Mec. Estadística 2022 Clase 21

Gases ideales cuánticos (Kittel y Kroemer caps. 6, 7)

Gases ideales son gases de partículas que son diatónicamente equivalentes y no interactúan entre si salvo por una muy pequeña interacción termalizadora que rompe los leyes de conservación salvo por la de la energía total y la del numero de partículas.

Vamos a considerar tres tipos de gases ideales

1. De partículas indistinguibles que son bosones.
2. De partículas indistinguibles que son fermiones.
3. De partículas distinguibles que son diatónicamente equivalentes.

Todos los tres tipos de gas ideal se comportan igual cuando tienen concentración muy por debajo de $n_Q Z_{\text{int}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} Z_{\text{int}}$. Cuando la concentración es $n_Q Z_{\text{int}}$ o mayor entonces los tres se comportan de manera muy distinta.

Bosones

Bosones surgen como excitaciones de campos cuánticos de espín entero (0,1,2,…). Ya conocen a los fotones de espín 1. Fonones también son bosones.

Un campo libre se puede resolver en una suma de modos de oscilación que no interactúan. Cada modo de oscilación de un campo bosónico libre es un oscilador armónico. Cada oscilador armónico tiene energía $n\hbar\omega$ (o $(n+1/2)\hbar\omega$ dependiendo del cero de energía.) Para el campo EM n se llama el “numero de fotones” en el modo.

Fotones son estrictamente indistinguibles porque no hay información en el estado que el numero n de fotones en cada modo. Lo mismo aplica para excitaciones de otros campos.

Fermiones

Fermiones surgen como excitaciones de campos cuánticos de espín semi-entero ($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, …). Ejemplos: electrones, protones, neutrinos, quarks, ….

Campos fermiónicos libres también se pueden desarrollar en modos de oscilación. Cada modo de oscilación es un “oscilador fermiónico” – un qubit, es decir un sistema de dos estados.

Si el qubit esta en su estado excitado entonces se considera que el modo contiene una partícula. Si el qubit esta en su estado fundamental entonces se considera que el modo es vació.

Los modos pueden ser ocupados por no mas que una partícula. Esto se llama el “Principio de Exclusión de Pauli”. Esto es de fundamental importancia para entender a la materia – explica a gran parte de los propiedades químicas de los átomos y moléculas, y a las propiedades de los sólidos.

Fermiones son estrictamente indistinguibles ya que el estado del campo solo dice cuales modos están ocupados, y no por “cuáles partículas”.

DIBUJO

Para partículas que surgen como excitaciones de campos cuánticos libres los orbitales son los modos normales de oscilación del campo.
Estos modos son ondas estacionarios. Vamos a considerar sobre todo el caso en que estas ondas estacionarios están determinados por condiciones de borde en las paredes de un recipiente – por ejemplo Dirichlet o Neumann – como son las soluciones de la ecuación de Schroedinger para estados estacionarios de una partícula confinada al recipiente.

> De hecho se puede construir teorias de campos cuánticos hallando primero las funciones de onda de una partícula y luego tomando cada solución estacionaria independiente como un modo y asociando un oscilador cuántico con el. Por ejemplo el campo de electrones es construido asociando un qubit con cada solución estacionario de la ecuación de Dirac. Este procedimiento se llama a veces segunda cuantización, porque se usa la función de onda de una partícula como el campo clásico que se cuantiza para obtener el campo cuántico que representa la especie de partículas.

Como hemos visto ya varias veces el numero de modos o orbitales en un intervalo de energías tiende, en el limite de intervalos y/o recipientes grandes, al volumen de espacio de fase de una partícula que corresponde a este rango de energías, dividido por h^3 .

También son importantes a veces gases de partículas atrapadas no en un recipiente de paredes duras pero en campos suaves, como átomos en una trampa magneto óptica. En estos casos vale una teoría análoga a la del caso de recipientes duros.

