CURS DE FÍSICA ESTADÍSTICA

MECÀNICA ESTADÍSTICA QUÀNTICA

Aquest tema está dividit en dues parts. La primera, que actualment no forma part del temari de l'assignatura, correspon a desenvolupar el formalisme de col·lectivitats per als sistemes mecànico–quàntics en general. La segona correspon a l'estadística dels sistemes de partícules idèntiques, que en el temari de l'assignatura és el Tema 4.

PART I: FORMALISME DE COL·LECTIVITATS EN MECÀNICA QUÀNTICA

MATRIU DENSITAT

Motivació de l'ús de la matriu densitat

Suposem que l'Univers està descrit per l'Hamiltonià $\mathcal{H}_U$ i volem estudiar una part d'aquest Univers (el sistema) que té per Hamiltonià $\mathcal{H}_{sist}$. Suposem que la interacció del sistema amb la resta de l'Univers és menyspreable i per tant l'Hamiltonià de l'Univers és separable:

$$\mathcal{H}_U = \mathcal{H}_{sist} + \mathcal{H}_{resta-de-l'U}. \tag{1}$$

Sigui $|\varphi_i\rangle$ una base del sistema i $|\theta_j\rangle$ una base de la resta de l'Univers. Aleshores el "producte" $|\varphi_i\rangle\,|\theta_j\rangle$ és una base de l'Univers, i qualsevol estat de l'Univers es pot escriure com:

$$|\psi\rangle = \sum_{i,j} C_{ij}\,|\varphi_i\rangle\,|\theta_j\rangle\,. \tag{2}$$

Com que $|\varphi_i\rangle$ i $|\theta_j\rangle$ formen base, es verifiquen les identitats:

$$I = \sum_i |\varphi_i\rangle\,\langle\varphi_i|\,, \qquad I = \sum_j |\theta_j\rangle\,\langle\theta_j|\,. \tag{3}$$

Un operador del sistema, $\widehat{A}$, només actua sobre la base $|\varphi_i\rangle$, i per tant es pot expressar en general com:

$$\widehat{A} = I\widehat{A}I = \sum_{i,i'} |\varphi_i\rangle\,\langle\varphi_i|\,\widehat{A}\,|\varphi_{i'}\rangle\,\langle\varphi_{i'}|\,. \tag{4}$$

Per tant $\widehat{A}$ s'expressa en funció de $|\varphi_i\rangle$, $\langle\varphi_{i'}|$, i dels nombres $\langle\varphi_i|\,\widehat{A}\,|\varphi_{i'}\rangle$.

Calculem ara el valor esperat de $\widehat{A}$ en l'estat $|\psi\rangle$:

$$\left\langle\widehat{A}\right\rangle_\psi = \langle\psi|\,\widehat{A}\,|\psi\rangle = \sum_{i,j,i',j'} C^*_{ij}C_{i'j'}\,\langle\theta_j|\,\langle\varphi_i|\,\widehat{A}\,|\varphi_{i'}\rangle\,|\theta_{j'}\rangle = \sum_{i,j,i'} C^*_{ij}C_{i'j}\,\langle\varphi_i|\,\widehat{A}\,|\varphi_{i'}\rangle = \sum_{i,i'} \langle\varphi_i|\,\widehat{A}\,|\varphi_{i'}\rangle\,\rho_{i'i}, \tag{5}$$

on hem definit:

$$\rho_{i'i} \equiv \sum_j C^*_{ij}C_{i'j}. \tag{6}$$

D'aquesta definició es veu que:

$$\rho_{ii'} = \rho^*_{i'i}. \tag{7}$$

Definim ara un operador $\widehat{\rho}$, anomenat *matriu densitat*, que té per elements de matriu els $\rho_{ii'}$:

$$\langle\varphi_{i'}|\,\widehat{\rho}\,|\varphi_i\rangle \equiv \rho_{i'i} \equiv \sum_j C^*_{ij}C_{i'j}. \tag{8}$$

De la propietat (7) se segueix que $\widehat{\rho} = \widehat{\rho}^{\dagger}$ (és autoadjunt).

Ara podem escriure el valor esperat de $\widehat{A}$, calculat a (5), com:

$$\left\langle \widehat{A} \right\rangle_{\psi} = \sum_{i,i'} \langle \varphi_i | \, \widehat{A} \, | \varphi_{i'} \rangle \, \rho_{i'i} = \sum_{i,i'} \langle \varphi_i | \, \widehat{A} \, | \varphi_{i'} \rangle \, \langle \varphi_{i'} | \, \widehat{\rho} \, | \varphi_i \rangle = \sum_{i} \langle \varphi_i | \, \widehat{A}\widehat{\rho} \, | \varphi_i \rangle = Tr \left(\widehat{A}\widehat{\rho} \right). \tag{9}$$

Aquest resultat s'interpreta de la manera següent: l'operador $\widehat{\rho}$ té en compte l'acoblament del sistema amb la resta de l'Univers a través de C_{ij}.

Propietats de la matriu densitat

Com que $\widehat{\rho}$ és autoadjunt, existirà una base diagonal $|i\rangle$ amb autovalors reals ω_i, tal que:

$$\widehat{\rho} = \sum_i \omega_i \, |i\rangle \, \langle i| \, . \tag{10}$$

(i) Si considerem el cas particular $\widehat{A} = \widehat{I}$, tenim:

$$\left\langle \widehat{I} \right\rangle = Tr \left(\widehat{I}\widehat{\rho} \right) = Tr \left(\widehat{\rho} \right) = \sum_j \sum_i \langle j| \, \omega_i \, |i\rangle \, \langle i| \, j\rangle = \sum_j \langle j| \, \omega_j \, |j\rangle = \sum_j \omega_j , \tag{11}$$

i com que $\left\langle \widehat{I} \right\rangle = 1$, arribem a la conclusió que:

$$\sum_i \omega_i = 1. \tag{12}$$

(ii) Si ara considerem el cas $\widehat{A} = |i'\rangle \, \langle i'|$, tenim:

$$\left\langle \widehat{A} \right\rangle_{\rho} = Tr \left(\widehat{A}\widehat{\rho} \right) = Tr \left(|i'\rangle \, \langle i'| \sum_i \omega_i \, |i\rangle \, \langle i| \right) \tag{13}$$

$$= Tr \left(\omega_{i'} \, |i'\rangle \, \langle i'| \right) = \sum_j \langle j| \, \omega_{i'} \, |i'\rangle \, \langle i'| \, j\rangle = \sum_j \omega_{i'} \langle j \, |i'\rangle \, \langle i'| \, j\rangle = \omega_{i'} . \tag{14}$$

i d'altra banda:

$$\left\langle \widehat{A} \right\rangle_{\psi} = \langle \psi | \, \widehat{A} \, | \psi \rangle = \sum_j \langle \psi \, |i'\rangle \, |\theta_j\rangle \, \langle \theta_j | \, \langle i' | \, \psi \rangle = \sum_j \left| \langle i' | \, \langle \theta_j | \, \psi \rangle \right|^2 \geq 0 \tag{15}$$

En conclusió:

$$\omega_i \geq 0. \tag{16}$$

Les propietats (12) i (16) mostren que els coeficients ω_i són les *probabilitats* de que el sistema estigui en l'estat $|i\rangle$. Aquestes probabilitats apareixen perquè el sistema no està aïllat, i no està controlada la seva interacció amb la resta de l'Univers.

Exemples

Suposeu fotons que viatgen en la direcció z, i que estan polaritzats en x o en y. Sigui $|1\rangle$ l'estat polaritzat en x, i $|2\rangle$ l'estat polaritzat en y.

(i) Si la font només produeix fotons polaritzats en la direcció x, la matriu densitat pren la forma:

$$\widehat{\rho} = \sum_i \omega_i \, |i\rangle \, \langle i| = |1\rangle \, \langle 1| \qquad \Rightarrow \qquad \widehat{\rho} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \tag{17}$$

que correspon a un estat pur.

