Ensamble gran canónico

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

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

$\hookrightarrow$ gran potencial $\quad \Omega(T,V,\mu) = U - TS - \mu\langle N\rangle = -kT\,\ln Z_\mu(T,V)$

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

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

$\Psi(\,\ldots\,, x_k,\;\ldots\,, x_\ell,\;\ldots\,; t)$ simétrica para *bosones* (espín entero)

$\Psi(\,\ldots\,, x_k,\;\ldots\,, x_\ell,\;\ldots\,; t)$ antisimétrica para *fermiones* (espín semientero)

“postulado de simetrización”

Ensamble gran canónico

fermiones con 2 estados iguales $\longrightarrow$ probabilidad nula

" principio de exclusión de Pauli "

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

"segunda cuantización"

(representación de Fock)

Gases ideales cuánticos

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

repr. Fock: $\hat{H}$ y $\hat{N}$ diagonales

energía cinética $\epsilon_\ell = \hbar^2 k_\ell^2/(2m)$ $\quad \boldsymbol{p}_\ell = \hbar \boldsymbol{k}_\ell$

$$\hookrightarrow \quad Z_\mu(T,V) = \sum_{n_o=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_j=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{\infty} S(N; n_o, \dots, n_\infty)\, e^{-\beta \sum_{\ell=0}^{\infty} n_\ell(\epsilon_\ell - \mu)}$$

$\swarrow$

"factor estadístico" : número de configuraciones diferentes con $\{n_\ell\}$ $\;/\;$ $\left(\sum_{\ell=0}^{\infty} n_\ell = N\right)$

Gases ideales cuánticos

$$Z_\mu(T,V) = \sum_{n_o=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_j=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{\infty} S(N; n_o, \dots, n_\infty)\, e^{-\beta \sum_{\ell=0}^{\infty} n_\ell(\epsilon_\ell - \mu)}$$

partículas **distinguibles** : $S_{\rm dist}(N; n_o, \dots, n_\infty) = \dfrac{N!}{n_o! \dots n_j! \dots n_\infty!}$

(difícil : conviene el ensamble canónico)

Maxwell-Boltzmann : $Z_\mu^{\rm (MB)}(T,V) = \sum_{n_o=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{\infty} \dfrac{1}{n_o! \dots n_\infty!}\, e^{-\beta \sum_{\ell=0}^{\infty} n_\ell(\epsilon_\ell - \mu)}$

... distinguibles ... $/N!$

bosones : cq. $\{n_j\}$ $(S=1)$ $Z_\mu^{\rm (BE)}(T,V) = \sum_{n_o=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{\infty} e^{-\beta \sum_{\ell=0}^{\infty} n_\ell(\epsilon_\ell - \mu)}$

fermiones : *exclusión* $(S=1)$ $Z_\mu^{\rm (FD)}(T,V) = \sum_{n_o=0}^{1} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{1} e^{-\beta \sum_{\ell=0}^{\infty} n_\ell(\epsilon_\ell - \mu)}$

$T \to \infty$: en cq. estadística $\{n_j\}$ a lo sumo 1 (todos los estados igualmente probables)

todas las particiones coinciden

Partículas de Maxwell-Boltzmann

$$Z_\mu^{(\mathrm{MB})}(T,V) = \sum_{n_o=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{\infty} \frac{1}{n_o! \ldots n_\infty!} e^{-\beta \sum_{\ell=0}^{\infty} n_\ell(\epsilon_\ell-\mu)} = \prod_{\ell=0}^{\infty} \exp\left[e^{-\beta(\epsilon_\ell-\mu)}\right]$$

$$\hookrightarrow \quad \Omega_{\mathrm{MB}}(T,V,\mu) = -kT \ln Z_\mu^{(\mathrm{MB})}(T,V) = -kT \sum_{\ell=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_\ell-\mu)}$$

