Ensamble gran canónico (Reichl)

sistemas abiertos : intercambian calor con baño térmico $+$ partículas con un reservorio

microestados con cualquier E , con $\langle E \rangle = U$ y *cualquier* N , con $\langle N \rangle$ (bien definidos)

$\hookrightarrow$ ***ensamble gran canónico***

$\rightarrow$ *formalismo cuántico*

maximizamos $S = \mathrm{Tr}\,(-k\ \hat{\rho}\ \ln \hat{\rho})$ con los vínculos

$$\mathrm{Tr}\,\hat{\rho} = 1 \quad , \quad \mathrm{Tr}\,(\hat{H}\,\hat{\rho}) = U \quad \text{y} \quad \mathrm{Tr}\,(\hat{N}\,\hat{\rho}) = \langle N \rangle$$

multipl. Lagrange α_o α_E α_N

... condición de máximo ...

$$\mathrm{Tr}\,\left\{\delta\hat{\rho}\left[(\alpha_o - k)\,\hat{I} + \alpha_E\,\hat{H} + \alpha_N\,\hat{N} - k\ \ln \hat{\rho}\right]\right\} = 0$$

(ejercicio)

cualquier variación $\delta\hat{\rho}$ $\rightarrow$ $(\alpha_o - k)\,\hat{I} + \alpha_E\,\hat{H} + \alpha_N\,\hat{N} - k\ \ln \hat{\rho} = 0$

Ensamble gran canónico

$$(\alpha_o - k)\,\hat{I} + \alpha_E\,\hat{H} + \alpha_N\,\hat{N} - k\,\ln\hat{\rho} = 0 \quad \star$$

normalización $\rightarrow$ función *gran partición*

$$Z(\alpha_E, \alpha_N) \equiv e^{1-\frac{\alpha_o}{k}} = \mathrm{Tr}\left[e^{\frac{\alpha_E}{k}\,\hat{H} + \frac{\alpha_N}{k}\,\hat{N}}\right]$$

$\star \times \hat{\rho}$ y $\mathrm{Tr}\,(\,\cdot\,)$

$$\rightarrow \quad -k\,\ln Z(\alpha_E, \alpha_N) + \alpha_E\,U + \alpha_N\,\langle N\rangle + S = 0$$

$$\hookrightarrow \quad -kT\,\ln Z(\alpha_E, \alpha_N) = U - TS - \mu\langle N\rangle \equiv \Omega(T, V, \mu)$$

si identificamos $\alpha_E = -\dfrac{1}{T}$ y $\alpha_N = \dfrac{\mu}{T}$

$$\boxed{Z_\mu(T,V) \equiv \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right] \qquad \hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right]}}$$

$$Z_\mu = e^{-\beta\Omega}$$

$\hookrightarrow$ rel. fundamental : gran potencial $\quad \Omega(T, V, \mu) = -kT\,\ln Z_\mu(T, V)$

Ensamble gran canónico : fluctuaciones

$$\Omega(T,V,\mu) = U - TS - \mu\langle N\rangle \quad \rightarrow \qquad \langle N\rangle = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} \qquad S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad \ldots$$

$$\Omega = -kT\,\ln Z_\mu(T,V) \quad \leftrightarrow \quad Z_\mu = e^{-\beta\Omega} \qquad\qquad \mathrm{Tr}\ \hat\rho = \mathrm{Tr}\ \left[e^{-\beta(\hat H - \mu \hat N - \Omega)}\right] = 1$$

$$\partial^2/\partial\mu^2 \quad \rightarrow \qquad \left\langle \left(N - \langle N\rangle\right)^2 \right\rangle = -kT\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu^2}\right)_{T,V} = kT\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V}$$

(ejercicio)

extensiva

fluctuaciones *relativas* :

$$\frac{\sqrt{\left\langle \left(N - \langle N\rangle\right)^2 \right\rangle}}{\langle N\rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N\rangle}} \quad \rightarrow 0$$

límite termodinámico

equivalencia de ensambles canónico y gran canónico

$\rightarrow$ elegimos la descripción más conveniente

Ensamble gran canónico : partículas idénticas

(Balescu)

N partículas indistinguibles : probabilidad no cambia al intercambiar partículas k y ℓ

$$\hookrightarrow \qquad \left|\Psi(\,\dots, x_k, \,\dots, x_\ell, \,\dots ; t)\right|^2 = \left|\Psi(\,\dots, x_\ell, \,\dots, x_k, \,\dots ; t)\right|^2$$

Ψ permanece inalterada o a lo sumo cambia de signo :

$$\Psi(\,\dots, x_k, \,\dots, x_\ell, \,\dots ; t) = \theta\, \Psi(\,\dots, x_\ell, \,\dots, x_k, \,\dots ; t)$$

$\theta = +1$ para *bosones* (espín entero) $\quad \Psi$ simétrica

$\theta = -1$ para *fermiones* (espín semientero) $\quad \Psi$ antisimétrica

"postulado de simetrización"

