Mecánica Estadística

Manuel Garcia.

August 1, 2024

1 Indistinguibilidad en el Ensamble Canónico

1.1 Formulación cuántica de un sistema de N partículas idénticas e indistinguibles no interactuantes entre sí y sin grado de libertad interno

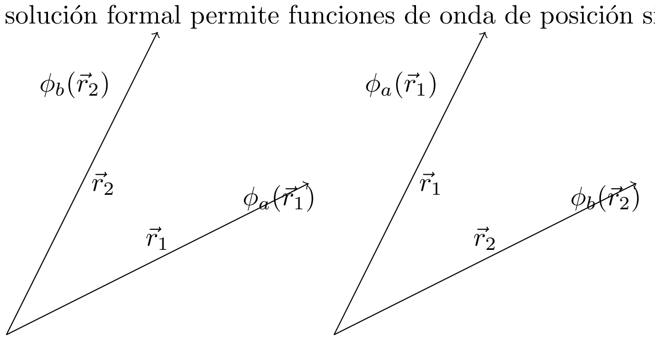
N partículas de masa m idénticas e indistinguibles, no interactuantes entre sí y sin grado de libertad interno (como el spin).

$$\hat{H}^{(N)}(\hat{p}_1, \cdots, \hat{p}_n; \hat{r}_1, \cdots, \hat{r}_N) = \sum_{k=1}^{N} \frac{\hat{p}_k^2}{2m} + \hat{V}(\hat{r}_1, \cdots, \hat{r}_N)$$

Ecuación de valores propios

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{k=1}^{N}\nabla^2_{\vec{r}_k} + \hat{V}(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N)\right]\Phi^{S|A}_{i_1,\cdots,i_N}(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) = E_{i_1,\cdots,i_N}\Phi^{S|A}_{i_1,\cdots,i_N}(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N)$$

La solución formal permite funciones de onda de posición simétrica o anti sinterizadas.



Estos dos estados son indistinguibles.
Se puede construir una función de onda sinterizada y otra antisimetrizada.

$$\Phi^{(S)}_{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$
$$\Phi^{(A)}_{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

El Hamiltoniano para sistema de dos partículas

$$\hat{H}^{(2)} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + V(\hat{r}_1, \hat{r}_2)$$

Adoptando la notación $\hat{H}^{(2)}(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_1) = \hat{H}^{(2)}(i,j)$, y dado que $V(\hat{r}_1, \hat{r}_2) = V(\hat{r}_2, \hat{r}_1)$

$$\hat{H}^{(2)}(1,2) = \hat{H}^{(2)}(2,1)$$

A partir de la ecuación de valores propios tenemos:

$$\hat{H}^{(2)}(2,1)\Phi^{S|A}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = E_{ab}\Phi_{ab}^{A|B}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$$
$$\hat{H}^{(2)}(1,2)\Phi^{S|A}(\vec{r}_2,\vec{r}_1) = E_{ab}\Phi_{ab}^{A|B}(\vec{r}_2,\vec{r}_1)$$

Introducimos el operador intercambio $\hat{P}_{12}$ de la posición de la partícula 1 por la posición de la partícula 2, definido como:

$$\hat{P}_{12}\Phi_{ab}^{S|A}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \xi\Phi_{ab}^{S|A}(\vec{r}_2,\vec{r}_1)$$

Donde $\xi = 1$ para la función de onda sinterizada (S) y $\xi = -1$ para la función de onda antisimetrizada (A).

$\hat{P}_{12}$ tiene la propiedad de que a partir de dos intercambios sucesivos $1 \to 2$ y $2 \to 1$, se tiene la configuración original

$$(\hat{P}_{12})^2 = 1$$

Los valores propios pueden ser $p = +1$ para la simetrizada y $p = -1$ para la antisimetrizada

Para la simetrizada:

$$\vec{P}_{12}\Phi_{ab}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \vec{P}_{12}\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) = \phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1) \tag{1}$$

Para la antisimetrizada:

$$\vec{P}_{12}\Phi_{ab}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \vec{P}_{12}\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) = -\phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)$$

Tenemos que:

$$\Phi_{ab}^{(S|A)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = C_2^{(S|A)}[\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) + \xi\phi_a(\vec{r}_2)\phi_a(\vec{r}_1)]$$
$$1 = \left\langle \Phi_{ab}^{(S|A)} \middle| \Phi_{ba}^{(S|A)} \right\rangle$$

Resolviendo para hallar $C_2^{(S|A)}$

$$C_2^{(S|A)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Entonces tenemos que

$$\Phi_{ab}^{(S|A)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) + \xi\phi_a(\vec{r}_2)\phi_a(\vec{r}_1)]$$