$V \to \infty$ (límite termodinámico) $\quad\to\quad$ autovalores $\boldsymbol{p}_\ell$ continuos

$$\sum_\ell \to \frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{k} = \frac{V}{h^3}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$$

(¡ejercicio!)

$$\Omega_{\mathrm{MB}}(T,V,\mu) = -\frac{kTV}{h^3}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\; e^{-\beta(\frac{p^2}{2m}-\mu)} = -\frac{kTV}{h^3}\,4\pi\int_0^\infty \mathrm{d}p\; p^2\, e^{-\beta(\frac{p^2}{2m}-\mu)}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x\; x^2\, e^{-tx^2} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x\; e^{-tx^2} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sqrt{\frac{\pi}{t}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{t^3}}$$

$$\hookrightarrow \quad \Omega_{\mathrm{MB}}(T,V,\mu) = -kTV\, e^{\beta\mu}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

(ejercicio)

Partículas de Maxwell-Boltzmann

$$\Omega_{\rm MB}(T,V,\mu) = -kTV\, e^{\beta\mu}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = -\frac{kTV\, e^{\beta\mu}}{\lambda^3}$$

$$\lambda \equiv \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}$$

longitud de onda térmica

$\rightarrow \quad \lambda \ll$ espaciamiento medio entre partículas : todas las estadísticas predicen lo mismo

(no hay solapamientos de funciones de onda individuales)

$$\langle N\rangle = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = V\, e^{\beta\mu}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = \frac{V\, e^{\beta\mu}}{\lambda^3}$$

$$\mu = kT\,\ln\left(\frac{\langle N\rangle}{V}\,\lambda^3\right)$$

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \left(\frac{5}{2}k - \frac{\mu}{T}\right)\frac{V\, e^{\beta\mu}}{\lambda^3} = \frac{5k\langle N\rangle}{2} - k\langle N\rangle\ln\left(\frac{\langle N\rangle}{V}\,\lambda^3\right)$$

ec. Sackur-Tetrode

$$P = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \frac{kT\, e^{\beta\mu}}{\lambda^3} = \frac{\langle N\rangle kT}{V}$$

Gas de Bose-Einstein (Reichl-Huang)

$$Z_\mu^{(\mathrm{BE})}(T,V) = \sum_{n_o=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{\infty} e^{-\beta \sum_{j=0}^{\infty} n_j(\epsilon_j-\mu)} = \prod_{j=0}^{\infty} \left[\sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_j-\mu)n_j} \right]$$

si $\mu < \epsilon_j \ \forall j \quad \to \quad t^n = e^{-\beta(\epsilon_j-\mu)\,n} < 1 \quad \longrightarrow$ (suma geométrica) $\left[\sum_{n=0}^{\infty} t^n \right] = \frac{1}{1-t}$

$$\hookrightarrow \quad Z_\mu^{(\mathrm{BE})}(T,V) = \prod_{j=0}^{\infty} \left[\frac{1}{1-e^{-\beta(\epsilon_j-\mu)}} \right]$$

j recorre *todos los estados* accesibles a las partículas

ϵ_j depende solo de $\boldsymbol{p}_\ell \quad \to \quad j = (\ell, m_s) \qquad m_s = -s, -s+1, \ldots, s$

proyección del espín s

$Z_\mu^{(\mathrm{BE})}$: $g_s = 2s+1$ factores idénticos ...

$$Z_\mu^{(\mathrm{BE})}(T,V) = \prod_{\ell=0}^{\infty} \left[\frac{1}{1-e^{-\beta(\epsilon_\ell-\mu)}} \right]^{g_s}$$