(ii) Si la font produeix fotons a l'atzar de forma incoherent:

$$\hat{\rho} = \sum_i \omega_i |i\rangle\langle i| = \frac{1}{2}|1\rangle\langle 1| + \frac{1}{2}|2\rangle\langle 2| \qquad \Rightarrow \qquad \hat{\rho} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \tag{18}$$

que correspon a un estat mescla –per al qual es desconeixen les fases relatives entre els diferents estats purs, i només es coneixen les probabilitats relatives d'aquests estats.

(iii) Si la font produeix fotons de forma coherent, amb una diferència de fase α, corresponents a l'estat pur:

$$|\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|1\rangle + e^{i\alpha}|2\rangle\Big), \tag{19}$$

la matriu densitat ve donada per:

$$\hat{\rho} = |\varphi\rangle\langle\varphi| = \frac{1}{2}\Big(|1\rangle + e^{i\alpha}|2\rangle\Big)\Big(\langle 1| + e^{-i\alpha}\langle 2|\Big)$$

$$= \frac{1}{2}\Big(|1\rangle\langle 1| + e^{-i\alpha}|1\rangle\langle 2| + e^{i\alpha}|2\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|\Big), \tag{20}$$

i per tant:

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2}e^{-i\alpha} \\ \frac{1}{2}e^{i\alpha} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \tag{21}$$

En general, si l'estat és pur $\hat{\rho} = \hat{\rho}^2$, i si és mescla $\hat{\rho} \geq \hat{\rho}^2$.

Equació de Von Neumann i Teorema de Liouville quàntic

Considerem ara l'evolució en el temps de l'estat $|\varphi\rangle$. L'equació del moviment és l'equació de Schrödinger:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|i(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}}|i(t)\rangle, \tag{22}$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle i(t)| = \hat{\mathcal{H}}\langle i(t)|. \tag{23}$$

La matriu densitat per $t \neq 0$ ve donada per:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_i \omega_i |i(t)\rangle\langle i(t)|. \tag{24}$$

D'aquestes tres equacions s'obté l'equació de Von Neumann per a l'evolució temporal de la matriu densitat:

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}(t)}{\partial t} = \left[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}\right], \tag{25}$$

amb $\left[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}\right] \equiv \hat{\mathcal{H}}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{\mathcal{H}}$. Amb aquest resultat, la derivada total de $\hat{\rho}(t)$ respecte del temps, donada per:

$$i\hbar\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}(t)}{\partial t} + \left[\hat{\rho}, \hat{\mathcal{H}}\right], \tag{26}$$

resulta ser:

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = 0, \tag{27}$$

que és l'anàleg del Teorema de Liouville en mecànica quàntica.

Estat estacionari

A l'estat estacionari:
$$\frac{\partial \widehat{\rho}(t)}{\partial t} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \left[\widehat{\mathcal{H}}, \widehat{\rho}\right] = 0. \tag{28}$$
Una manera de satisfer aquesta condició és que:
$$\widehat{\rho}_{st} = f\left(\widehat{\mathcal{H}}\right), \tag{29}$$
de manera que $\widehat{\rho}_{st}$ sigui diagonal en la mateixa base en que l'Hamiltonià és diagonal (funcions pròpies de l'Hamiltonià). Aquest és el procediment que dóna lloc a les col.lectivitats quàntiques en mecànica estadística.

COL·LECTIVITATS QUÀNTIQUES

Col.lectivitat microcanònica

De la definició:
$$\widehat{\rho} = \sum_i \omega_i \left|i\right\rangle \left\langle i\right|, \tag{30}$$
i de considerar que en la col·lectivitat microcanònica tots els estats $\left|i\right\rangle$ són igualment probables (postulat d'equiprobabilitat a priori), es dedueix que les ω_i han de ser constants. Si tenim Ω estats, aleshores la condició:
$$\sum_{i=1}^{\Omega} \omega_i = 1, \tag{31}$$
porta a:
$$\omega_i = \frac{1}{\Omega}. \tag{32}$$

El postulat d'*equiprobabilitat a priori* no és suficient per construir la col·lectivitat microcanònica en l'estadística quàntica. Es requereix un segon postulat, el postulat de *fases aleatòries a priori* per a les amplituts de probabilitat, per garantir que els elements no diagonals de la matriu densitat seran nuls en qualsevol representació.

Col·lectivitat canònica

En aquest cas es proposa que la matriu densitat en la representació d'energies vingui donada per:
$$\widehat{\rho} = \sum_i C e^{-\beta E_i} \left|i\right\rangle \left\langle i\right|, \tag{33}$$
on E_i és el valor propi de l'energia corresponent a l'estat $\left|i\right\rangle$. De la condició de normalització:
$$Tr\left(\widehat{\rho}\right) = Tr\left(\sum_i C e^{-\beta E_i} \left|i\right\rangle \left\langle i\right|\right) = C \sum_i e^{-\beta E_i} = 1 \tag{34}$$
resulta:
$$C = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{1}{Tr\left(\sum_i e^{-\beta E_i} \left|i\right\rangle \left\langle i\right|\right)}. \tag{35}$$
La funció de partició canònica es defineix com:
$$Z_N = Tr\left(e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}}\right), \tag{36}$$
i per tant:, com que els estats $\left|i\right\rangle$ són funcions pròpies de $\widehat{\mathcal{H}}$, es verifica:
$$Z_N = Tr\left(e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}}\right) = \sum_i \left\langle i\right| e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}} \left|i\right\rangle = \sum_i e^{-\beta E_i} \left\langle i \middle| i\right\rangle = \sum_i e^{-\beta E_i}. \tag{37}$$

En conclusió, la matriu densitat a la col·lectivitat canònica s'escriu:

$$\widehat{\rho} = \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z_N} \left|i\right\rangle \left\langle i\right| \qquad \text{o també} \qquad \widehat{\rho} = \frac{e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}}}{Z_N}, \tag{38}$$

i el valor esperat d'un observable $\widehat{A}$, en aquesta col·lectivitat, es calcula com:

$$\left\langle \widehat{A} \right\rangle = Tr\left(\widehat{A}\widehat{\rho}\right) = \frac{Tr\left(\widehat{A}e^{-\beta\widehat{\mathcal{H}}}\right)}{Tr\left(e^{-\beta\widehat{\mathcal{H}}}\right)}. \tag{39}$$

Col·lectivitat grancanònica

És una generalització de la col·lectivitat grancanònica clàssica. En una base pròpia de $\widehat{\mathcal{H}}$ y $\widehat{N}$ (operador nombre de partícules, amb valors propis $0, 1, 2, \ldots$) la matriu densitat ve donada per:

$$\widehat{\rho} = \sum_i C e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} \left|i\right\rangle \left\langle i\right| = C e^{-\beta\left(\widehat{\mathcal{H}} - \mu\widehat{N}\right)} \sum_i \left|i\right\rangle \left\langle i\right| = C e^{-\beta\left(\widehat{\mathcal{H}} - \mu\widehat{N}\right)}, \tag{40}$$

amb:

$$C = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}} = \frac{1}{Tr\left(e^{-\beta\left(\widehat{\mathcal{H}} - \mu\widehat{N}\right)}\right)}. \tag{41}$$

La funció de partició grancanònica ve donada per:

$$\mathcal{Q}(\mu, V, T) = Tr\left(e^{-\beta\left(\widehat{\mathcal{H}} - \mu\widehat{N}\right)}\right), \tag{42}$$

i el valor esperat d'un operador $\widehat{A}$ es calcula com:

$$\left\langle \widehat{A} \right\rangle = Tr\left(\widehat{A}\widehat{\rho}\right) = \frac{Tr\left(\widehat{A}e^{-\beta\left(\widehat{\mathcal{H}} - \mu\widehat{N}\right)}\right)}{Tr\left(e^{-\beta\left(\widehat{\mathcal{H}} - \mu\widehat{N}\right)}\right)}. \tag{43}$$

Exemple

Considerem un electró, amb spí $\frac{1}{2}\hbar\widehat{\sigma}$ i moment magnètic $\mu_B = e\hbar/2mc$. L'operador $\widehat{\sigma}$ és l'operador d'spí de Pauli. En presència d'un camp magnètic extern $\mathbf{B}$, orientat en la direcció z, l'spí de l'electró pot tenir dues orientacions possibles, $\uparrow$ i $\downarrow$. L'Hamiltonià de l'spí s'escriu:

$$\widehat{\mathcal{H}} = -\mu_B\left(\widehat{\sigma} \cdot \mathbf{B}\right) = -\mu_B B \widehat{\sigma}_z. \tag{44}$$