... productos tensoriales de autofunciones estacionarias φ_m individuales

$$\Psi(x_1, \dots, x_N; t) = \sum_{m_1} \cdots \sum_{m_N} c(m_1, \dots, m_N; t)\; \varphi_{m_1}(x_1)\, \dots\, \varphi_{m_N}(x_N)$$

m_j vectores de números cuánticos

Ensamble gran canónico : partículas idénticas

$$\Psi(x_1, \ldots, x_N; t) = \sum_{m_1} \cdots \sum_{m_N} c(m_1, \ldots, m_N; t)\ \varphi_{m_1}(x_1) \ldots \varphi_{m_N}(x_N)$$

$\varphi_{m_1}(x_1) \ldots \varphi_{m_N}(x_N) \quad \leftrightarrow \quad |m_1\rangle \otimes |m_2\rangle \otimes \ \ldots |m_N\rangle$ (notación de Dirac)

<u>no</u> tienen ninguna simetría : sobre los $c(m_1, \ \ldots, m_N; t)$ imponemos la condición

$$c(\ \ldots, m_k, \ \ldots, m_\ell, \ \ldots; t) = \theta\ c(\ \ldots, m_\ell, \ \ldots, m_k, \ \ldots; t)$$

<u>fermiones</u> $(\theta = -1)$ con 2 estados iguales a $m \quad \rightarrow \quad c(\ldots, m_k = m, \ \ldots, m_\ell = m, \ \ldots) = 0$

$\hookrightarrow$ ***“ principio de exclusión de Pauli ”***

$\rightarrow$ **solo importa cuántas partículas n_ℓ se encuentran en el estado m_ℓ**

(indistinguibles)

variables “naturales” para Ψ : *números de ocupación* $\{n_\ell\}$

Ensamble gran canónico : partículas idénticas

números de ocupación $\{n_\ell\}$ equivalente a la descripción con números cuánticos $\{m_j\}$

$$|C(n_1, \ \dots \ , n_i, \ \dots \ ; t)|^2 = \sum |c(m_1, \ \dots \ , m_N; t)|^2$$

estados que generan el mismo $\{n_\ell\}$ (izquierda)

partículas indistinguibles : $N!/\prod_i(n_i!)$ sumandos iguales

$$|C(n_1, \ \dots \ , n_i, \ \dots \ ; t)|^2 = \frac{N!}{\prod_i(n_i!)} |c(m_1, \ \dots \ , m_N; t)|^2$$

representación en números de ocupación : **"segunda cuantización"**

en general los n_ℓ son infinitos (infinitos niveles para una partícula)

$\hookrightarrow$ en c / estado , sólo algunos $n_\ell \neq 0$ porque

$$\sum_\ell n_\ell = N$$

Ensamble gran canónico : segunda cuantización

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(x_1, \, \ldots \, , x_N; t) = \hat{H}\, \Psi(x_1, \, \ldots \, , x_N; t)$$

hamiltoniano *separable* :

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^{N} \hat{I}_1 \otimes \hat{I}_2 \cdots \otimes \hat{h}^{(j)} \otimes \cdots \otimes \hat{I}_N = \sum_{j=1}^{N} \hat{H}^{(j)}$$

notación de Dirac

$$\hookrightarrow \quad i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = \sum_{j=1}^{N} \left[\hat{I}_1 \otimes \hat{I}_2 \cdots \otimes \hat{h}^{(j)} \otimes \cdots \otimes \hat{I}_N \right] |\Psi\rangle$$

$$\langle m_1, \, \ldots \, , m_N | \hat{H} | m_1', \, \ldots \, , m_N' \rangle = \sum_{j=1}^{N} \langle m_j | \, \hat{h}^{(j)} | m_j' \rangle \prod_{r=1, r\neq j}^{N} \delta_{m_r', m_r}$$

(ejercicio)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c(m_1, \, \ldots \, , m_N; t) = \sum_{j=1}^{N} \sum_{m_j'} \langle m_j | \hat{h}^{(j)} | m_j' \rangle \; c(m_1, \, \ldots \, , m_j', \, \ldots \, , m_N; t)$$

evolución de $c(m_1, \, \ldots \, , m_N; t)$ determinada por las probabilidades de transición $m_j' \rightarrow m_j$

Ensamble gran canónico : segunda cuantización

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c(m_1, \ldots, m_N; t) = \sum_{j=1}^{N} \sum_{m_j'} \langle m_j | \hat{h}^{(j)} | m_j' \rangle \; c(m_1, \ldots, m_j', \ldots, m_N; t)$$

$\rightarrow$ ¿en términos de los números de ocupación $\{n_\ell\}$?

si antes de la transición hay $n_{m_j'}$ partículas en el estado m_j' y n_{m_j} en el m_j

y después , $(n_{m_j'} - 1)$ partículas en el estado m_j' y $(n_{m_j} + 1)$ en el m_j

