repetida $N!$ veces, con lo cual

$$\Psi(\mathbf{q}_1, ..., \mathbf{q}_N)\Psi^*(\mathbf{q}'_1, ..., \mathbf{q}'_N) = \sum_{\mathbb{P}} \delta\mathbb{P} \left[ u_1(\mathbb{P}_1) u^*_{\mathbb{P}_1}(1') u_2(\mathbb{P}_2) u^*_{\mathbb{P}_2}(2') ... \right]$$

$$\Psi(\mathbf{q}_1, ..., \mathbf{q}_N)\Psi^*(\mathbf{q}'_1, ..., \mathbf{q}'_N) = \sum_{\mathbb{P}} \delta\mathbb{P} \left[ \frac{\mathrm{e}^{i\mathbf{p}_1\cdot(\mathbb{P}\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}'_1)/\hbar}}{V} \times \frac{\mathrm{e}^{i\mathbf{p}_2\cdot(\mathbb{P}\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}'_2)/\hbar}}{V} \times ... \right]$$

Ahora sea el sistema de las $N$ partículas con energía $E$, es decir

$$\delta\mathbb{P} = \begin{cases} 1 & \textbf{bosones} \\ \pm 1 & \textbf{fermiones} \\ \textbf{(perm par o impar)} & \end{cases}$$

$$E = \sum_i^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} = \frac{1}{2m}\left(|\mathbf{p}_1|^2 + |\mathbf{p}_2|^2 + ... + |\mathbf{p}_N|^2\right)$$

el estado energético será función de un vector $\mathbf{P}$

$$\mathbf{P} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, ..., \mathbf{p}_N)$$

quiero evaluar

$$\langle \{\mathbf{q}\} |\, \mathrm{e}^{\beta\hat{H}} | \{\mathbf{q}\} \rangle = \sum_P \mathrm{e}^{-\beta E(P)} \Psi(\mathbf{q}_1, ..., \mathbf{q}_N)\Psi^*(\mathbf{q}'_1, ..., \mathbf{q}'_N)$$

**Suma en todos los $P$ posibles.**

pero esta sumatoria en $P$ es equivalente a

$$\frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{p}_1} \sum_{\mathbf{p}_2} ... \sum_{\mathbf{p}_N} \mathrm{e}^{-\beta/2m(|\mathbf{p}_1|^2 + |\mathbf{p}_2|^2 + ... + |\mathbf{p}_N|^2)}$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{p}_1} \sum_{\mathbf{p}_2} ... \sum_{\mathbf{p}_N} \mathrm{e}^{-\beta/2m(|\mathbf{p}_1|^2 + |\mathbf{p}_2|^2 + ... + |\mathbf{p}_N|^2)} \times$$

$$\sum_{\mathbb{P}} \delta\mathbb{P} \frac{\mathrm{e}^{i\mathbf{p}_1\cdot(\mathbb{P}\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}'_1)/\hbar}}{V} \times \frac{\mathrm{e}^{i\mathbf{p}_2\cdot(\mathbb{P}\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}'_2)/\hbar}}{V} \times ...$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbb{P}} \delta\mathbb{P} \left( \sum_{\mathbf{p}_1} \frac{\mathrm{e}^{-\beta/2m|\mathbf{p}_1|^2 + i\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{r}_1/\hbar}}{V} \times \sum_{\mathbf{p}_2} \frac{\mathrm{e}^{-\beta/2m|\mathbf{p}_2|^2 + i\mathbf{p}_2\cdot\mathbf{r}_2/\hbar}}{V} \times ... \right)$$

donde

$$\mathbf{r}_i = (\mathbb{P}\mathbf{q}_i - \mathbf{q}'_i)$$

La cuenta entre paréntesis es integrable pasando al continuo con

$$\frac{V}{h^3}\delta\mathbf{p}_i = 1 \quad \rightarrow \quad \frac{d\mathbf{p}_i}{h^3} = \frac{1}{V}$$

$$= \frac{1}{N!}\sum_{\mathbb{P}}\delta\mathbb{P}\left(\frac{1}{h^3}\int d\mathbf{p_1}\,\mathrm{e}^{-\beta/2m|\mathbf{p}_1|^2+i\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{r}_1/\hbar}\times\frac{1}{h^3}\int d\mathbf{p_2}\,\mathrm{e}^{-\beta/2m|\mathbf{p}_2|^2+i\mathbf{p}_2\cdot\mathbf{r}_2/\hbar}\times\ldots\right)$$

Descomponemos cada integral en tres

$$I\equiv\left[\frac{1}{h}\int dp_x\,\mathrm{e}^{-\beta/2mp_x^2+ip_xr_x/\hbar}\right]\left[\frac{1}{h}\int dp_y\ldots\right]\left[\frac{1}{h}\int dp_z\ldots\right]$$

Usamos que

$$\int dp\,\mathrm{e}^{-ap^2}\,\mathrm{e}^{-ibp}=\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}}\,\mathrm{e}^{-b^2/(4a)}$$

$$I_x=\frac{1}{h}\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}\,\mathrm{e}^{-\frac{2r^2m}{4\beta\hbar^2}}=\frac{1}{h}\sqrt{2\pi mkT}\,\mathrm{e}^{-\frac{2mkT\pi^2r^2}{h^2}}=\frac{1}{\lambda}\,\mathrm{e}^{-r_x^2\pi/\lambda^2}$$

$$I=I_xI_yI_z=\frac{1}{\lambda^3}\,\mathrm{e}^{-\frac{\pi}{\lambda^2}[(\mathbb{P}q_x-q_x')^2+(\mathbb{P}q_y-q_y')^2+(\mathbb{P}q_z-q_z')^2]}=\frac{1}{\lambda^3}\,\mathrm{e}^{-\frac{\pi}{\lambda^2}|\mathbf{r}|^2}$$

Luego,

$$=\frac{1}{N!}\sum_{\mathbb{P}}\delta\mathbb{P}\frac{1}{\lambda^{3N}}\,\mathrm{e}^{-\frac{\pi}{\lambda^2}|\mathbf{r}_1|^2}\times\,\mathrm{e}^{-\frac{\pi}{\lambda^2}|\mathbf{r}_2|^2}\times\ldots$$

Definimos

$$f(\mathbf{r}_i)=\,\mathrm{e}^{-\frac{\pi|\mathbf{r}_i|^2}{\lambda^2}}\qquad f(\mathbb{P}\mathbf{q}_i-\mathbf{q}_i')=\,\mathrm{e}^{-\frac{\pi}{\lambda^2}(\mathbb{P}\mathbf{q}_i-\mathbf{q}_i')^2}$$