En la representació en que $\widehat{\sigma}_z$ és diagonal:

$$\widehat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \widehat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \widehat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{45}$$

tenim:

$$e^{-\beta\widehat{\mathcal{H}}} = \begin{pmatrix} e^{\beta\mu_B B} & 0 \\ 0 & e^{-\beta\mu_B B} \end{pmatrix}. \tag{46}$$

La matriu densitat canònica, per tant, serà:

$$\widehat{\rho} = \frac{e^{-\beta\widehat{\mathcal{H}}}}{Tr\left(e^{-\beta\widehat{\mathcal{H}}}\right)} = \frac{1}{e^{\beta\mu_B B} + e^{-\beta\mu_B B}} \begin{pmatrix} e^{\beta\mu_B B} & 0 \\ 0 & e^{-\beta\mu_B B} \end{pmatrix}. \tag{47}$$

El valor esperat de $\widehat{\sigma}_z$ es calcula com:

$$\langle\widehat{\sigma}_z\rangle = Tr\left(\widehat{\rho}\widehat{\sigma}_z\right) = \frac{1}{e^{\beta\mu_B B} + e^{-\beta\mu_B B}} Tr \begin{pmatrix} e^{\beta\mu_B B} & 0 \\ 0 & -e^{-\beta\mu_B B} \end{pmatrix}$$

$$= \frac{e^{\beta\mu_B B} - e^{-\beta\mu_B B}}{e^{\beta\mu_B B} + e^{-\beta\mu_B B}} = \tanh\left(\beta\mu_B B\right). \tag{48}$$

Finalment, la imantació mitjana és:

$$\langle m_z\rangle = \mu_B \langle\widehat{\sigma}_z\rangle = \mu_B \tanh\left(\beta\mu_B B\right). \tag{49}$$

PART II: SISTEMES DE PARTÍCULES IDÈNTIQUES

SISTEMES DE PARTÍCULES IDÈNTIQUES I CONDICIONS DE SIMETRIA

Funcions d'ona

El formalisme quàntic presentat en la primera part del tema, referit a l'operador matriu densitat, és molt genèric. Els aspectes més específicament quàntics són l'existència d'estats discrets i la manera en que aquests estats poden ocupar-se. En altres paraules, els aspectes quàntics es posen de relleu en la forma de calcular $Tr(\widehat{\rho})$.

En principi, les partícules que obeeixen la mecànica clàssica són distingibles. Si en $t = 0$ fixem la seva posició i velocitat, podem determinar la seva trajectòria individual al llarg del temps, si bé a la pràctica, aquesta hipòtesi no és realista quan el nombre de partícules és molt gran ($N \simeq N_A$). La trajectòria es pot descriure per $\delta\left(x_i - x_i(t)\right)\delta\left(p_i - p_i(t)\right)$, que es pot interpretar com una densitat. En el cas quàntic, la funció d'ona determina la probabilitat de trobar una partícula en un punt. En aquest cas, enlloc d'una posició ben determinada, cada partícula es troba en un domini més o menys ampli. Quan considerem alhora vàries partícules idèntiques, les seves densitats de probabilitat poden solapar-se a l'espai, i no podem dir quina d'entre totes les partícules es troba en un domini determinat.

La formulació matemàtica d'aquest fet s'estableix de la manera següent: N partícules són idèntiques quan no existeix un observable que permeti distingir-les. En aquesta situació, els observables han de ser completament simètrics respecte de qualsevol coordenada (posició, spí, ...) de les partícules. Tot els possibles observables han de commutar amb l'operador P (permutador de partícules).

Degeneració d'intercanvi

Considerem un sistema de N partícules descrit per l'Hamiltonià $\mathcal{H}$, de manera que $\mathcal{H}\psi = E\psi$. Sigui P l'operador que permuta dues partícules quan actua sobre ψ. Aleshores:

$$\mathcal{H}P\psi = P\mathcal{H}\psi = PE\psi = EP\psi, \tag{50}$$

i per tant $P\psi$ té el mateix autovalor de l'energia que ψ. Com que hi ha $N!$ permutacions possibles, tenim en principi $N!$ funcions d'ona $P\psi$ amb un mateix autovalor E. Aquesta degeneració s'anomena degeneració d'intercanvi. En general, però, les funcions d'ona $P\psi$ no són independents ni ortogonals.

A més, com que les partícules se suposen idèntiques, hem d'exigir que les funcions d'ona ψ i $P\psi$ del sistema de N partícules continguin la mateixa informació física. Com que $P^2 = \hat{I}$, s'ha de verificar:

$$|P\psi|^2 = |\psi|^2 \qquad \rightarrow \qquad P\psi = \pm\psi. \tag{51}$$

Per tant les funcions d'ona admisibles han d'ésser simètriques (signe +) o antisimètriques (signe −) sota permutacions. De les $N!$ funcions d'ona $P\psi$ (i totes les seves combinacions lineals) només les simètriques o antisimètriques són admisibles. Aquestes ja no presenten degeneració d'intercanvi.

Teorema de la connexió spin–estadística

Ens preguntem en quins casos la funció d'ona del sistema de N partícules haurà de ser simètrica i en quins casos antisimètrica. La resposta la dóna el *teorema spin–estadística*, que es demostra en Teoria Quàntica de Camps, segons el qual:

(a) Els sistemes de partícules d'spin senzer $(0, 1, 2, \ldots)$ han de tenir la funció d'ona simètrica. En conseqüència, les partícules d'spin senzer segueixen l'anomenada estadística de Bose-Einstein, i s'anomenen *bosons*. Exemples de bosons són els fotons $(s = 1)$ i els àtoms de ^{4}He $(s = 0)$.

(b) Els sistemes de partícules d'spin semisenar $(1/2, 3/2, \ldots)$ han de tenir la funció d'ona antisimètrica. En conseqüència, les partícules d'spin semisenar segueixen l'anomenada estadística de Fermi-Dirac, i s'anomenen *fermions*. Exemples de fermions són els electrons, els protons, i els àtoms de ^{3}He $(s = 1/2)$.

Principi d'exclusió de Pauli

Estudiem el comportament d'un sistema de fermions sota permutacions. Considerem la funció d'ona d'un sistema de N fermions, $\psi\left(x1, \ldots, x_i, \ldots, x_j, \ldots, x_N\right)$, on x_i representa les variables de l'estat quàntic de la partícula i. Apliquem l'operador P_{ij} (permutació de les partícules i i j) a aquesta funció d'ona:

$$P_{ij}\psi\left(\ldots, x_i, \ldots, x_j, \ldots\right) = \psi\left(\ldots, x_j, \ldots, x_i, \ldots\right) = -\psi\left(\ldots, x_i, \ldots, x_j, \ldots\right). \tag{52}$$

En la segona igualtat hem fet servir que la funció d'ona d'un sistema de N fermions és antisimètrica sota permutacions de partícules.

Si $x_i = x_j$, l'única solució possible d'aquesta última igualtat és $\psi = 0$. La generalització d'aquest resultat porta al *principi d'exclusió de Pauli*: dos fermions no poden ocupar simultàniament el mateix estat quàntic (mateixa posició, spin, ...).

Exemples

En aquest apartat construirem les funcions d'ona del sistema admisibles (amb simetria ben definida) en dos casos senzills. El cas general de N partícules lliures es farà a continuació d'aquests exemples.

(i) Suposem un cas senzill en que $N = 2$. Tenim dues funcions d'ona del sistema, $\psi(a, b)$ i $\psi(b, a)$, on els nombres a i b representen els índexs de les partícules a i b respectivament. Podem construïr dues noves funcions d'ona del sistema que verifiquen $P\psi = \pm\psi$:

$$\psi_S(a, b) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi(a, b) + \psi(b, a)\right], \tag{53}$$

$$\psi_A(a, b) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi(a, b) - \psi(b, a)\right]. \tag{54}$$

És fàcil veure que $P_{a\leftrightarrow b}\psi_S = \psi_S$ i que $P_{a\leftrightarrow b}\psi_A = -\psi_A$.

