5 La Meccanica Statistica Quantistica

Postulato: Un sistema quantistico di N particelle viene descritto con una funzione d'onda

$$\Psi \in \underbrace{L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \dots \otimes L^2(\mathbb{R}^3)}_{N \text{ volte}} \simeq L^2(\mathbb{R}^{3N}).$$

Ψ è una combinazione lineare di tensori elementari:

$$(\varphi_1 \otimes \dots \otimes \varphi_N)(x_1, \dots, x_N) = \varphi_1(x_1)\,\varphi_2(x_2) \cdots \underbrace{\varphi_N(x_N)}_{\in \mathbb{C}}.$$

$\varphi_i \in L^2(\mathbb{R}^3)$.

Se le particelle sono distinguibili, ci sono solo due possibilità per il comportamento di Ψ rispetto permutazioni:

- $\Psi \in L^2_s(\mathbb{R}^{3N}) \subset L^2(\mathbb{R}^{3N})$: $\Psi(x_1, \dots x_N) = \Psi(x_{\sigma(1)}, \dots x_{\sigma(N)}) \quad \forall \sigma \in S_N$.
  <u>bosoni</u>
- $\Psi \in L^2_a(\mathbb{R}^{3N}) \subset L^2(\mathbb{R}^{3N})$: $\Psi(x_1, \dots x_N) = \underbrace{\mathrm{sgn}(\sigma)}_{=\pm 1}\, \Psi(x_{\sigma(1)}, \dots x_{\sigma(N)}) \quad \forall \sigma \in S_N$.
  <u>fermioni</u>

5.1 Gli stati misti

Se $\Psi_1, \Psi_2 \in \mathcal{H}$, allora anche $\lambda \Psi_1 + \mu \Psi_2 \in \mathcal{H}$. $(\lambda, \mu \in \mathbb{C})$.

Se $A : D(A) \subset \mathcal{H} \longrightarrow \mathcal{H}$ è un osservabile $(A = A^*)$, il valore atteso è

$$\left\langle \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 + \Psi_2), A \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 + \Psi_2) \right\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\langle \Psi_1, A\Psi_1 \rangle + \underbrace{\frac{1}{2}\langle \Psi_1, A\Psi_2 \rangle + \frac{1}{2}\langle \Psi_2, A\Psi_1 \rangle}_{\text{termini di interferenza quantistica}} + \frac{1}{2}\langle \Psi_2, A\Psi_2 \rangle.$$

Per uno stato parzialmente sconosciuto (50% Ψ_1 e 50% Ψ_2): voglio trovare $\frac{1}{2}\langle \Psi_1, A\Psi_1 \rangle + \frac{1}{2}\langle \Psi_2, A\Psi_2 \rangle$.

Questo non può essere scritto come $\langle \Psi, A\Psi \rangle$ in generale.

<u>Soluzione:</u> per $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \dots$ una base ortonormale:

$$tr\left(\left(\tfrac{1}{2}P_1 + \tfrac{1}{2}P_2\right)A\right)$$
$$= \sum_{k=1}^{\infty} \langle \varphi_k, \left(\tfrac{1}{2}P_1 + \tfrac{1}{2}P_2\right) A \varphi_k \rangle$$
$$= \langle \varphi_1, \tfrac{1}{2} P_1 A \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_2, \tfrac{1}{2} P_2 A \varphi_2 \rangle$$
$$= \tfrac{1}{2}\langle \varphi_1, A\varphi_1\rangle + \tfrac{1}{2}\langle \varphi_2, A\varphi_2\rangle.$$

P_1 = proiezione su φ_1
P_2 = proiezione su φ_2

$$P_1 \varphi = \underbrace{\langle \varphi_1, \varphi\rangle}_{\in \mathbb{C}} \varphi_1 = \underbrace{|\varphi_1\rangle\langle\varphi_1,}_{= P_1}\varphi\rangle$$

$|\varphi_1\rangle = \varphi_1 \in \mathcal{H}$ bra-ket

Allora se scrivo $\boxed{\rho := \tfrac{1}{2}P_1 + \tfrac{1}{2}P_2}$ è un esempio di uno stato misto.