Resultando

$$=\frac{1}{N!\,\lambda^{3N}}\sum_{\mathbb{P}}\delta\mathbb{P}[f(\mathbb{P}\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_1')\ldots f(\mathbb{P}\mathbf{q}_N-\mathbf{q}_N')]$$

$$\langle\mathbf{q}_1,\ldots,\mathbf{q}_N|\,\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}|\mathbf{q}_1',\ldots,\mathbf{q}_N'\rangle=\frac{1}{N!\,\lambda^{3N}}\sum_{\mathbb{P}}\delta\mathbb{P}[f(\mathbb{P}\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_1')\times\ldots\times f(\mathbb{P}\mathbf{q}_N-\mathbf{q}_N')]$$

$$\mathrm{Tr}(\,\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}})=\int d^{3N}q\,\langle\mathbf{q}_1,\ldots,\mathbf{q}_N|\,\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}|\mathbf{q}_1',\ldots,\mathbf{q}_N'\rangle=$$
$$\frac{1}{N!\,\lambda^{3N}}\int d^{3N}q\sum_{\mathbb{P}}\delta\mathbb{P}[f(\mathbb{P}\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_1')\times\ldots\times f(\mathbb{P}\mathbf{q}_N-\mathbf{q}_N')]$$

$$\mathrm{Tr}(\,\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}})=\frac{1}{N!\,\lambda^{3N}}\int d^{3N}q\sum_{\mathbb{P}}\delta\mathbb{P}\prod_i f(\mathbb{P}\mathbf{q}_i-\mathbf{q}_i)$$

Analizamos la $\sum_{\mathbb{P}}$. Como se suma en todas las permutaciones, tendremos

$$\sum_{\mathbb{P}}f(\mathbb{P}q_1-q_1)f(\mathbb{P}q_2-q_2)\ldots=$$

$$1\, f(0) \pm \sum_{i<j} f_{ij} f_{ji} + \sum_{i<j<k} f_{ij} f_{jk} f_{ki} \pm \cdots$$

0 permut 1 permut 2 permut

Veamos la permutación de $q_1$ y $q_2$

$$\underbrace{\mathbb{P}}_{=1}\big(\prod_i f(\mathbb{P}\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_i)\big) = \underbrace{f(\mathbb{P}q_1 - q_1) f(\mathbb{P}q_2 - q_2)}_{f_{ij}f_{ji}} \underbrace{\prod_{i=3}^{N} f(q_i - q_i)}_{\prod f(0)=1}$$

$$q_1\; q_2\; q_3 \cdots q_N$$

$$q_1\; q_2\; q_3 \cdots q_N$$

$$\underbrace{\mathbb{P}}_{=2}\big(\prod_i f(\mathbb{P}\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_i)\big) = \underbrace{f(q_2 - q_1)}_{f_{ij}} \underbrace{f(q_3 - q_2)}_{f_{ki}} \underbrace{f(q_1 - q_3)}_{f_{jk}} \prod_{i=4}^{N} f(0)$$

$$q_1\; q_2\; q_3 \cdots q_N$$

$$q_1\; q_2\; q_3 \cdots q_N$$

$$\underbrace{\mathbb{P}}_{=3}\big(\prod_i f(\mathbb{P}\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_i)\big) = f(q_2 - q_1) f(q_1 - q_2) f(q_4 - q_3) f(q_3 - q_4) \prod_{i=5}^{N} f(0)$$

$$q_1\; q_2\; q_3\; q_4 \cdots q_N$$

$$q_1\; q_2\; q_3\; q_4 \cdots q_N$$

$$\mathrm{Tr}(\,\mathrm{e}^{-\beta \hat{H}}) = \frac{1}{N!\,\lambda^{3N}} \int d^3q \left(1 \pm \sum_{i<j} f_{ij} f_{ji}\right)$$

**El $+$ es por bosones y el $-$ por fermiones.**

$$f_{ij} = \mathrm{e}^{-\frac{\pi}{\lambda^2}|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|^2} = \mathrm{e}^{-\frac{\pi}{h} 2\pi k T |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|^2}$$

Veamos los límites clásico y el surgimiento de fenómenos cuánticos

$$\text{CLÁSICO} \qquad v = \frac{V}{N} \ggg 1 \quad \Rightarrow \quad |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j| \gg 1 \qquad T \ggg 1$$

y por lo tanto

$$\mathrm{e}^{-\frac{\pi}{h} 2\pi k T |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|^2} \to 0$$

$$\mathrm{Tr}(\,\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}) = \frac{1}{N!\,\lambda^{3N}}\int d^3q(1) = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N$$

$$\mathcal{O}\left(()\,v\right)\approx 1 \quad\Rightarrow\quad \mathcal{O}\left(()\,|\mathbf{q}_i-\mathbf{q}_j|\right)\approx 1 \qquad \mathcal{O}\left(()\,T\right)\approx 1$$

y en este caso es

$$\mathrm{e}^{-\frac{\pi}{h}2\pi kT|\mathbf{q}_i-\mathbf{q}_j|^2}\to 1$$

$$\mathrm{Tr}(\,\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}) \cong \frac{1}{N!\,\lambda^{3N}}\int d^3q\left(1\pm\sum_{i<j}f_{ij}f_{ji}\right)$$
$$\cong \frac{1}{N!\,\lambda^{3N}}\int d^3q\left[\prod_{i<j}(1\pm f_{ij}f_{ji})\right]$$

**Este pasaje vale si $f_{ij}f_{ji}$ es pequeño.**

$$\prod_{i<j}(1\pm f_{ij}f_{ji}) = \mathrm{e}^{\log\prod_{i<j}(1\pm f_{ij}f_{ji})} = \mathrm{e}^{\displaystyle\sum_{i<j}\log(1\pm f_{ij}f_{ji})} =$$

$$\mathrm{e}^{\displaystyle -\beta\sum_{i<j}kT\log(1\pm f_{ij}f_{ji})} = \mathrm{e}^{\displaystyle -\beta\sum_{i<j}V_{ij}^{\pm}}$$

donde

$$V_{ij}^{\pm} = -kT\log\left(1\pm\,\mathrm{e}^{-\frac{\pi}{\lambda^2}|\mathbf{q}_i-\mathbf{q}_j|^2}\,\mathrm{e}^{-\frac{\pi}{\lambda^2}|\mathbf{q}_j-\mathbf{q}_i|^2}\right) = -kT\log\left(1\pm\,\mathrm{e}^{-2\frac{\pi}{\lambda^2}|\mathbf{q}_i-\mathbf{q}_j|^2}\right)$$

Con $|\mathbf{q}_i-\mathbf{q}_j|\to 0$ es

$$V_{ij}^{\pm} = -kT\log(1\pm 1) = \begin{cases} -kT\log(2) & \text{bosones} \\ -kT\log(o^+) & \text{fermiones}\end{cases}$$

DIBUJO

El potencial efectivo $\beta V_{ij}$ luce como la Figura

Límite clásico $\to$ no permutación

Cuando hay overlap de las funciones de onda de las partículas hay que realizar las permutaciones correspondientes.