(ii) Quan $N = 3$, les funcions d'ona del sistema són $\psi(a,b,c)$, $\psi(a,c,b)$, $\psi(b,a,c)$, $\psi(b,c,a)$, $\psi(c,a,b)$, $\psi(c,b,a)$, i podem construir:

$$\psi_S(a,b,c) = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[\psi(a,b,c)+\psi(a,c,b)+\psi(b,a,c)+\psi(b,c,a)+\psi(c,a,b)+\psi(c,b,a)\right], \quad (55)$$

$$\psi_A(a,b,c) = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[\psi(a,b,c)-\psi(a,c,b)+\psi(b,c,a)-\psi(b,a,c)+\psi(c,a,b)-\psi(c,b,a)\right]. \quad (56)$$

Es pot comprovar que $P_{a\leftrightarrow b}\psi_A = -\psi_A$, $P_{a\leftrightarrow c}\psi_A = -\psi_A$, $P_{b\leftrightarrow c}\psi_A = -\psi_A$.

Funcions d'ona d'un sistema de N partícules idèntiques lliures

Suposem un sistema de N partícules idèntiques *lliures*, de manera que l'hamiltonià del sistema és separable en els components monoparticulars:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \mathcal{H}_i. \quad (57)$$

Sigui $\psi_{\varepsilon_i}(x_i)$ una funció pròpia de l'hamiltonià monoparticular $\mathcal{H}_i$, corresponent a la partícula i, que descriu un estat monoparticular d'energia ε_i:

$$\mathcal{H}_i\psi_{\varepsilon_i} = \varepsilon_i\psi_{\varepsilon_i}. \quad (58)$$

Es pot demostrar que la funció d'ona construïda com producte de N funcions d'ona monoparticulars:

$$\psi_{\varepsilon_1\ldots\varepsilon_N}(x_1\ldots x_N) = \psi_{\varepsilon_1}(x_1)\psi_{\varepsilon_2}(x_2)\cdots\psi_{\varepsilon_N}(x_N) \quad (59)$$

és funció pròpia de l'hamiltonià complet $\mathcal{H}$, amb valor propi $\varepsilon_1+\cdots+\varepsilon_N$. Els autovalors ε_i poden estar repetits perquè vàries partícules poden trobar-se en estats monoparticulars d'igual energia. En altres paraules, cada nivell d'energia monoparticular pot estar poblat per més d'una partícula.

Aquesta funció d'ona no és adequada per descriure el sistema de N partícules idèntiques, perquè no és ni simètrica ni antisimètrica sota permutacions de les partícules. A partir d'ella, però, podem construir les funcions d'ona del sistema amb simetria ben definida.

- **Fermions**

  La funció d'ona antisimètrica es construeix com:

$$\psi^A_{\varepsilon_1\ldots\varepsilon_N}(x_1\ldots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_p (-1)^{\Pi(p)}\psi_{\varepsilon_1}(x_{p1})\psi_{\varepsilon_2}(x_{p2})\ldots\psi_{\varepsilon_N}(x_{pN}). \quad (60)$$

  És una funció pròpia de $\mathcal{H}$, amb valor propi $E = \varepsilon_1+\varepsilon_2+\cdots+\varepsilon_N$. El sumatori té $N!$ termes, i $1/\sqrt{N!}$ és la constant de normalització adequada si suposem que les funcions d'ona monoparticulars ψ_{ε_i} ja estan normalitzades. $\Pi(p)$ és el nombre de permutacions elementals corresponents a la p-èssima permutació (de les $N!$ permutacions possibles): el signe de la contribució és $+$ quan $\Pi(p)$ és parell i $-$ quan $\Pi(p)$ és senar.

  Aquesta mateixa funció d'ona es pot escriure també en forma de l'anomenat *determinant de Slater*:

$$\psi^A_{\varepsilon_1\ldots\varepsilon_N}(x_1\ldots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_{\varepsilon_1}(x_1) & \psi_{\varepsilon_1}(x_2) & \cdots & \psi_{\varepsilon_1}(x_N) \\ \psi_{\varepsilon_2}(x_1) & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_{\varepsilon_N}(x_1) & \cdots & \cdots & \psi_{\varepsilon_N}(x_N) \end{vmatrix}. \quad (61)$$

Evidentment $\psi^A_{\varepsilon_1 \ldots \varepsilon_N}$ canvia de signe quan permutem dues partícules i verifica $\psi^A_{\varepsilon_1 \ldots \varepsilon_N} = 0$ si hi ha dues files o dues columnes iguals, com correspon al fet que no pot haver-hi dos fermions en el mateix estat monoparticular.

Finalment, aquesta funció d'ona es pot escriure també en la forma:

$$\psi^A_{\varepsilon_1 \ldots \varepsilon_N}(x_1 \ldots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^{\Pi(p)} \psi_{\varepsilon_{p1}}(x_1) \psi_{\varepsilon_{p2}}(x_2) \ldots \psi_{\varepsilon_{pN}}(x_N), \tag{62}$$

on es permuten els estats monoparticulars en comptes de les partícules.

- **Bosons**

  La funció d'ona simètrica es construeix com:

$$\psi^S_{\varepsilon_1 \ldots \varepsilon_N}(x_1 \ldots x_N) = \left[\frac{1}{N! n_1! n_2! \cdots n_N!} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_p \psi_{\varepsilon_1}(x_{p1}) \psi_{\varepsilon_2}(x_{p2}) \ldots \psi_{\varepsilon_N}(x_{pN}), \tag{63}$$

  on n_i és el nombre de partícules en l'estat monoparticular d'energia ε_i. Aquesta funció d'ona és pròpia de $\mathcal{H}$ amb valor propi $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_N$, està correctament normalitzada i, a diferència del què passa amb els fermions, permet tenir més d'una partícula en el mateix estat quàntic.

Exemple: funcions d'ona i funció de partició canònica d'un sistema de dues partícules lliures

Considerem un sistema quàntic consistent en dues partícules lliures, a i b, que poden trobar-se en dos estats monoparticulars diferents, φ_1 i φ_2. Aquest no és un sistema estadístic perquè està format només per dues partícules. Malgrat tot, ens servirà per il·lustrar els conceptes introduits anteriorment.

Les funcions d'ona del sistema, sense simetritzar, són:

$$\varphi_1(a)\varphi_1(b), \qquad \varphi_1(a)\varphi_2(b), \qquad \varphi_2(a)\varphi_1(b), \qquad \varphi_2(a)\varphi_2(b), \tag{64}$$

on el subíndex es refereix a l'estat monoparticular en què es troba la partícula i la lletra entre parèntesi a la partícula considerada.

- **Partícules de Maxwell-Boltzmann**

  Suposem en primer lloc que les partícules són de tipus Maxwell-Boltzmann. Això vol dir que inicialment es consideren distingibles i, un cop calculada la funció de partició, es fa servir la correcció de Gibbs per tenir en compte de forma aproximada que en realitat són indistingibles.

  Els estats del sistema es construeixen considerant inicialment que les partícules són distingibles. En conseqüència les funcions d'ona del sistema no estan subjectes a cap requisit de simetrització, i tenim les quatre possibilitats anteriors:

$$\psi_1 = \varphi_1(a)\varphi_1(b), \tag{65}$$
$$\psi_2 = \varphi_1(a)\varphi_2(b), \tag{66}$$
$$\psi_3 = \varphi_2(a)\varphi_1(b), \tag{67}$$
$$\psi_4 = \varphi_2(a)\varphi_2(b). \tag{68}$$

  La funció de partició canònica en l'estadística de Maxwell-Boltzmann $(M - B)$ ve donada per:

$$Z^{M-B} = \frac{1}{N!} Tr\left(e^{-\beta \mathcal{H}}\right), \tag{69}$$

on $\mathcal{H} = \mathcal{H}_a + \mathcal{H}_b$. El prefactor $1/N!$ és la correcció proposada per Gibbs per prendre en consideració, de forma aproximada, que en realitat les partícules són indistingibles. Tornarem a parlar d'aquesta correcció més endavant en aquest capítol.