Gas de Bose-Einstein

$$Z_\mu^{(\mathrm{BE})}(T,V) = \prod_{\ell=0}^{\infty} \left[\frac{1}{1-e^{-\beta(\epsilon_\ell-\mu)}}\right]^{g_s} \qquad s=0 \quad \leftrightarrow \quad g_s = 1$$

$$\hookrightarrow \quad \Omega_{\mathrm{BE}}(T,V,\mu) = kT\, g_s \sum_{\ell=0}^{\infty} \ln\left[1-e^{-\beta(\epsilon_\ell-\mu)}\right]$$

$$\langle N \rangle = -\left(\frac{\partial \Omega_{\mathrm{BE}}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{1\ g_s}{e^{\beta(\epsilon_\ell-\mu)}-1} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \langle n_\ell \rangle$$

$\uparrow$ número medio de partículas en $\boldsymbol{p}_\ell$

fugacidad $z \equiv e^{\beta\mu} \quad \rightarrow \quad \langle n_\ell \rangle = \dfrac{z\ g_s}{e^{\beta\epsilon_\ell}-z} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad e^{\beta\epsilon_\ell} > z \ \ \forall\ \ell$

$\hookrightarrow$ mínima ϵ_ℓ : $0 \quad \rightarrow \quad \boldsymbol{0 < z < 1} \quad \Rightarrow \quad \boldsymbol{\mu < 0}$

estado fundamental : $\quad \langle n_o \rangle = \dfrac{z\ g_s}{1-z} \qquad$ ¿ $z \rightarrow 1$?

Gas de Bose-Einstein

$$\Omega_{\mathrm{BE}}(T,V,\mu) = kT\, g_s \sum_{\ell=0}^{\infty} \ln\left[1 - e^{-\beta(\epsilon_\ell - \mu)}\right]$$

partículas libres : $\epsilon = \dfrac{\boldsymbol{p}^2}{2m} = \dfrac{\hbar^2 \boldsymbol{k}^2}{2m}$ condiciones periódicas : $k_{x,y,z} L = 2\pi\, \ell_{x,y,z}$

$$L\,\Delta k_{x,y,z} = 2\pi\,\Delta\ell_{x,y,z} \quad \Rightarrow \quad \Delta k_{x,y,z} = \frac{2\pi}{L}\Delta\ell_{x,y,z}$$

límite termodinámico : $\langle N\rangle$ muy grande $\leftrightarrow$ V muy grande $\Rightarrow$ $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$ continuas

$$\sum_{\ell} f(\boldsymbol{\ell})\,\Delta\ell_x\,\Delta\ell_y\,\Delta\ell_z \;\to\; \frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{k}\; f(\boldsymbol{k}) = \frac{V}{h^3}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\; f(\boldsymbol{p})$$

dependencia a través de $\epsilon = p^2/(2m)$:

$$\sum_{\ell} f(\boldsymbol{\ell})\,\Delta\ell_x\,\Delta\ell_y\,\Delta\ell_z \;\to\; \frac{4\pi V}{h^3}\int \mathrm{d}p\; p^2\; f(p) = \frac{4\sqrt{2}\pi m^{3/2} V}{h^3}\int \mathrm{d}\epsilon\;\sqrt{\epsilon}\; f(\epsilon)$$

(ejercicio)

Gas de Bose-Einstein

$$\Omega_{\rm BE}(T,V,\mu) = kT\, g_s \sum_{\ell=0}^{\infty} \ln\left[1 - e^{-\beta(\epsilon_\ell - \mu)}\right] \qquad \langle N\rangle = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{1\; g_s}{e^{\beta(\epsilon_\ell-\mu)} - 1}$$

$$\frac{\Omega_{\rm BE}(T,V,\mu)}{V} = \frac{kT\, g_s}{V}\ln(1-z) - \frac{kT\, g_s}{\lambda^3}\, g_{5/2}(z) \qquad z \equiv e^{\beta\mu}$$

$$\frac{1}{v} \equiv \frac{\langle N\rangle}{V} = \frac{\langle n_o\rangle}{V} + \frac{1\; g_s}{\lambda^3}\, g_{3/2}(z) \qquad \langle n_o\rangle = \frac{z\; g_s}{1-z}$$

$$g_{5/2}(z) = -\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \mathrm{d}x\; x^2 \ln(1 - z e^{-x^2}) = \sum_{j=1}^{\infty}\frac{z^j}{j^{5/2}}$$