La simetría (por la indistinguibilidad que hace necesaria la permutación) lleva a términos efectivos de interacción repulsivos (FD) o a atractivos (BE).

### 1.2.2 Otra cosa suelta –reubicar–

El parámetro de comportamiento siempre es

$$\frac{\lambda^3}{v} = \frac{h^3/(2\pi mkT)^{3/2}}{V/N}$$

donde la longitud de onda térmica $\lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ es una medida que da idea de la dispersión de la partícula de masa $m$ y temperatura $T$ considerada como onda. El volumen específico $v = V/N$ es el volumen promedio ocupado por una partícula. Luego, $\lambda^3$ es una especie de volumen de la partícula considerada como onda. Si

$\lambda^3 > v$ Fenómenos de interferencia cuántica

$\lambda^3 < v$ No hay fenómenos de interferencia cuántica

GRAFIQUETES

$\lambda$ es una característica del sistema de partículas $(m, T)$

| $\frac{\lambda^3}{v} \ggg 1$ | $\frac{\lambda^3}{v} \lll 1$ |
|---|---|
| Altamente cuántico | Altamente clásico |
| alta $N/V$ | baja $N/V$ |
| baja T | alta T |

Para Bose el análisis parte de

$$\mathrm{e}^{-\beta(e-\mu)} < 1 \quad \to \quad \mu < e \to \mu < 0$$

**gas ideal $e_0 = 0$, todas con $\mathbf{p} = 0$**

para toda $e$ del sistema, lo cual hará que

$$0 < z < 1$$

y

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V}\frac{z}{1-z}$$

Como $z$ es a lo sumo 1, entonces $g_{3/2}(z)$ está acotada y $g_{3/2}(1) = 2.612$

$$\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(z) + \frac{\lambda^3}{V}\left(\frac{z}{1-z}\right)$$

Cuando $z = 1$, $g_{3/2}$ ya no puede crecer más; si sube $N$ el remanente $(N - N_e)$ va al estado $e_0 = 0$

$$\frac{\lambda^3}{v}(N_e + N_0) = \underbrace{g_{3/2}(z)}_{\lambda^3/V N_e} + \frac{\lambda^3}{V} N_0$$

Definimos $T_c, v_c$ a partir de $\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(1)$
Si $T < T_c$ o $v < v_c$ se tiene

$$\frac{\lambda^3}{v} > g_{3/2}(1) \quad \Rightarrow \quad \frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(1) + \frac{\lambda^3}{V} N_0$$

Entonces tendremos

$$z = 1 \quad \Rightarrow \quad \mu(T_c) = 0 \quad \Rightarrow \quad T = T_c \quad \Rightarrow \quad \frac{\lambda^3}{v} = 2.612$$

$$T < T_c \quad \Rightarrow \quad \mu(T) = 0 \quad \Rightarrow \quad z = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\lambda^3}{v} > 2.612$$

$$T > T_c \quad \Rightarrow \quad \mu(T) < 0 \quad \Rightarrow \quad z < 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\lambda^3}{v} < 2.612$$

$$T \gg T_c \quad \Rightarrow \quad \mu(T) \ll 0 \quad \Rightarrow \quad z \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\lambda^3}{v} \ll 1$$

El $\mu(T)$ luego del condensado $(T < T_c)$ se hace cero con lo cual $z = 1$ para todo el intervalo.

Una vez que se tiene el condensado
GRAFICO

### 1.2.3 Cuánticos 6

comentario estadísticas
modelado de un metal
red de átomos -> gas de fonones -> $c_v$ fonones
Modelos de Debye -> distribución de $\omega$ Einstein -> $\omega = \omega_E$
Modelado de un metal (gas de electrones) -> $c_v$ electrónico
Emisión termoiónica
Tema pequeñas oscilaciones (leer mi resumen) ver tema de ondas de sonido en sólidos.

### 1.2.4 Estudio de un metal

Modelamos un metal como una red de átomos que pueden oscilar y un gas de electrones

$$(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_N) \qquad N \text{ átomos}$$

$$(\mathbf{x}_1^0, ..., \mathbf{x}_N^0) \qquad \text{Equilibrio fundamental}$$

PICTURE

Los desplazamientos del equilibrio serán

$$\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_i^0 = \vec{\xi}_i$$

**Planteo de un potencial de pequeñas oscilaciones**

$$K = \sum_i \frac{m}{2} |\vec{\xi}_i|^2 \qquad \text{cinética}$$

$$V = V(\{\mathbf{x}_i^0\}) + \sum_i \underbrace{\left.\frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}_i}\right|_{\mathbf{x}_i}}_{=0} (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_i^0) + \sum_{i,j} \frac{1}{2} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}_i} \mathbf{x}_j (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_i^0)(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_j^0)$$

**Es cero porque está evaluado en el mínimo.**

$$V = V_0 + \sum_{i,j} \frac{1}{2} k_{ij} \vec{\xi}_i \cdot \vec{\xi}_j \qquad \text{potencial}$$

siendo las constantes de fuerza $k_{ij}$ las que controlan la interacción

$$H = V_0 + \frac{m}{2} |\vec{\xi}_i|^2 + \sum_{i,j} \frac{1}{2} k_{ij} \vec{\xi}_i \cdot \vec{\xi}_j$$

Este hamiltoniano se puede pasar a modos normales diagonalizando la matriz de fuerzas

$$H = V_0 + \frac{m}{2} \sum_i^{3N} (\dot{q}_i^2 + \omega_i^2 q_i^2)$$

y $\omega_i$ son las frecuencias de los $3N$ modos normales del sistema de $N$ grados de libertad en 3D. En modos normales el hamiltoniano del sistema es el de $3N$ osciladores armónicos independientes (no acoplados. Puede resolverse mediante los operadores de bajada y de subida (cuántica) resultando en

$$E = \sum_i^{3N} \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i$$

donde $n_i$ es el número de fonones (ocupación) del modo normal $i-$ésimo.