Tenim doncs:

$$Z^{M-B} = \frac{1}{2!}\left[\left\langle \psi_1 \left| e^{-\beta\mathcal{H}} \right| \psi_1 \right\rangle + \left\langle \psi_2 \left| e^{-\beta\mathcal{H}} \right| \psi_2 \right\rangle + \left\langle \psi_3 \left| e^{-\beta\mathcal{H}} \right| \psi_3 \right\rangle + \left\langle \psi_4 \left| e^{-\beta\mathcal{H}} \right| \psi_4 \right\rangle\right]. \tag{70}$$

El primer terme es calcula de la manera següent:

$$\left\langle \psi_1 \left| e^{-\beta\mathcal{H}} \right| \psi_1 \right\rangle = \left\langle \varphi_1(a) \left| e^{-\beta\mathcal{H}_a} \right| \varphi_1(a) \right\rangle \left\langle \varphi_1(b) \left| e^{-\beta\mathcal{H}_b} \right| \varphi_1(b) \right\rangle = e^{-\beta\varepsilon_1} e^{-\beta\varepsilon_1}. \tag{71}$$

Calculant els altres termes de forma anàloga s'arriba al resultat final:

$$Z^{M-B} = \frac{1}{2}\left[e^{-2\beta\varepsilon_1} + 2e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} + e^{-2\beta\varepsilon_2}\right]. \tag{72}$$

És interessant observar que aquest resultat correspon a:

$$Z^{M-B} = \frac{1}{2}\left[e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2}\right]^2 = \frac{1}{2!}\left[Z_1\right]^2, \tag{73}$$

on Z_1 designa la funció de partició monoparticular. Aquest tipus de factorització només es pot fer en l'estadística $M-B$, com es posarà de manifest immediatament.

- **Bosons**

Suposem ara que les partícules a i b són indistingibles i tenen spin senzer: són bosons. Les funcions d'ona del sistema han de ser totalment simètriques. Podem construir aquestes funcions simètriques fent servir l'expressió general (63). Hi ha tres possibilitats:

$$\psi_1 = \left[\frac{1}{2!2!}\right]^{\frac{1}{2}} \left[\varphi_1(a)\varphi_1(b) + \varphi_1(b)\varphi_1(a)\right] = \varphi_1(a)\varphi_1(b), \tag{74}$$

$$\psi_2 = \left[\frac{1}{2!1!1!}\right]^{\frac{1}{2}} \left[\varphi_1(a)\varphi_2(b) + \varphi_1(b)\varphi_2(a)\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1(a)\varphi_2(b) + \varphi_1(b)\varphi_2(a)\right], \tag{75}$$

$$\psi_3 = \left[\frac{1}{2!2!}\right]^{\frac{1}{2}} \left[\varphi_2(a)\varphi_2(b) + \varphi_2(b)\varphi_2(a)\right] = \varphi_2(a)\varphi_2(b). \tag{76}$$

La funció de partició canònica ve donada per:

$$Z^{B-E} = Tr\left(e^{-\beta\mathcal{H}}\right), \tag{77}$$

amb $\mathcal{H} = \mathcal{H}_a + \mathcal{H}_b$, com abans. Per tant:

$$Z^{B-E} = \left\langle \psi_1 \left| e^{-\beta\mathcal{H}} \right| \psi_1 \right\rangle + \left\langle \psi_2 \left| e^{-\beta\mathcal{H}} \right| \psi_2 \right\rangle + \left\langle \psi_3 \left| e^{-\beta\mathcal{H}} \right| \psi_3 \right\rangle. \tag{78}$$

Calculant els diferents termes de forma anàloga al cas $M-B$ s'arriba al resultat:

$$Z^{B-E} = e^{-2\beta\varepsilon_1} + \frac{1}{2}\left[e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}\right] + e^{-2\beta\varepsilon_2}. \tag{79}$$

Notem que $Z^{B-E} \neq \left[Z_1\right]^2$.

- **Fermions**

  Si les partícules són indistingibles i tenen spin semisenar són fermions. En aquest cas les funcions d'ona del sistema han de ser totalment antisimètriques. Fent servir l'expressió general (60) podem veure que només hi ha una possibilitat:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1(a)\varphi_2(b) - \varphi_1(b)\varphi_2(a)\right], \tag{80}$$

  i per tant:

$$Z^{F-D} = \left\langle \psi_1 \left| e^{-\beta\mathcal{H}} \right| \psi_1 \right\rangle =$$

$$\frac{1}{2}\left[\left\langle \varphi_1(a)\varphi_2(b) \left| e^{-\beta\mathcal{H}} \right| \varphi_1(a)\varphi_2(b) \right\rangle - \left\langle \varphi_1(a)\varphi_2(b) \left| e^{-\beta\mathcal{H}} \right| \varphi_1(b)\varphi_2(a) \right\rangle\right.$$
$$\left. - \left\langle \varphi_1(b)\varphi_2(a) \left| e^{-\beta\mathcal{H}} \right| \varphi_1(a)\varphi_2(b) \right\rangle + \left\langle \varphi_1(b)\varphi_2(a) \left| e^{-\beta\mathcal{H}} \right| \varphi_1(b)\varphi_2(a) \right\rangle\right]. \tag{81}$$

  Els dos termes amb signe negatiu són nuls per ortogonalitat de les funcions d'ona monoparticulars. El resultat final és:

$$Z^{F-D} = \frac{1}{2}\left[e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}\right]. \tag{82}$$

De les equacions (79), (82) i (73) veiem que es compleix:

$$Z^{B-E} \geq Z^{M-B} \geq Z^{F-D}. \tag{83}$$

Aquesta relació es manté en el cas general de N partícules que, per N gran, és impossible d'analitzar explícitament com en els exemples anteriors.

La Taula 1 mostra esquemàticament com es construeixen els estats del sistema de 2 partícules a partir dels estats monoparticulars en les diferents estadístiques.

Taula 1: Construcció dels estats d'un sistema de dues partícules lliures en les diferents estadístiques.

	M–B			B–E			F–D		
Estats monoparticulars:		φ_1	φ_2		φ_1	φ_2		φ_1	φ_2
	ψ_1 :	a b		ψ_1 :	○ ○				
	ψ_2 :	a	b						
Estats del sistema:				ψ_2 :	○	○	ψ_1 :	○	○
	ψ_3 :	b	a						
	ψ_4 :		a b	ψ_3 :		○ ○			

Funció de partició canònica d'un sistema ideal

Considerem de nou un sistema de N partícules idèntiques, lliures, que estudiem inicialment en la col·lectivitat canònica. Recordem que en aquesta col·lectivitat la funció de partició és:

$$Z_N(V,T) = Tr\left(e^{-\beta\widehat{\mathcal{H}}}\right). \tag{84}$$

Per calcular aquesta traça hem d'agafar una base d'estats propis de l'operador $\widehat{\mathcal{H}}$. En aquesta base:

$$e^{-\beta\widehat{\mathcal{H}}}\left|\psi\left(x_1,\ldots,x_N\right)\right\rangle = e^{-\beta\sum_j n_j\varepsilon_j}\left|\psi\left(x_1,\ldots,x_N\right)\right\rangle, \tag{85}$$

on n_j és el nombre de partícules en l'estat monoparticular j, d'energia ε_j, i el sumatori sobre j és un sumatori sobre estats monoparticulars. En aquesta base, un estat del sistema està definit si s'especifiquen:

(i) els nivells d'energia monoparticulars, ε_j,

(ii) els nombres d'ocupació dels estats monoparticulars, n_j,

sempre que les partícules es considerin indistingibles. Si es consideren distingibles, s'ha d'especificar a més quines partícules es troben a cada estat monoparticular.