(ejercicio)

$$g_{3/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \mathrm{d}x\; \frac{x^2}{z^{-1}e^{x^2} - 1} = z\frac{\partial}{\partial z} g_{5/2}(z) = \sum_{j=1}^{\infty}\frac{z^j}{j^{3/2}}$$

sustitución $x^2 = \beta p^2/(2m)$

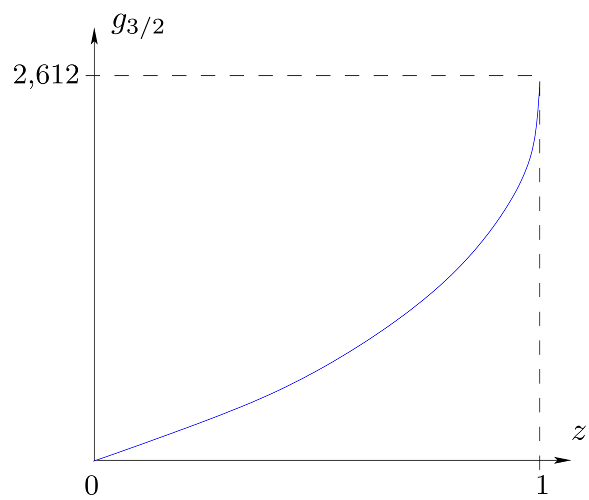
Gas de Bose-Einstein

$$\frac{1}{v} \equiv \frac{\langle N\rangle}{V} = \frac{\langle n_o\rangle}{V} + \frac{1}{\lambda^3}\frac{g_s}{} g_{3/2}(z) \qquad \langle n_o\rangle = \frac{z\ g_s}{1-z} = \frac{1\ g_s}{e^{-\beta\mu}-1}$$

T suficientemente altas o v grandes (bajas densidades)

término $\ell = 0$ aporta un *diferencial*

$\hookrightarrow$ innecesario separarlo



$g_{3/2}(z) \geq 0 \qquad \left(g'_{3/2}(z) \geq 0\right)$ acotada

T ó v suficientemente bajos :

$g_{3/2}$ llega al máximo valor $(= 2,612)$

para z máximo

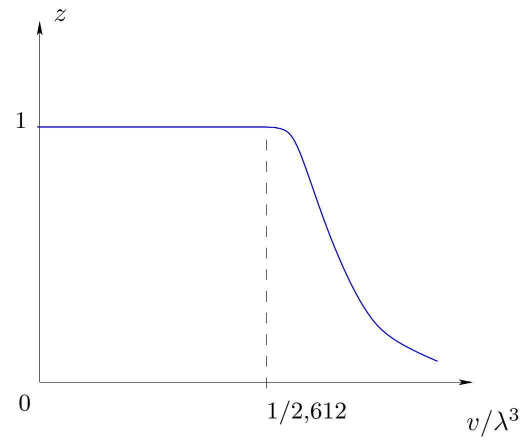
$\hookrightarrow$ ¡ el término $g_{3/2}(z)/\lambda^3$ no alcanza ! ***condensación de Bose-Einstein***

el aporte de $\boldsymbol{p} = 0$ deja de ser diferencial $\qquad \langle n_o\rangle/V \neq 0$