Estos fonones, cuasipartículas, son bosones porque pueden ser

$$n_i = 0, 1, 2, ..., \infty$$

y su número total no está fijo ($\mu = 0$ pues la energía no depende del número de fonones)

$$n_i = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta \hbar \omega_i} - 1}$$

pues $\hbar\omega_i$ es la energía del estado $i$—ésimo

$$n_i = \frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega_i/kT} - 1}$$

$$E = V_0 + \frac{1}{2}\sum_i^{3N} \hbar\omega_i + \sum_i^{3N} n_i \hbar\omega_i$$

La función de partición canónica será

$$Q = \sum_E \mathrm{e}^{-\beta E} = \sum_E \mathrm{e}^{-\beta(\frac{1}{2}\sum\hbar\omega_i + \sum n_i\hbar\omega_i)}$$

$$Q = \sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty}\dots\sum_{n_N=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta\sum(\hbar\omega_i/2 + n_i\hbar\omega_i)}$$

$$Q = \sum_{n_1} \mathrm{e}^{-\beta(\hbar\omega_1/2 + n_1\hbar\omega_1)} \sum_{n_2} \mathrm{e}^{-\beta(\hbar\omega_2/2 + n_2\hbar\omega_2)} \dots$$

$$Q = \prod_i^{3N}\left(\sum_{n_i=0} \mathrm{e}^{-\beta(\hbar\omega_i/2 + n_i\hbar\omega_i)}\right) = \prod_i^{3N}\left(\sum_{n_i=0} \mathrm{e}^{-\beta n_i\hbar\omega_i}\right) \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_i/2}$$

$$Q = \prod_i^{3N}\left(\frac{1}{1-\ \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_i}}\right) \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_i/2} = \prod_i^{3N}\left(\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_i} -\ \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_i}}\right)$$

$$\log Q = \sum_i^{3N} \log\left(\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_i} -\ \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_i}}\right) = \sum_i^{3N} -\log\left(\ \mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_i} -\ \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_i}\right)$$

$$\log Q = \sum_i^{3N} -\log\left(2\sinh\left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right)\right)$$

Si quisiéramos pasar al continuo resultaría (con $N \to \infty$)

$$\log Q = -\int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \log\left[2\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}\right)\right]$$

donde $g(\omega)$ es la densidad de estados y

$$d\omega g(\omega) = \text{ \# de modos normales con frecuencia entre } \omega \text{ y } \omega + d\omega$$

Tenemos dos métodos de cálculo de energía

$$
\begin{array}{l|l}
E = \displaystyle\sum_i^{3N} (n_i + 1/2)\hbar\omega_i & -\dfrac{\partial \log Q}{\partial \beta} = \displaystyle\sum_i^{3N} \frac{1}{\mathrm{e}^{\square} - \mathrm{e}^{-\square}} (\mathrm{e}^{\square} + \mathrm{e}^{-\square}) \frac{\hbar\omega_i}{2} \\[2ex]
\displaystyle\sum_i^{3N} \hbar\omega_i \left( \frac{1/2\, \mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_i} + 1/2}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_i} - 1} \right) & -\dfrac{\partial \log Q}{\partial \beta} = \displaystyle\sum_i^{3N} \left( \frac{\mathrm{e}^{\square} + \mathrm{e}^{-\square}}{\mathrm{e}^{\square} - \mathrm{e}^{-\square}} \right) \frac{\hbar\omega_i}{2} \\[2ex]
\displaystyle\sum_i^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{2} \left( \frac{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_i} + 1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_i} - 1} \right) & = \displaystyle\sum_i^{3N} \left( \frac{\mathrm{e}^{2\square} + 1}{\mathrm{e}^{2\square} - 1} \right) \frac{\hbar\omega_i}{2}
\end{array}
$$

Por supuesto ambas coinciden. Observemos que

$$
\#\ \text{de fonones } = \sum_i^{3N} n_i
$$

es una cantidad que no es fija (se crean y se destruyen). Por ello podemos evaluar fácilmente el $Q$.

Desde $E$ se puede evaluar el $C_v$

$$
\frac{\partial E}{\partial T} = \sum_i^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{2} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\cosh \square}{\sinh \square} \right)
$$

$$
C_v = \sum_i^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{2} \left[ \frac{\sinh \square}{\sinh \square} \frac{\partial \square}{\partial T} - \frac{\cosh^2 \square}{\sinh^2 \square} \frac{\partial \square}{\partial T} \right]
$$

$$
C_v = \sum_i^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{2} \frac{\hbar\omega_i}{2k} \left( \frac{-1}{T^2} \right) \left( \frac{-1}{\sinh^2 \square} \right)
$$

Tenemos el modelo de Einstein, que usa $\omega_i = \omega_E \forall i$ y entonces

$$
C_v = 3Nk \left( \frac{\hbar\omega_E}{kT} \right)^2 \frac{1}{[\mathrm{e}^{\hbar\omega_E/kT2} - \mathrm{e}^{-\hbar\omega_E/kT2}]^2}
$$

$$
C_v = 3Nk \left[ \left( \frac{1}{t} \right)^2 \left( \frac{1}{\mathrm{e}^{1/(2t)} - \mathrm{e}^{-1/(2t)}} \right)^2 \right]
$$

Con $T \ggg 1$ es [...] $\to 1$ y $C_V = 3Nk$ (clásico). Con $T < 1$ se comporta exponencialmente.

Dibujo

$C_v \to 3Nk$ con $T \ggg 1$, $C_v \to 0$ con $T \to 0$ Tiende a cero muy rápidamente

### 1.2.5 Modelo de Debye

Las frecuencias se distribuyen continuamente de modo que hay

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N$$

modos normales; es decir que se integra hasta una frecuencia de corte $\omega_D$. $g(\omega)$ la extraemos de considerar frecuencias permitidas de una onda plana de sonido en un sólido de lados $L$.

$$\mathbf{p} = \frac{h}{L}\mathbf{n} = \frac{h}{2\pi}\mathbf{k} \qquad \rightarrow \qquad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}\mathbf{n} \qquad \delta|\mathbf{k}| = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

$$c_s = \frac{\omega}{|\mathbf{k}|} \qquad \rightarrow \qquad 4\pi k^2 \frac{V}{(2\pi)^3} dk = 1 \text{ esféricas}$$

$$d|\mathbf{k}| = \frac{d\omega}{c_s}$$

y será

$$\frac{V}{2\pi^2} k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega$$

$$g(\omega) d\omega = g(k) dk \quad \rightarrow \quad g(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 c^3}$$

$$\int_0^{\omega_D} \frac{V\omega^2}{2\pi^2 c^3} \, d\omega = \frac{V\omega_D^3}{6\pi^2 c^3} = 3N$$

$$\omega_D = c \left( \frac{18\pi^2}{v} \right)^{1/3}$$

En realidad hay que considerar los tres modos: uno longitudinal y dos transversales,

$$\int_0^{\omega_D} \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left( \frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \, d\omega = \frac{V\omega_D^3}{6\pi^2} \left( \frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) = 3N$$

$$\omega_D = \left( \frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right)^{-1/3} \left( \frac{18\pi^2}{v} \right)^{1/3}$$

$$\frac{V}{2\pi^2 c^3} = \frac{9N}{\omega_D^3} \qquad \rightarrow \qquad g(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2$$