Se definen los operadores simetrización $\hat{S}_{12}$ y antisimetrización

$$\hat{S}_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{e} + \hat{P}_{12})$$
$$\hat{A}_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{e} - \hat{P}_{12})$$

Donde $\hat{e}$ representa el operador identidad y $\hat{P}$ el operador intercambio de la posición de la partícula 1 y 2

$$\Phi_{ab}^{(S)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \hat{S}_{12}\Phi_{ab}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi_a(\vec{r}_1)\Phi_b(\vec{r}_2) + \xi\Phi_a(\vec{r}_2)\Phi_a(\vec{r}_1)]$$
$$\Phi_{ab}^{(A)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \hat{A}_{12}\Phi_{ab}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi_a(\vec{r}_1)\Phi_b(\vec{r}_2) - \xi\Phi_a(\vec{r}_2)\Phi_a(\vec{r}_1)]$$

Forma alternativa Para el caso de la función de onda simetrizada, se usa el permanente (determinante de Slater con todos los términos de la suma positivos). Para el caso de la función de onda antisimetrizada se usa el determinante de Slater usual.

Las dos partículas se pueden encontrar en cualquiera de los 2 estados de partícula simple

$$|\phi_{i_1}\rangle \rightarrow \epsilon_{i_1}$$
$$|\phi_{i_2}\rangle \rightarrow \epsilon_{i_2}$$

Obtenemos:

$$\Phi_{i_1,i_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \phi_{i_1}(\vec{r}_1)\phi_{i_2}(\vec{r}_2)$$
$$\hat{P}_{12}\Phi_{i_1,i_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \phi_{i_1}(\vec{r}_2)\phi_{i_2}(\vec{r}_1)$$

En esta notación:

$$\Phi^{(S|A)}_{i_2,i_1}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \psi^{\pm}_{i_1,i_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \phi_{i_1}(\vec{r}_1) & \phi_{i_1}(\vec{r}_2) \\ \phi_{i_2}(\vec{r}_1) & \phi_{i_2}(\vec{r}_2) \end{vmatrix}$$

1.2 Sistema de tres partículas idénticas, indistinguibles e independientes

Tres partículas idénticas, indistinguibles e independientes:

$$\hat{H}^{(3)}(\vec{p}_1,\vec{p}_2,\vec{p}_3,\vec{p}_1,\vec{p}_2,\vec{p}_3) = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + \frac{\hat{p}_3^2}{2m} + V(\hat{r}_1,\hat{r}_2,\hat{r}_3)$$

Nivel de energía asociado:

$$E_{abc} = \epsilon_a + \epsilon_b + \epsilon_c$$

Con el mismo proceso que se realizo para dos partículas obtenemos:

$$C_3^{(A|B)} = \frac{1}{\sqrt{3!}} = \frac{1}{\sqrt{6}}$$
$$\hat{S}_{123} = \frac{1}{\sqrt{3!}}(\hat{e} + \hat{P}_{12} + \hat{P}_{213} + \hat{P}_{13} + \hat{P}_{123} + \hat{P}_{23})$$
$$\hat{A}_{123} = \frac{1}{\sqrt{3!}}(\hat{e} - \hat{P}_{12} + \hat{P}_{213} - \hat{P}_{13} + \hat{P}_{123} - \hat{P}_{23})$$

$$\Phi^{(S|A)}_{i_1,i_2,i_3}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) = \psi^{\pm}_{i_1,i_2,i_3}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}}\begin{vmatrix} \phi_{i_1}(\vec{r}_1) & \phi_{i_1}(\vec{r}_2) & \phi_{i_1}(\vec{r}_3) \\ \phi_{i_2}(\vec{r}_1) & \phi_{i_2}(\vec{r}_2) & \phi_{i_2}(\vec{r}_3) \\ \phi_{i_3}(\vec{r}_1) & \phi_{i_3}(\vec{r}_2) & \phi_{i_3}(\vec{r}_3) \end{vmatrix}$$

Para N partículas:

$$\Phi_{i_1,\cdots,i_N)(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_N)} = \phi_{i_1}(\vec{r}_1)\phi_{i_2}(\vec{r}_2)\phi_{i_N}\cdots(\vec{r}_N)$$
$$E_{i_1,\cdots,i_N} = \epsilon_{i_1} + \epsilon_{i_2} + \cdots + \epsilon_{i_N}$$
$$\Phi^{(S|A)}_{i_1,\cdots,i_N}(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_N) = \psi^{\pm}_{i_1,\cdots,i_N}(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \phi_{i_1}(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_{i_1}(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{i_N}(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_{i_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$