$\hookrightarrow$ ***aniquilación*** de una partícula en m_j' y ***creación*** de otra en m_j

elegimos una base ortonormal $\{\phi(\{n_m\})\}$ (con producto interno)

$$\big(\phi(\ldots, n_m, \ldots), \phi(\ldots, n_m', \ldots)\big) = \prod_m \delta_{n_m, n_m'}$$

operador aniquilación $\quad \hat{a}_m \, \phi(\ldots, n_m, \ldots) = \sqrt{n_m} \, \phi(\ldots, n_m - 1, \ldots)$

operador creación $\quad \hat{a}_m^\dagger \, \phi(\ldots, n_m, \ldots) = \sqrt{n_m + 1} \, \phi(\ldots, n_m + 1, \ldots)$

(para cada estado m)

Ensamble gran canónico : segunda cuantización

operador aniquilación $\quad \hat{a}_m \, \phi(\ldots, n_m, \ldots) = \sqrt{n_m}\, \phi(\ldots, n_m - 1, \ldots)$

operador creación $\quad \hat{a}_m^\dagger \, \phi(\ldots, n_m, \ldots) = \sqrt{n_m + 1}\, \phi(\ldots, n_m + 1, \ldots)$

op. aniquilación adjunto del creación — y viceversa (ejercicio)

$\big(\hat{a}_m$ y $\hat{a}_m^\dagger$ no son hermitianos$\big)$

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{m,m'} \langle m|\hat{h}^{(j)}|m'\rangle \; \hat{a}_m^\dagger \, \hat{a}_{m'}$$

produce aquellas transiciones...

operador número $\quad \hat{a}_m^\dagger \, \hat{a}_m \; \phi(\ldots, n_m, \ldots) = n_m \, \phi(\ldots, n_m, \ldots)$

$\hookrightarrow$ autofunciones : estados con $\{n_j\}$ bien definidos

operador número total

$$\sum_m \hat{a}_m^\dagger \, \hat{a}_m = \hat{N}$$

$$\hat{a}_m \, \hat{a}_m^\dagger \; \phi(\ldots, n_m, \ldots) = (n_m + 1)\, \phi(\ldots, n_m, \ldots)$$

$\hat{a}_m$ y $\hat{a}_m^\dagger$ no conmutan

Ensamble gran canónico : segunda cuantización

se cumple

$$\left[\hat{a}_m, \hat{a}_{m'}\right] = 0 \qquad \left[\hat{a}^\dagger_m, \hat{a}^\dagger_{m'}\right] = 0 \qquad \left[\hat{a}_m, \hat{a}^\dagger_{m'}\right] = \delta_{m,m'}$$

(ejercicio)

"estado vacío" : $\phi_o \equiv \phi(0, 0, \dots)$ $\quad\rightarrow\quad$ $\hat{a}_m \phi_o = 0$ para cualquier m

$\rightarrow$ la base $\phi(\dots, n_m, \dots)$ puede construirse aplicando sucesivamente $\hat{a}^\dagger$ a ϕ_o

$\hookrightarrow$ por ej. , $\hat{a}^\dagger_m \phi_o$ estado normalizado con 1 partícula

$\hookrightarrow$ $\dfrac{1}{\sqrt{1+\delta_{m,m'}}} \hat{a}^\dagger_m \hat{a}^\dagger_{m'} \phi_o$ estado normalizado con dos partículas ...

$\{\phi\}$ siempre simétricos ante permutaciones de partículas en estados m y m' arbitrarios

(ninguna restricción sobre los números de partículas n_m)

Ensamble gran canónico : segunda cuantización

bosones :

$$\Psi = c_o\,\phi_o + \sum_m c_m\,\hat{a}_m^\dagger\,\phi_o + \sum_{m,m'} c(m,m')\,\hat{a}_m^\dagger\,\hat{a}_{m'}^\dagger\,\phi_o + \cdots$$

(fotones, fonones ... gran canónico) ***representación de Fock***

si N es constante :

$$\Psi = \sum_{m_1}\cdots\sum_{m_N} \frac{1}{\sqrt{\prod_i n_i!}}\,c(m_1,\ldots,m_N)\,\hat{a}_{m_1}^\dagger\cdots\hat{a}_{m_N}^\dagger\,\phi_o$$

(normalizado)

fermiones : deben redefinirse los operadores creación y aniquilación para permitir $n_\ell = 0$ ó 1

n° de estados ocupados por debajo de m :

$$s_m = \sum_{j=m_1}^{m} n_j \qquad\qquad \varepsilon_{m_1} \leq \varepsilon_{m_2} \leq \ldots \leq \varepsilon_{m_j} \ldots$$

aniquilación : $\hat{\alpha}_m\,\phi(\ldots,n_m,\ldots) = (-1)^{s_m}\,n_m\,\phi(\ldots,n_m-1,\ldots)$

creación : $\hat{\alpha}_m^\dagger\,\phi(\ldots,n_m,\ldots) = (-1)^{s_m}\,(1-n_m)\,\phi(\ldots,n_m+1,\ldots)$

$\rightarrow$ Ψ antisimétrica $\checkmark$