**Había unas cuentitas de los diferenciales discretos que se pueden referir nomás.**

$$=$$

La suma en los $3N$ modos normales (estados de fonones) puede pasarse a integral

$$=$$

Usando la aproximación de Debye es
DIBUJO

$$=$$

$$=$$

reemplazamos

$$=$$

$$=$$

$$=$$

$$=$$

El caso límite $T \to \infty$ (clásico) resulta en $D(x_D) = 1$ pues el integrando es como $x^2$ y entonces

$$=$$

DIBUJITO bosquejo
Trabajando sobre $D(x_D)$ se tiene

$$=$$

$$=$$

$$=$$

Con $x \ll 1$ es

$$=$$

$$=$$

$$=$$

$$=$$

$$=$$

Con $x_D \ll 1$ $(T \gg 1)$ tiende al valor clásico (Pettit & Dulong)
Con $x_D \gg 1$

$$=$$

y como podemos integrar entre 0 e $\infty$ con lo cual

$$=$$

DIBUJO

$$=$$

DIBUJO

$$C_v = 3Nk_B \left(\frac{4\pi^4}{5}\right)\left(\frac{k}{\hbar\omega_D}\right)T^3$$

Con $x_D \gg 1 (T \ll 1)$ tiende a 0 como resulta experimentalmente.

### 1.2.6 Gas de electrones en metales

Consideramos bajas temperaturas y altas densidades

$$=$$

Usamos aproximación de Sommerfeld (1928)

$$=$$

$$=$$

$$=$$

$$=$$

Veamos que la $e_F$ disminuye con el aumento de $v$ y $m$. Para la distribución de Fermi teníamos

DIBUJO

$$=$$

$$=$$

$$=$$

Usamos que

$$=$$

$$=$$

Si $kT' \ll kT_F$ entonces

$$=$$

dice que con $\delta e = 2kT'$ es $n_e \sim 0.11$ y es $2kT'$ justamente el apartamiento del caso degenerado

Si, como sucede con $T_{\text{AMB}}$ en un gas de electrones por ejemplo,

$$T_{\text{AMB}} \ll T_F$$

se tiene

$T_F = e_F / k_B$

DIBUJO

La $T_F$ es una propiedad de las partículas del gas que mide la sensibilidad ante cambios en la temperatura.

Para saber si me hallo muy lejos del comportamiento tipo escalón ($T = 0$) evalúo $T_F$ . Si resulta $T < T_F$ entonces la variación $2kT$ es aproximadamente el $e$ tal que $n_e = 0.11$.

Asimismo para el $C_v$ se tenía

$$C_v = \frac{\pi^2}{2} N k \left( \frac{T}{T_F} \right) \qquad \text{Gas de Fermi}$$

Modelando un sólido como

$$\text{gas de Fermi (electrones)} \; + \; \text{gas de fonones (átomos centrales)}$$

se tienen

$$C_v = \alpha T + \beta T^3$$

y vemos que a $T_{\text{AMB}}$ (alta) domina el término de fonones y a muy baja $T$ ($T \lesssim 1$) el de electrones.

* idea

Dibujito

Evaluando la desigualdad $T < T_F$ podemos ver si la distribución tiene pinta de escalón o de rampa.

### 1.2.7 Emisión termoiónica

Modelaremos un gas de electrones confinado en un potencial $W$ creado por una red de iones positivos.

DIBUJO

Veamos emisión en $\hat{z}$. Necesitaremos

$$K > W \qquad \frac{p_z^2}{2m} > W \qquad p_z > (2mW)^{1/2}$$

y sea $n\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}$ flujo de electrones a través del área $A$ en la unidad de tiempo, $R$ el número de electrones en la unidad de tiempo y de área $nv_z$, i.e.

$$R = n \frac{p_z}{m} = \frac{N p_z}{Vm}$$

$$=$$

$$=$$

Pasamos $dp_x dp_y = p' 2\pi dp'$ (polares)

$$=$$

$$=$$

a $T$ altas resulta

$$=$$

$$=$$

a $T$ bajas también es

$$=$$

con lo cual la integral da lo mismo

$$=$$

pero aquí

$$\frac{\lambda^3}{v} \approx z = \mathrm{e}^{\mu/(kT)} \quad \rightarrow \quad \frac{h^3}{v(2\pi mkT)^{3/2}} = z$$

$$R = \frac{4(kT)^{1/2}}{v(2\pi m)^{1/2}}\, \mathrm{e}^{-W/(kT)}$$

## 1.3 Sistemas de partículas indistinguibles y no interactuantes

- no interacción
- indistinguibilidad (partículas idénticas)

$$\hat{H} = \sum_i^N H_i(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$$

$$\hat{H}\Psi_E = E\Psi_E \qquad \text{donde}$$

$$\Psi_E = \prod_{i=1}^N u_{e_1}(q_i) \qquad \text{y } u_{e_1}(q_i)$$

siendo esta última la solución de una única partícula en el nivel $e_i$ y donde $e_i$ es el nivel energético de la partícula 'i'.

El sistema cuántico se describe mediante números de ocupación

$$E = \sum_{j=1}^{L} e_j n_j \qquad\qquad N = \sum_{j=1}^{L} n_j$$

siendo $n_j$ el número de partículas en el nivel de energía $e_j$

$$\Psi_E = \prod_{i=1}^{n_1} u_{e_1}(q_i) \cdot \prod_{i=n_1+1}^{n_1+n_2} u_{e_2}(q_i) \cdot ...$$

Permutando coordenadas $(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, ..., \mathbf{q}_N) \to (P\mathbf{q}_1, P\mathbf{q}_2, ..., P\mathbf{q}_N)$ llego a

$$\frac{N!}{n_1!\, n_2! \dots} = N! \prod_{i=1}^{N} \frac{1}{n_i!}$$

diferentes estados. Cada vez que permuto dos partículas en diferentes niveles energéticos cuento un estado extra.