Es té:

$$E = \sum_j n_j\varepsilon_j, \qquad N = \sum_j n_j, \tag{86}$$

i la funció de partició (84) ve donada per:

$$Z_N(V,T) = Tr\left(e^{-\beta\widehat{\mathcal{H}}}\right) = \sum_{\{n\}_N} e^{-\beta\sum_j n_j\varepsilon_j}. \tag{87}$$

La suma per a $\{n\}_N$ recorre tots els estats del sistema de N partícules. L'expressió anterior es pot escriure també així:

$$Z_N(V,T) = \sum_{\{n\}_N,\ \text{indist}} W\{n\}\, e^{-\beta\sum_j n_j\varepsilon_j}, \tag{88}$$

on ara la suma recorre únicament els estats que són diferents si les partícules es consideren indistingibles. Cadascun d'aquests estats queda definit donant la corresponent seqüència de nombres d'ocupació:

$$\{n\}_N = \{n_0, n_1, n_2, \ldots n_m\} \qquad \text{amb} \qquad n_0 + n_1 + n_2 + \cdots + n_m = N. \tag{89}$$

El pes estadístic $W\{n\}$ és el nombre d'estats diferents corresponent a una seqüència de nombres d'ocupació, $\{n\}_N$, donada.

- **Estadística de Maxwell–Boltzmann**

  Considerem en primer lloc un sistema de partícules lliures, clàssic, en que:

  - Les partícules es consideren distingibles.
  - No hi ha restricció sobre el nombre de partícules que poden trobar-se en un mateix estat monoparticular.

  Tenim aleshores:

  $$W_{\text{disting}}\{n\} = \frac{N!}{n_0!n_1!\cdots n_m!}. \tag{90}$$

  Aquest és el nombre de permutacions diferents de N partícules distingibles, descomptant les permutacions de les n_0 partícules de l'estat monoparticular 0, les n_1 de l'estat monoparticular 1, etc., ja que si dues partícules (siguin distingibles o indistingibles) es troben en un mateix estat monoparticular, en permutar-les no generem un nou estat del sistema.

En aquest cas podem sumar la funció de partició Z_N. Fent ús de la fòrmula multinomial, resulta:

$$Z_N = \sum_{\{n\}_N,\ \text{indist}} \frac{N!}{n_0!n_1!\ldots n_m!} e^{-\beta n_0 \varepsilon_0} e^{-\beta n_1 \varepsilon_1} \ldots e^{-\beta n_m \varepsilon_m} = \left(e^{-\beta\varepsilon_0} + e^{-\beta\varepsilon_1} + \cdots\right)^N = Z_1^N , \tag{91}$$

que és el resultat esperat. La funció de partició és el producte de funcions de partició monoparticulars. Aquesta factorizació està directament associada a que les partícules es consideren distingibles.

La funció de partició del sistema en l'estadística de Maxwell–Boltzmann s'obté de l'anterior quan es té en compte (*a posteriori*) que les partícules idéntiques i lliures són indistingibles fins i tot des d'un punt de vista clàssic.

Per tenir en compte la indistingibilitat de forma exacta, el pes $W_{\text{disting}}\{n\}$ a l'equació (88) hauria de reduïr-se a 1 dividint cada terme de la suma per $W_{\text{disting}}\{n\}$. Això no és possible un cop sumada la funció de partició, perquè el denominador de $W_{\text{disting}}\{n\}$ depén de cada seqüència particular de nombres d'ocupació. Hem de conformar-nos amb una correcció aproximada, consistent en dividir únicament per $N!$, que no depén de la seqüència. Aquesta correcció aproximada és justament la recepta proposada per Gibbs.

L'estadística de Maxwell–Boltzmann (estadística de partícules distingibles corregida amb la recepta de Gibbs) correspon en definitiva a:

$$W_{M-B}\{n\} = \frac{1}{N!}\frac{N!}{n_0!n_1!\cdots n_m!} . \tag{92}$$

La funció de partició canònica del sistema de N partícules lliures en l'estadística de Maxwell–Boltzmann pren la forma final:

$$Z_{M-B}(N,V,T) = \frac{1}{N!}\left[Z_1\right]^N , \tag{93}$$

que ja haviem obtingut en estudiar aquest sistema en la col·lectivitat canònica.

- **Estadística de Bose–Einstein**

  Si les partícules són bosons:

  - Són indistingibles.
  - Cada estat monoparticular pot estar ocupat per un nombre qualsevol de partícules.

  Per tant:

  $$W_{B-E}\{n\} = 1 , \tag{94}$$

  perquè cada succesió de nombres d'ocupació, $\{n\}_N$, defineix un únic estat del sistema.

  En aquest cas resulta impossible dur a terme la suma de la funció de partició Z_N, donada per (88). La dificultat rau en que la suma es restringeix a les configuracions de nombres d'ocupació compatibles amb $\sum_j n_j = N$, amb N fixe. Aquesta dificultat es pot evitar si el càlcul de la funció de partició es fa en la col·lectivitat grancanònica, com veurem en la secció següent.

- **Estadística de Fermi–Dirac**

  Si les partícules són fermions:

  - Són indistingibles.

– Pel principi d'exclusió de Pauli, cada estat monoparticular pot estar ocupat, com a màxim, per una partícula.

Per tant:

$$W_{F-D}\{n\} = \begin{cases} 1 & \text{si } n_j = 0, 1 \\ 0 & \text{en cas contrari} \end{cases} \tag{95}$$

perquè, com en el cas precedent, a cada succesió de nombres d'ocupació, $\{n\}_N$, li correspon un únic estat del sistema i ara, a més, les succesions que contenen nombres d'ocupació superiors a 1 no estan permeses.

En aquest cas tampoc es pot dur a terme la suma de la funció de partició Z_N, donada per (88). La dificultat rau en que la suma es restringeix a les configuracions de nombres d'ocupació compatibles amb $\sum_j n_j = N$, amb N fixe, com abans, i ara a més $W_{F-D}\{n\}$ adopta dos valors diferents (0,1) en funció de $\{n\}$. Veurem que les dues dificultats poden evitar-se també en aquest cas si el càlcul de la funció de partició es fa en la col·lectivitat grancanònica.

FUNCIÓ DE PARTICIÓ GRANCANÒNICA D'UN SISTEMA IDEAL

Acabem de veure que les restriccions sobre els possibles estats del sistema, imposades per la mecànica quàntica a través de les propietats de simetria de les funcions d'ona, són de difícil implementació en la col·lectivitat canònica. El propòsit d'aquesta secció és mostrar que el càlcul de la funció de partició es pot completar en la col·lectivitat grancanònica.

Recordem que en aquesta col·lectivitat la funció de partició és:

$$\mathcal{Q}(\mu, V, T) = Tr\left(e^{-\beta\widehat{\mathcal{H}}+\mu\beta\widehat{N}}\right). \tag{96}$$

El càlcul d'aquesta traça requereix també una base adequada. En primer lloc, atès que les partícules són lliures, tenim que $\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i$. A més es verifica que $\left[\widehat{\mathcal{H}}, \widehat{N}\right] = 0$, on $\widehat{N}$ és l'operador nombre de partícules. Per tant, escollim una base que sigui pròpia alhora de $\widehat{\mathcal{H}}$ i de $\widehat{N}$. En aquesta base:

$$e^{-\beta\left(\widehat{\mathcal{H}}-\mu\widehat{N}\right)} \left|\psi\left(x_1, \ldots, x_N\right)\right\rangle = e^{-\beta\sum_j n_j(\varepsilon_j-\mu)} \left|\psi\left(x_1, \ldots, x_N\right)\right\rangle. \tag{97}$$

Si les partícules són indistingibles, un estat del sistema ve definit en aquesta base donant únicament:

(i) els nivells d'energia monoparticulars, ε_j,

(ii) els nombres d'ocupació dels estats monoparticulars, n_j.