Attenzione: ρ è un operatore $\mathcal{H} \longrightarrow \mathcal{H}$.

Per $\boxed{\rho = P_1 = |\varphi_1\rangle\langle\varphi_1|:}$ $\quad tr(\rho A) = tr(P_1 A)$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} \underbrace{\langle \varphi_k | \varphi_1\rangle}_{=\delta_{1,k}} \langle \varphi_1, A\varphi_k\rangle$$
$$= \langle \varphi_1, A\varphi_1\rangle.$$

<u>Definizione:</u> Uno <u>stato (generale)</u> è un operatore $\rho: \mathcal{H} \longrightarrow \mathcal{H}$ tale che:

$$\rho = \rho^*, \quad tr\,\rho = 1, \quad \langle \varphi, \rho\varphi\rangle \geq 0 \quad \forall \varphi \in \mathcal{H}.$$

Uno stato ρ è <u>puro</u> se $\rho^2 = \rho$, altrimenti <u>misto</u>.

<u>Commento:</u> Secondo il teorema spettrale (diagonalizzazione) esiste una base tale che lo stato ρ può essere scritto

$$\rho = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & & 0 \\ & \lambda_2 & & \\ & & \lambda_3 & \\ 0 & & & \ddots \end{pmatrix} \quad \text{con } \lambda_k \in \mathbb{R},\ \lambda_k \geq 0, \text{ e } \sum_{k=1}^{\infty}\lambda_k = 1.$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|.$$

Se $\rho^2 = \rho$, allora esiste un singolo k tale che $\lambda_k = 1$.

Definizione: Il valore atteso di un operatore A in uno stato ϱ è: $\operatorname{tr}(A\varrho)$.

Commento: Per $\varrho = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k|$:

$$\operatorname{tr} \varrho A = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k \langle \psi_k, A\psi_k \rangle, \qquad \lambda_k \in [0,1] = \text{probabilità di avere } \psi_k.$$

5.2 Gli insiemi statistici

Sia $H : D(H) \subset \mathcal{H} \longrightarrow \mathcal{H}$ un operatore autoaggiunto (l'operatore Hamiltoniano).

Qua, per esempio $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$, $\mathcal{H} = L^2_a(\mathbb{R}^{3N})$ per fermioni e $\mathcal{H} = L^2_s(\mathbb{R}^{3N})$ per bosoni.

Sia (ψ_m) una base di autovettori di H: $H\psi_m = E_m \psi_m$.

Definizione: L'insieme microcanonico è lo stato $\varrho^{mc} : \mathcal{H} \to \mathcal{H}$ definito come

$$\varrho^{mc} := \frac{1}{Z^{mc}} \sum_{E-\Delta \leq E_n \leq E} |\psi_m\rangle\langle\psi_m|,$$

$$Z^{mc} := \sum_{E-\Delta \leq E_m \leq E} 1 = \#\{E_m : E-\Delta \leq E_n \leq E\}.$$

Le Z si chiamano le funzioni di partizione.

L'insieme canonico è

$$\varrho^{c} := \frac{1}{Z^c} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\beta E_m} |\psi_m\rangle\langle\psi_m| = \frac{1}{Z^c} e^{-\beta H}.$$

$$Z^c := \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\beta E_m} = \operatorname{tr} e^{-\beta H}.$$

L'insieme grancanonico è: N = numero totale di particelle

$$\varrho^{gc} := \frac{1}{Z^{gc}} e^{-\beta(H_N - \mu N)}, \qquad Z^{gc} := \sum_{N=0}^{\infty} \operatorname{tr}\left(e^{-\beta(H_N - \mu N)}\right).$$

5.3 Sistemi di Bosoni o Fermioni non-interagenti

$$h : D(h) \subset L^2(\mathbb{R}^3) \longrightarrow L^2(\mathbb{R}^3)$$ Hamiltoniano per una singola particella

Sia $H_N := \sum_{i=1}^{N} h_i$ $\qquad h_i = 1\!\!1 \otimes \dots \otimes 1\!\!1 \otimes h \otimes 1\!\!1 \otimes \dots \otimes 1\!\!1$

per esempio $\quad H_N = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \Delta_{x_i}$.