Podemos construir una función de onda cuántica correcta (que no se altere por permutaciones) si respetamos

$$|P\Psi|^2 = |\Psi|^2 \quad \text{dos casos}$$

$$P\Psi = \Psi \qquad\qquad P\Psi = \begin{cases} +\Psi \text{ número par de permutaciones} \\ -\Psi \text{ número impar de permutaciones} \end{cases}$$

simétrica antisimétrica

$$\Psi = \sum_P P\Psi \qquad\qquad \Psi = \sum_P \delta_P P\Psi, \delta_P = \pm 1$$

**Faltaría el coeficiente de normalización**

La antisimetría puede escribirse como determinante de Slater. Además, una función antisimétrica $\Psi$ será nula al sumar en 'P' si existe más de una partícula en un mismo nivel energético. Esto equivale a tener dos filas iguales en el determinante de Slater. Vemos que el hecho de forzar la simetría de intercambio ha llevado al PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN.

| | | |
|---|---|---|
| BOSE-EINSTEIN (spin entero) | $n_i = 0, 1, 2, ..., N$ | Cualquier ocupación es válida |
| FERMI-DIRAC (spin semientero) | $n_i = o, 1$ | Sólo puede haber a lo sumo una partícula por nivel |

**La exclusión es $\sum_i^L n_i^2 = N$**

Entonces, dado un conjunto $\{n_i\}$ de números de ocupación tendré

- 1 estado bosónico : $\Psi_S = \sum_P P\Psi_{\text{Boltz}}$
- 1 estado fermiónico : $\Psi_A = \sum_P \delta_P P\Psi_{\text{Boltz}}$ ( si $N0 \sum_i^N n_i^2$)
- $\frac{N!}{\prod_i^L n_i!}$ estados de Boltzmann $\Psi_{\text{Boltz}} = \prod_{i=1}^N u_i(\vec{q}_i)$

### 1.3.1 Gas ideal cuántico

Consideramos $N$ partículas no interactuantes indistinguibles ocupando un volumen $V$ y con energía $E$ Un estado es un conjunto $\{n_i^\nu\}$ donde 'i' es nivel energético

$$E_\nu = \sum_i e_i n_i^\nu \qquad\qquad N_\nu = \sum_i n_i^\nu \tag{3.1}$$

En el microcanónico $E_\nu = E$ y $N_\nu = N$ para todo estado $\nu$. Pensamos en cierta estructura fina de niveles

donde $g_i$ es el número de subniveles energéticos en la celda 'i' y $n_i$ es el correspondiente número de partículas en la celda 'i'.

DIBUJO

Luego

$$\Gamma = \sum_{\{n_i\}}' W(\{n_i\}) = \sum_{\{n_i\}}' \prod_i^L \omega_i$$

tendremos

- bosones $\omega_i = \frac{(g_i-1+n_i)!}{(g_i-1)!n_i!}$
- fermiones $\omega_i = \frac{(g_i-n_i+n_i)!}{(g_i-n_i)!n_i!} = \frac{g_i!}{(g_i-n_i)!n_i!}$
- boltzmanniones $\omega_i = g_i^{n_i}$ y hay que multiplicar por el factor $N! / \prod n_i!$

**Permutaciones de partículas y paredes (bosones). Permutaciones de partículas y huecos $g_i \geq n_i$.**

donde $\omega_i$ es el número de maneras de tener $n_i$ en $g_i$ subniveles.

Para el caso de Boltzmann debemos multiplicar por el factor de buen conteo,

$$\Gamma = \frac{1}{N!} \sum_{\{n_i\}}' \prod_i^L \frac{N!}{\prod (n_i)!} (g_i)^{n_i} = \sum_{\{n_i\}} \prod_i^L \frac{(g_i)^{n_i}}{(n_i)!}$$

La entropía $S$ es

$$S = k \log \sum_{\{n_i\}}' W(\{n_i\}) \approx k \log W(\hat{n}_i)$$

donde se supone que el conjunto $\{\bar{n}_i\}$ domina la $\sum'$. Buscaremos ese conjunto extremando $S$ sujeto a las condiciones (3.1).

$$\delta(k \log W(\{n_i\})) + \alpha\delta N + \beta\delta E = 0$$

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{\mathrm{e}^{-\beta\mu}\,\mathrm{e}^{\beta e_i} - 1} \text{ Bose}$$

**Los coeficientes son para las dimensiones. Luego se ve que** $\alpha = -\mu/kT \quad \beta = 1/kT \quad z \equiv \mathrm{e}^{\beta\mu}$

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{\mathrm{e}^{-\beta\mu}\,\mathrm{e}^{\beta e_i} + 1} \text{ Fermi}$$

$$\bar{n}_i = g_i\,\mathrm{e}^{\beta\mu}\,\mathrm{e}^{\beta e_i} \text{ Boltzmann}$$

Esto da el número de partículas por celda energética 'e$_i$' pero interesará por nivel 'g$_i$'. Entonces dividiremos sobre 'g$_i$' y cambiamos el índice

$$n_j = \frac{1}{z^{-1}\,\mathrm{e}^{\beta e_j} + a} \qquad a = \begin{cases} 1 \text{ Bose} \\ -1 \text{ Fermi} \\ 0 \text{ Boltmann} \end{cases}$$

La identificación de los coeficientes puede hacerse desde

$$U = TS - pV + \mu N \qquad TS = U + pV - \mu N$$

$$\frac{S}{k} = \frac{E}{kT} + \frac{pV}{kT} - \frac{\mu}{kT}N \qquad (S = S(E, V, N))$$

$$\frac{S}{k} = \frac{1}{kT}\sum_i n_i e_i + \frac{pV}{kT} - \frac{\mu}{kT}\sum_i n_i \tag{3.2}$$

La idea es escribir $S/k$ en (3.2) de modo que queden explícitas las $\sum$ que definen $N$ y $E$. Para Bose es

$$\frac{S}{k} = \sum_i n_i \log\left(1 + \frac{g_i}{n_i}\right) + g_i \log\left(1 + \frac{n_i}{g_i}\right)$$

$$n_i \log(n_i + g_i) - n_i \log(n_i) = n_i \log(n_i\,\mathrm{e}^{A}\,\mathrm{e}^{Be_i}) - n_i \log(n_i)$$

$$\sum_i n_i(A + Be_i) + g_i$$

$$\frac{S}{k} = A\sum_i n_i + B\sum_i e_i n_i + \sum_i g_i \log\left(1 + \frac{n_i}{g_i}\right)$$

$$A = -\frac{\mu}{kT} \qquad B = \frac{1}{kT}$$

### 1.3.2 Microcanónico cuántico (gas ideal) de Boltzmann

Se puede hacer la cuenta explícitamente.