Gas de Bose-Einstein

$$\frac{1}{v} = \begin{cases} \dfrac{1}{\lambda^3}\,g_s\; g_{3/2}(z) & \text{si} \quad \dfrac{\lambda^3}{g_s v} \leq g_{3/2}(1) = 2,612 \\[2ex] \dfrac{1}{V}\dfrac{z\,g_s}{1-z} + \dfrac{1}{\lambda^3}\,g_s\; g_{3/2}(1) & \text{si} \quad \dfrac{\lambda^3}{g_s v} > g_{3/2}(1) \end{cases}$$

$$z = \begin{cases} \text{despejar} \;\; g_{3/2}(z) = \dfrac{\lambda^3}{g_s v} & \text{si} \quad \dfrac{\lambda^3}{g_s v} \leq g_{3/2}(1) = 2,612 \\[2ex] 1 & \text{si} \quad \dfrac{\lambda^3}{g_s v} > g_{3/2}(1) \end{cases}$$



Gas de Bose-Einstein

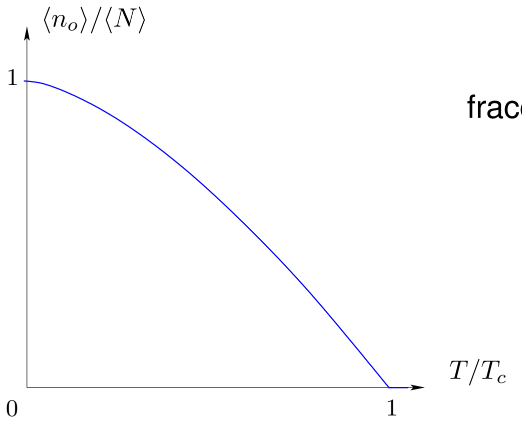
$$\frac{1}{v} \equiv \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{\langle n_o \rangle}{V} + \frac{1}{\lambda^3} g_s \, g_{3/2}(z)$$

dado v , hay una ***temperatura crítica*** T_c para la cual ocurre el cambio :

$$\lambda^3 = g_s \, g_{3/2}(1) \, v \qquad \Rightarrow \qquad T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk} \left(\frac{1}{2,612 \, g_s \, v} \right)^{2/3}$$

dada T , hay un ***volumen específico crítico*** :

$$v_c = \frac{1}{2,612 \, g_s} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2}$$



fracción de partículas en $\boldsymbol{p} = 0$

$$\frac{\langle n_o \rangle}{\langle N \rangle} = 1 - \frac{2,612 \, g_s}{\lambda^3} \frac{V}{\langle N \rangle} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

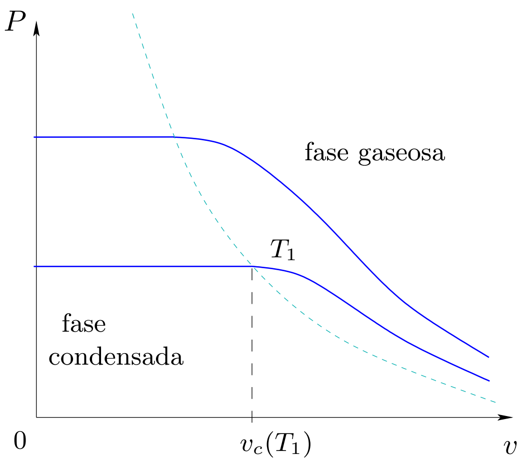
(si $T > T_c$ esta fracción se anula)

Gas de Bose-Einstein

ec. Euler : $U = TS - PV + \mu\langle N\rangle \quad \rightarrow \quad \Omega = -PV = kT\, g_s \ln(1-z) - \frac{kTV\, g_s}{\lambda^3}\, g_{5/2}(z)$

$$\hookrightarrow \quad \begin{cases} P^{>} = \dfrac{kT\, g_s}{\lambda^3}\, g_{5/2}(z) & (T > T_c \text{ ó } v > v_c) \\ P^{<} = \dfrac{kT\, g_s}{\lambda^3}\, g_{5/2}(1) & (T < T_c \text{ ó } v < v_c) \end{cases}$$

$\searrow$ *independiente* de v



$P^{<} \underset{T\to 0}{\longrightarrow} 0$: estado $\boldsymbol{p} = 0$ (fase condensada)

no aporta a la presión

región horizontal : coexistencia