Si són distingibles, cal especificar també quines partícules es troben a cada estat monoparticular. Donada una configuració determinada de nombres d'ocupació, $\{n\} \equiv \{n_0, n_1, n_2, \ldots\}$, es té:

$$E = \sum_j n_j\varepsilon_j, \qquad N = \sum_j n_j, \tag{98}$$

on ara tant l'energia del sistema, E, com el nombre de partícules del sistema, N, són variables. La funció de partició (96) ve donada per:

$$\mathcal{Q}(\mu, V, T) = Tr\left(e^{-\beta\left(\widehat{\mathcal{H}}-\mu\widehat{N}\right)}\right) = \sum_{\{n\}} e^{-\beta\left(\sum_j n_j\varepsilon_j - \mu\sum_j n_j\right)} = \sum_{\{n\}}\prod_j\left(ze^{-\beta\varepsilon_j}\right)^{n_j}, \tag{99}$$

amb $z = e^{\beta\mu}$. La suma per a $\{n\}$ recorre tots els possibles estats del sistema de N partícules (amb N variable entre 0 i ∞) i el producte per a j recorre tots els estats monoparticulars. A partir d'aquesta expressió general es dedueixen les funcions de partició del gas ideal de partícules de Maxwell–Boltzmann, de bosons i de fermions.

Estadística de Maxwell–Boltzmann

Comencem per escriure la funció de partició genèrica (99) en la forma:

$$\mathcal{Q}(\mu, V, T) = \sum_{\{n\}} e^{\beta\mu N} e^{-\beta \sum_j n_j \varepsilon_j} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{\{n\}_N} e^{-\beta \sum_j n_j \varepsilon_j}. \tag{100}$$

Aquesta expressió encara és vàlida en general. El segon sumatori de l'últim membre s'extén a totes les possibles configuracions amb N fixe, i correspon per tant a la funció de partició canònica $Z_{M-B}(N, V, T)$, que hem calculat a la secció anterior. Fent servir el resultat (93) obtenim:

$$\mathcal{Q}_{M-B}(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \frac{1}{N!} Z_1^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(e^{\beta\mu} Z_1\right)^N = \exp\left(e^{\beta\mu} Z_1\right) = \exp\left(z Z_1\right). \tag{101}$$

Estadística de Bose–Einstein

La funció de partició grancanònica corresponent a un sistema de bosons lliures s'obté de l'expressió general (99), quan es té en compte que no hi ha restriccions sobre els nombres d'ocupació, que poden prendre els valors:

$$n_j = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{102}$$

La funció de partició és:

$$\mathcal{Q}_{B-E}(\mu, V, T) = \sum_{\{n\}} \prod_j \left(z e^{-\beta\varepsilon_j}\right)^{n_j} = \prod_j \sum_{n_j} \left(z e^{-\beta\varepsilon_j}\right)^{n_j} = \prod_j \frac{1}{1 - z e^{-\beta\varepsilon_j}}. \tag{103}$$

La segona igualtat s'obté en ordenar els termes per estats monoparticulars i, per a cada estat j, pels nombres d'ocupació $n_j = 0, 1, 2, \ldots$. L'última igualtat resulta de sumar la sèrie geomètrica. La sèrie convergeix únicament si $z e^{-\beta\varepsilon_j} < 1$, condició que implica que en un sistema ideal de bosons s'ha de verificar $\mu < \varepsilon_j \; \forall j$. Si s'ordenen les energies monoparticulars en ordre creixent, aquesta condició equival a $\mu < \varepsilon_0$.

Estadística de Fermi–Dirac

La funció de partició grancanònica corresponent a un sistema de fermions lliures s'obté de l'expressió general (99), si es té en compte que els nombres d'ocupació poden prendre únicament dos valors:

$$n_j = 0, 1. \tag{104}$$

La funció de partició és:

$$\mathcal{Q}_{F-D}(\mu, V, T) = \sum_{\{n\}} \prod_j \left(z e^{-\beta\varepsilon_j}\right)^{n_j} = \prod_j \sum_{n_j} \left(z e^{-\beta\varepsilon_j}\right)^{n_j} = \prod_j \left[1 + z e^{-\beta\varepsilon_j}\right], \tag{105}$$

perquè la suma per a n_j conté només dos termes.

Aquests resultats formen la base inicial de l'estudi de sistemes de partícules cuàntiques lliures.

Notació unificada de les tres estadístiques

Les tres estadístiques (M–B, B–E i F–D) es poden escriure de forma unificada introduint una constant a que pren els valors $a = 0$ (M–B), $a = -1$ (B–E) y $a = 1$ (F–D). Així el logaritme de les respectives funcions de partició, (103) i (105), es pot escriure en la forma:

$$q = \ln \mathcal{Q} = \frac{1}{a} \sum_j \ln \left(1 + aze^{-\beta \varepsilon_j} \right). \tag{106}$$

Les estadístiques de B–E i de F–D s'obtenen de forma immediata. L'estadística de M–B, (101), s'obté prenent el límit $a \to 0$:

$$\ln \mathcal{Q} = \frac{1}{a} \sum_j aze^{-\beta \varepsilon_j} + \mathcal{O}\left((ze^{-\beta \varepsilon_j})^2 \right) \simeq z \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} = zZ_1, \tag{107}$$

que es correspon amb el fet que en l'estadística de M–B es verifica $ze^{-\beta \varepsilon_j} \ll 1$, com comprovarem en la secció següent.

Fent servir que $\ln(1 + x) = \sum_n (-1)^{n+1} x^n/n$, $\ln(1 - x) = -\sum_n x^n/n$, i que $x \geq \ln(1 + x)$ implica $e^x \geq 1 + x$, aquesta forma unificada d'escriure les tres estadístiques permet demostrar que, per a z, T i V donats:

$$\ln \mathcal{Q}_{B-E} \geq \ln \mathcal{Q}_{M-B} \geq \ln \mathcal{Q}_{F-D}. \tag{108}$$

ESTADÍSTICA DELS NOMBRES D'OCUPACIÓ DELS ESTATS MONOPARTICULARS

Valor mitjà del nombre d'ocupació

Calculem el valor mitjà del nombre de partícules en el sistema fent servir l'expressió (106):

$$\langle N \rangle = z \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Q}}{\partial z} \right)_{V,T} = \sum_j \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_j} + a}. \tag{109}$$

Comparant aquest resultat amb:

$$\langle N \rangle = \sum_j \langle n_j \rangle , \tag{110}$$

obtenim que el valor mitjà del nombre d'ocupació de l'estat d'energia ε_j ve donat per:

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_j} + a} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + a}. \tag{111}$$

El comportament de $\langle n_j \rangle$ en les diferents estadístiques està representat en la figura 1.

Recordem que en l'estadística de B–E es compleix que $\mu < \varepsilon_j$. Això impedeix que el valor mig $\langle n_j \rangle$ pugui fer-se negatiu. D'altra banda, quan μ s'aproxima al valor més baix de l'energia, ε_0, corresponent a l'estat fonamental, veiem que l'ocupació $\langle n_0 \rangle$ de l'estat fonamental es fa molt gran, i es pot arribar a produïr en alguns casos l'anomenada *condensació de Bose–Einstein*.

En les dues gràfiques (figura 1) es posa en evidència el fet que les estadístiques de B–E i F–D s'aproximen a la de M–B (estadística clàssica) en el límit $\beta(\varepsilon_j - \mu) \gg 1$. Veiem també que en aquest límit es verifica $\langle n_j \rangle \ll 1 \, \forall j$.

Fluctuacions del nombre d'ocupació

L'anàlisi de les fluctuacions dels nombres d'ocupació n_j és d'utilitat per entendre algunes diferències entre les tres estadístiques.