$$\frac{S}{k} = \log\left(\prod_i\right) = \sum_i n_i \log(g_i) - \log n_i!$$

$$\frac{S}{k} \approx \sum_i n_i \log\left(\frac{g_i}{n_i}\right) + n_i = \sum_i n_i \left(\log(g_i/n_i) + 1\right)$$

$$N = \sum_i g_i z\mathrm{e}^{-\beta e_i} = \sum_j z\mathrm{e}^{-\beta e_j} = \frac{1}{h^3}\int d^3p z\mathrm{e}^{-\beta p^2/2m}\int d^3q = \frac{zV}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2} = \frac{zV}{\lambda^3}$$

donde hemos preparado el paso al continuo

En Boltmann es

$$N = \frac{zV}{\lambda^3} \quad \to \quad z = \frac{\lambda^3}{v} \ll 1$$

$$E = \frac{3}{2}NkT \qquad \frac{S}{k} = \beta E - N\log(z) + N$$

## 1.4 Cuánticos II

- Gas ideal en el gran canónico, entonces el cálculo de $Q_N$ previamente
- Gas ideal (Boltmann) en el canónico $\to$ multinomial

$$Q_N = \frac{1}{N!}\sum_{n_1}{}' \sum_{n_2}{}' \dots \sum_{n_i}{}' \frac{N!}{n_1!\, n_2! \dots}\, \mathrm{e}^{-\beta\sum_i n_i e_i}$$

$$Q_N = \frac{1}{N!}\sum_{n_1}{}' \sum_{n_2}{}' \dots \sum_{n_i}{}' \frac{N!}{n_1!\, n_2! \dots} \prod_i^L \mathrm{e}^{-\beta n_i e_i}$$

$$Q_N = \frac{1}{N!}\left(\mathrm{e}^{-\beta e_1} + \mathrm{e}^{-\beta e_2} + \dots\right)^N = \frac{1}{N!}\left(\sum_i \mathrm{e}^{-\beta e_i}\right)^N = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N$$

$$\log(Q_N) = N\log(V/\lambda^3) - N\log N + 1$$

$$\frac{1}{N} \approx \log\left(\frac{v}{\lambda^3}\right)$$

$$\boxed{\log Q_N = N\left[\log\left(\frac{v}{\lambda^3}\right) + 1\right]}$$

- Gas ideal (Fermi y Bose) en el canónico $\to$ *hard* $\to$ paso al gran canónico.

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} z^N Q_N(V,T)$$

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\beta\mu N} \sum_{n_1}^{\prime} \sum_{n_2}^{\prime} \dots \sum_{n_i}^{\prime} \mathrm{e}^{-\beta \sum_i n_i e_i}$$

y con un *magic pass*

$$\Xi = \sum_{n_1}^{\infty} \sum_{n_2}^{\infty} \dots \sum_{n_i}^{\infty} \mathrm{e}^{\beta\mu \sum_i n_i} \mathrm{e}^{-\beta \sum_i n_i e_i} = \sum_{n_1}^{\infty} \sum_{n_2}^{\infty} \dots \sum_{n_i}^{\infty} \prod_i \mathrm{e}^{\beta(\mu - e_i) n_i}$$

$$\Xi = \prod_i^L \left( \sum_{n_i=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\beta(\mu - e_i) n_i} \right)$$

Para Boltzmann el gran canónico será

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( \frac{zV}{\lambda^3} \right)^N$$

$$\Xi(z,V,T) = \begin{cases} \prod_i \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{\beta(\mu - e_i)}} & \text{Bose} \\ \prod_i 1 + \mathrm{e}^{\beta(\mu - e_i)} & \text{Fermi} \\ \mathrm{e}^{zV/\lambda^3} & \text{Boltzmann} \end{cases}$$

$$\log \Xi(z,V,T) = \frac{pV}{kT} = \begin{cases} \sum_i -\log(1 - \mathrm{e}^{\beta(\mu - e_i)}) & \text{Bose} \\ \sum_i \log(1 + \mathrm{e}^{\beta(\mu - e_i)}) & \text{Fermi} \\ \frac{zV}{\lambda^3} = z \sum_i^L \mathrm{e}^{-\beta e_i} & \text{Boltzmann} \end{cases}$$

El número de partículas sale desde

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} (\log \Xi(z,V,T))$$

$$\langle N \rangle = \begin{cases} z \sum_i - \frac{1}{1 - z\,\mathrm{e}^{-\beta e_i}} (-\,\mathrm{e}^{-\beta e_i}) = \sum_i \frac{1}{z^{-1}\,\mathrm{e}^{\beta e_i} - 1} & \text{Bose} \\ z \sum_i \frac{1}{1 + z\,\mathrm{e}^{-\beta e_i}} (\mathrm{e}^{-\beta e_i}) = \sum_i \frac{1}{z^{-1}\,\mathrm{e}^{\beta e_i} + 1} & \text{Fermi} \\ \frac{zV}{\lambda^3} & \text{Boltzmann} \end{cases}$$

$$\langle n_j \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta e_j} (\log \Xi(z,V,T))$$

$$\langle n_j \rangle = \begin{cases} -\dfrac{-1}{1 - z\,\mathrm{e}^{-\beta e_i}}(-z\,\mathrm{e}^{-\beta e_i})(-1) = \dfrac{1}{z^{-1}\,\mathrm{e}^{\beta e_i} - 1} & \text{Bose} \\[2ex] \dfrac{-1}{1 + z\,\mathrm{e}^{-\beta e_i}}(z\,\mathrm{e}^{-\beta e_i})(-1) = \dfrac{1}{z^{-1}\,\mathrm{e}^{\beta e_i} + 1} & \text{Fermi} \\[2ex] z\,\mathrm{e}^{-\beta e_j} & \text{Boltzmann} \end{cases}$$

### 1.4.1 Funciones termodinámicas

Todo comienza desde la función de partición

| Fermi | Bose |
| --- | --- |
| $\Xi = \prod_i 1 + \mathrm{e}^{-\beta(e_i - \mu)}$ | $\Xi = \prod_i \dfrac{1}{1 - \mathrm{e}^{-\beta(e_i - \mu)}}$ |
| $\beta p V = \sum_i \log(1 + \mathrm{e}^{-\beta(e_i - \mu)})$ | $\beta p V = \sum_i - \log(1 - \mathrm{e}^{-\beta(e_i - \mu)})$ |