Ocupación de orbitales

Bosones – estadística de Bose-Einstein

La suma de Gibbs para un modo, o orbital, es

$$\Xi=\sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta(\mu-\varepsilon)n}=\sum_{n=0}^{\infty} x^n \qquad \text{con} \quad x=e^{\beta(\mu-\varepsilon)} \quad .$$

Entonces $\Xi=\frac{1}{1-x}=\frac{1}{1-e^{\beta(\mu-\varepsilon)}}=\frac{1}{1-\lambda e^{-\beta\varepsilon}}$.

La ocupación del orbital es

$$f=\langle n\rangle=\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\ln\Xi=-\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\ln\left(1-\lambda e^{-\beta\varepsilon}\right)=\frac{\lambda e^{-\beta\varepsilon}}{1-\lambda e^{-\beta\varepsilon}}=\frac{1}{\lambda^{-1}e^{\beta\varepsilon}-1}=\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}$$

Nota que $\langle n\rangle \geq 0$, y la convergencia de la serie, requieren que $x=e^{\beta(\mu-\varepsilon)}<1$. Esto a su vez requiere que $\mu<\varepsilon$. Entonces μ debe ser menor que la energía de cualquier modo, o orbital. Para un gas en el límite de un recipiente infinito esto significa que $\mu<0$. Nota que cuando $\mu-\varepsilon\rightarrow 0$ desde abajo $f=\langle n\rangle\rightarrow\infty$.

DIBUJO

Fermiones – estadística de Fermi-Dirac

La suma de Gibbs para un modo, o orbital, es

$$\Xi=1+e^{\beta(\mu-\varepsilon)}=1+\lambda e^{-\beta\varepsilon} \qquad n=0,1 \quad .$$

$$f=\langle n\rangle=\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\ln\Xi=\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\ln\left(1+\lambda e^{-\beta\varepsilon}\right)=\frac{\lambda e^{-\beta\varepsilon}}{1+\lambda e^{-\beta\varepsilon}}=\frac{1}{\lambda^{-1}e^{\beta\varepsilon}+1}=\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}$$

Esto tiende a cero cuando $\varepsilon-\mu\rightarrow\infty$, como en el caso bosónico, pero en el opuesto limite, cuando $\varepsilon-\mu\rightarrow-\infty$ esto tiende a $\frac{1}{0+1}=1$.

DIBUJO

Partículas distinguibles pero dinámicamente equivalentes – estadística de Maxwell-Boltzmann

Ya lo hemos tratado

$$\Xi=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon)n}}{n!}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{x^n}{n!}=e^x=e^{e^{\beta(\mu-\varepsilon)}}=e^{\lambda e^{-\beta\varepsilon}}$$

$$f=\langle n\rangle=\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\ln\Xi=\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}[\lambda e^{-\beta\varepsilon}]=\lambda e^{-\beta\varepsilon}=\frac{1}{\lambda^{-1}e^{\beta\varepsilon}+0}=\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+0}$$

Resumiendo

Nota la similitud de los resultados:

$f=\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}$ Bose-Einstein

$f=\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}$ Fermi-Dirac

$f=\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+0}$ Maxwell-Boltzmann

DIBUJO f vs. $\varepsilon-\mu$. Muestra valores en $-\infty$, 0, $\tau\ln 2$, ∞ para B-E, F-D, y M-B

Cuando $\varepsilon-\mu\gg\tau$ $e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\gg1$, todos los gases tienen ocupación $f\sim e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\ll1$.

Esto vale para todos los orbitales ssi vale para el fundamental. En el límite de un recipiente infinitamente grande el orbital fundamental tiene energía $\varepsilon=0$. Entonces la ocupación del orbital fundamental es muy baja si $1\gg e^{\beta\mu}=\lambda=\frac{n}{n_Q}\frac{1}{Z_{\mathrm{int}}}$. El gas debe ser diluido o de temperatura alta.

Esto se llama el limite clásico, ya que el gas no se distingue de un gas clásico, cuyos propiedades se pueden obtener de la estadística Maxwell-Boltzmann: En un recipiente suficientemente grande tal que la cuantización de los orbitales no es notorio el valor esperado de cualquier magnitud esta dado por su promedio en el ensemble gran canónico clásico.