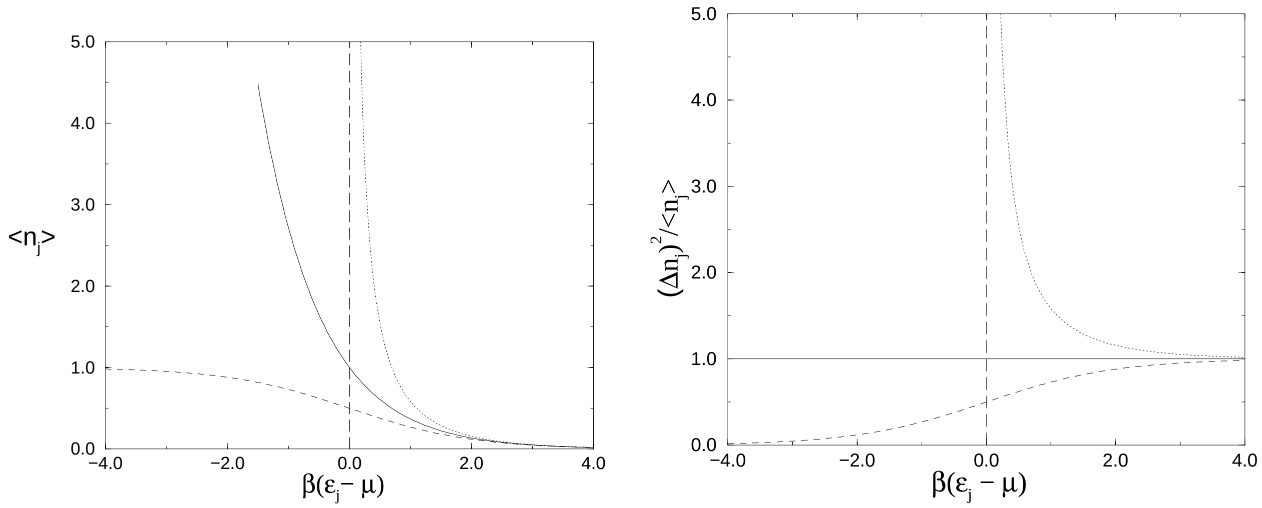

Figura 1: Estadística dels nombres d'ocupació dels estats monoparticulars en les diferents estadístiques. A l'esquerra es mostra el valor mitjà $\langle n_j \rangle$, i a la dreta la variança dividida pel valor mitjà, $(\Delta n_j)^2 / \langle n_j \rangle$. Els resultats corresponents a l'estadística de B–E es representen amb línia puntejada, els corresponents a M–B amb línia contínua, i els corresponents a F–D amb línia discontínua. La línia vertical indica la frontera per a bosons.

Partim de la funció de partició genèrica (99):

$$\mathcal{Q} = \sum_{\{n\}} \prod_j \left(z e^{-\beta \varepsilon_j} \right)^{n_j} = \prod_j \sum_{n_j} \left(z e^{-\beta \varepsilon_j} \right)^{n_j} \equiv \prod_j \mathcal{Q}_j(\varepsilon_j). \tag{112}$$

D'aquesta forma definim una "funció de partició grancanònica" de l'estat monoparticular j:

$$\mathcal{Q}_j(\varepsilon_j) = \sum_{n_j} \left(z e^{-\beta \varepsilon_j} \right)^{n_j}. \tag{113}$$

Comparant (112) amb l'expressió (106) deduïm que:

$$\ln \mathcal{Q}_j = \frac{1}{a} \ln \left(1 + a z e^{-\beta \varepsilon_j} \right). \tag{114}$$

Ara podem calcular el valor mitjà i la desviació quadràtica mitjana de n_j de manera relativament senzilla. Efectivament, el valor mitjà és:

$$\langle n_j \rangle = \frac{\sum_{n_j} n_j \left(z e^{-\beta \varepsilon_j} \right)^{n_j}}{\sum_{n_j} \left(z e^{-\beta \varepsilon_j} \right)^{n_j}} = \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \right)_{z,T} \ln \mathcal{Q}_j = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_j} + a}, \tag{115}$$

que coincideix amb el resultat obtingut en l'equació (111). De forma anàloga, la variança es pot expressar com:

$$(\Delta n_j)^2 \equiv \left\langle n_j^2 \right\rangle - \langle n_j \rangle^2 = \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \right)^2_{z,T} \ln \mathcal{Q}_j = \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \right)_{z,T} \langle n_j \rangle = \frac{\langle n_j \rangle}{1 + a\, z\, e^{-\beta \varepsilon_j}}. \tag{116}$$

Per tant l'amplitud de les fluctuacions relativa al valor mitjà, elevada al quadrat, ve donada per:

$$\frac{(\Delta n_j)^2}{\langle n_j \rangle^2} = \frac{1}{z\, e^{-\beta \varepsilon_j}} = \frac{1}{\langle n_j \rangle} - a, \tag{117}$$

de manera que el valor concret de la fluctuació relativa depén, a través de a, de l'estadística que obeeixen les partícules. En l'estadística de Maxwell–Boltzmann ($a=0$) les fluctuacions són *normals* (de Poisson). En l'estadística de Bose–Einstein ($a=-1$) les fluctuacions són *supranormals*. Finalmente, en l'estadística de Fermi–Dirac ($a=1$) les fluctuacions són *infranormals*. Per posar de manifest aquestes propietats, la figura 1 (dreta) presenta el comportament de:

$$\frac{(\Delta n_j)^2}{\langle n_j \rangle} = 1 - a\langle n_j \rangle \tag{118}$$

en les diferents estadístiques.

Densitat de probabilitat del nombre d'ocupació

Amb els resultats obtinguts fins ara podem trobar també la densitat de probabilitat dels nombres d'ocupació, $P(n_j)$, en les diferents estadístiques. De les equacions (113) i (114):

$$P(n_j) = \frac{\left(ze^{-\beta\varepsilon_j}\right)^{n_j}}{\sum_{n_j}\left(ze^{-\beta\varepsilon_j}\right)^{n_j}} = \frac{\left(ze^{-\beta\varepsilon_j}\right)^{n_j}}{\left(1 + aze^{-\beta\varepsilon_j}\right)^{1/a}}. \tag{119}$$

Fent servir ara l'expressió (111) arribem a:

$$P(n_j) = \left(\frac{\langle n_j \rangle}{1 - a\langle n_j \rangle}\right)^{n_j} \frac{1}{\left(1 + a\frac{\langle n_j \rangle}{1-a\langle n_j \rangle}\right)^{1/a}} = \left(\frac{\langle n_j \rangle}{1 - a\langle n_j \rangle}\right)^{n_j} \frac{1}{\left(\frac{1}{1-a\langle n_j \rangle}\right)^{1/a}}, \tag{120}$$

és a dir:

$$P(n_j) = \frac{\langle n_j \rangle^{n_j}}{\left(1 - a\langle n_j \rangle\right)^{n_j - 1/a}}. \tag{121}$$

Particularitzem aquest resultat per a les diferents estadístiques:

(i) Bose-Einstein ($a=-1$):

$$P_{B-E}(n_j) = \frac{\langle n_j \rangle^{n_j}}{\left(1 + \langle n_j \rangle\right)^{n_j+1}}. \tag{122}$$

(ii) Fermi-Dirac ($a=1$):

$$P_{F-D}(n_j) = \frac{\langle n_j \rangle^{n_j}}{\left(1 - \langle n_j \rangle\right)^{n_j-1}}, \tag{123}$$

i com que $n_j = \{0, 1\}$, resulta:

$$P_{F-D}(0) = 1 - \langle n_j \rangle, \qquad P_{F-D}(1) = \langle n_j \rangle. \tag{124}$$

(iii) Maxwell-Boltzmann ($a=0$):

És més difícil de calcular perquè apareix una singularitat. El resultat final és:

$$P_{M-B}(n_j) = \frac{\langle n_j \rangle^{n_j}}{n_j!} e^{-\langle n_j \rangle}. \tag{125}$$

Es tracta d'una distribució de Poisson, per a la qual el valor mig de la variable i la seva fluctuació quadràtica mitja coincideixen —com es veu de l'equació (117) per $a=0$.

Límit clàssic

Tal i com s'ha esmentat anteriorment, les tres estadístiques coincideixen quan el valor mitjà del nombre d'ocupació de cadascun dels estats monoparticulars és molt petit:

$$\langle n_j \rangle \ll 1, \tag{126}$$

perquè en aquest cas pot afirmar-se que els nombres d'ocupació seran majoritàriament $n_j = 0, 1\ \forall j$. En aquest cas $n_j! = 1\ \forall j$, i (92) es redueix a $W\{n_j\} = 1$, com correspon a partícules genuinament indistingibles. La condició $\langle n_j \rangle \ll 1$ defineix l'anomenat *límit clàssic*. Se satisfà a alta temperatura (quan el nombre d'estats monoparticulars accesibles es fa molt gran) i sobre tot a baixa densitat (quan el nombre de partícules a acomodar en els diferents estats monoparticulars és relativament petit).