En gas ideal es, en cartesianas,

$$e = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m$$

o en esféricas

$$e = \frac{p^2}{2m}$$

Un gas ideal cuántico generalizará al gas ideal clásico y para valores determinados de los parámetros ($T, V$ grandes) debería devolver el resultado clásico.

| | |
| --- | --- |
| $\langle N \rangle = \sum_i \dfrac{1}{\mathrm{e}^{\beta(e_i - \mu)} + 1}$ | $\langle N \rangle = \sum_i \dfrac{1}{\mathrm{e}^{\beta(e_i - \mu)} - 1}$ |

El paso al continuo y la integración por partes luego del reemplazo

$$\beta e = \frac{\beta p^2}{2m} = \frac{p^2}{2mkT} \cong x$$

llevará a

$$\beta p = \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \qquad \beta p = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z)$$

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \qquad \frac{\langle N \rangle}{V} - \frac{N_0}{V} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z)$$

**$n_0 = \frac{1}{z^{-1}-1} = \frac{z}{1-z}$ se va a $\infty$ con $z \to 1$ que es $\mu \to 0$.**

Así queda todo en función de

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}\,\mathrm{e}^x + 1} dx \qquad \text{y } g_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}\,\mathrm{e}^x - 1} dx$$

$$\frac{\lambda^3}{v} = f_{3/2}(z) \qquad \frac{\lambda^3}{v}(N - n_0) = g_{3/2}(z)$$

**$N - n_0$ es la población en los estados excitados.**

Pero tenemos expresiones en términos de $z$

$$f_\nu(z) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1} z^j}{j^\nu} \qquad g_\nu(z) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^j}{j^\nu}$$

Podemos escribir

$$\frac{\lambda^3}{v} = z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} - \ldots \qquad \frac{\lambda^3}{v}(N - n_0) = z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} - \ldots$$

con lo cual con $z \ll 1$ nos podemos quedar con los primeros términos. Asimismo $n_0 \ll N$.

$$\beta p = \frac{z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \ldots}{v(z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \ldots)} \qquad \beta p = \frac{z + \frac{z^2}{2^{5/2}} + \ldots}{v(z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \ldots)}$$

$$\frac{pV}{NkT} \cong 1 + \frac{\lambda^3}{v 2^{5/2}} \qquad \frac{pV}{NkT} \cong 1 - \frac{\lambda^3}{v 2^{5/2}}$$

Así vemos la corrección positiva (negativa) de origen cuántico. La presión en el caso de Fermi es mayor (por exclusión) que la ideal; en cambio en Bose es mayor (condensación). El gas de Boltzmann tendrá como solución

$$\frac{\lambda^3}{v} = z$$

clásicamente

$$\underbrace{\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}}}_{\text{chico}} \underbrace{\frac{N}{V}}_{\text{chico}} = z = \mathrm{e}^{\mu/kT}$$

y además como

$$\mathrm{e}^{\frac{\mu}{kT}} \ll 1 \qquad \frac{\mu}{kT} \ll 0$$

y entonces

$$|\mu| \gg 1, \mu < 0$$

pero $\mu \equiv \partial U/\partial N$ con lo cual decimos que clásicamente al aumentar un $\delta N$ tenemos un decrecimiento de la energía $\delta U$ muy grande (con $\delta V = \delta S = 0$).

**Anoté** *investigarlo* **este asunto.**

Hemos pedido que $\mathrm{e}^{\beta(\mu - e_i)} < 1$ para Bose de modo que

$$\beta(\mu - e_i) < 0 \qquad \mu < e_i \forall i$$

es el requerimiento para Bose y si $e_i$ es el ground entonces $\mu < 0$. Si se da que $\mu \to 0^-$ con $e_i = 0$ entonces $\langle n_0 \rangle \to \infty$.

Para Fermi no hay requerimientos pero

$$0 \leq \langle n_0 \rangle \leq 1$$

### 1.4.2 Ecuaciones de estado para los gases ideales

Hay que pasar al continuo

$$\frac{pV}{kT} = \log\left[\Xi(z, V, T)\right] \qquad \langle N \rangle = z\frac{\partial}{\partial z}\left\{\log\left[\Xi(z, V, T)\right]\right\}$$

$x = \beta e = p^2/2mkT$

En el caso de Fermi,

$$\frac{pV}{kT} = \frac{V}{\lambda^3}\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{z^{-1}\,\mathrm{e}^x + 1} = \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}(z)$$

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{\lambda^3}\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{z^{-1}\,\mathrm{e}^x + 1} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z)$$

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}\,\mathrm{e}^x + 1} = \sum_{j=1}^\infty (-1)^{j+1}\frac{z^j}{j^\nu}$$

**No pasamos al continuo el estado fundamental porque puede diverger**

y en el caso de Bose

$$\frac{pV}{kT} = \frac{V}{\lambda^3}\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{z^{-1}\,\mathrm{e}^x - 1} - \log(1-z) = \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \log(1-z)$$

$$\frac{\langle N\rangle}{V} = \frac{1}{\lambda^3}\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{z^{-1}\,\mathrm{e}^x - 1} + \frac{1}{V}\left(\frac{1}{z^{-1}-1}\right) = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{\langle n_0\rangle}{V}$$

$$g_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}\,\mathrm{e}^x - 1} = \sum_{j=1}^\infty \frac{z^j}{j^\nu}$$

La energía siempre resulta valer

$$\langle E\rangle = \frac{3}{2}pV$$

valor que es universal y no depende por lo tanto de la ecuación de estado.

El límite clásico es cuando

$$z^{-1}\,\mathrm{e}^{\beta e_i} \ggg 1 \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\mathrm{e}^{\beta e_i}}{z} \ggg 1$$

y como $e_i > 0$ se da $\mathrm{e}^{e_i/kT} > 1$

$$z \ll 1 \qquad \mathrm{e}^{\beta\mu} \ll 1 \qquad \beta\mu \ll 0 \qquad \frac{\mu}{kT} \ll 0$$

$$\mu < 0 \qquad \text{y } |\mu| \to \infty$$

pues $kT \propto 10^{-19}$ Joules (a 10000 °K). El límite clásico se da con T altas, $\mu \to -\infty$ y por ello $z \lll 1$.

DIBUJOS

Sea un sistema ideal de bosones $\mu < 0$ $0 \leq e$

$$\langle n\rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{-\beta\mu}\,\mathrm{e}^{\beta e} - 1}$$

se tiene que para $e = 0$ y $\beta\mu = -1$ es $\langle n\rangle = 0.582$ y para $e = 0$ y $\beta\mu = -0.5$ es $\langle n\rangle = 1.541$

Vemos entonces que el condensado de Bose debe producirse con $\mu \to 0^-$.