<u>Ipotesi:</u> esiste una base di autostati di h in $L^2(\mathbb{R}^3)$:

$$h\varphi_i = e_i \varphi_i \quad (e_i \in \mathbb{R}).$$

<u>Come scrivere una $\psi \in L^2_s(\mathbb{R}^{3N})$ o $L^2_a(\mathbb{R}^{3N})$?</u>

$$P_{s/a}\, \underbrace{\varphi_1 \otimes \dots \otimes \varphi_1}_{n_1 \text{ volte}} \otimes \underbrace{\varphi_2 \otimes \dots \otimes \varphi_2}_{n_2 \text{ volte}} \otimes \dots \qquad \sum_{i=1}^{\infty} n_i = N$$

$$P_s := \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma \in S_N} U(\sigma), \qquad P_a := \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma \in S_N} \mathrm{sgn}(\sigma)\, U(\sigma)$$

segno della permutazione

l'operazione di fare una permutazione σ sui fattori.

$$= |n_1, n_2, n_3, \dots \rangle .$$

<u>Attenzione:</u> per fermioni, se $n_i > 1$:

$$P_a(\dots \otimes \varphi_i \otimes \varphi_i \otimes \dots) = - P_a(\dots \otimes \varphi_i \otimes \varphi_i \otimes \dots) = 0 .$$

Allora per fermioni è permesso solo $n_i \in \{0,1\}$.

<u>Compito:</u> Dimostrate che $H_N |n_1, n_2, n_3 \dots \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} n_i e_i |n_1, n_2, n_3 \dots \rangle$.

Esempio: L'insieme gran canonico

$$Z^{gc} = \sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{tr}\, e^{-\beta(H_N - \mu N)}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \Big(\underbrace{\sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_i} \dots}_{\sum_{i=1}^{\infty} n_i = N} \langle n_1, n_2, \dots | e^{-\beta(H_N - \mu N)} | n_1, n_2 \dots \rangle \Big)$$

fermioni: $n_i \in \{0,1\}$

bosoni: $n_i \in \mathbb{N}$.

$$= \underbrace{\sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_i} \dots}_{\substack{\text{fermioni: } n_i \in \{0,1\} \\ \text{bosoni: } n_i \in \mathbb{N}}} e^{-\beta\left(\sum_{i=1}^{\infty} e_i n_i - \mu \sum_{i=1}^{\infty} n_i\right)}$$

$\cancel{\sum_{i=1}^{\infty} n_i = N}$

$$= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_i} \dots e^{-\beta \sum_{i=1}^{\infty} (e_i - \mu) n_i}$$

$$= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \prod_{i=1}^{\infty} e^{-\beta (e_i - \mu) n_i}$$

$$= \prod_{i=1}^{\infty} \left(\sum_{n_i} e^{-\beta (e_i - \mu) n_i} \right).$$

Fermioni: $$Z^{gc}_{fermi} = \prod_{i=1}^{\infty} \left(\sum_{n_i=0}^{1} e^{-\beta (e_i - \mu) n_i} \right)$$

$$= \prod_{i=1}^{\infty} \left(e^{-\beta (e_i - \mu)} + 1 \right).$$

Bosoni: $$Z^{gc}_{bosoni} = \prod_{i=1}^{\infty} \left(\sum_{n_i=0}^{\infty} \left(e^{-\beta (e_i - \mu)}\right)^{n_i} \right)$$ serie geometrica, ipotesi: $\mu < 0$

$$= \prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-\beta (e_i - \mu)}}.$$

<u>Compito:</u> $$\langle n_i \rangle := \sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{tr}\, n_i \, \rho^{gc}$$

$$= \sum_{N=0} \mathrm{tr}\, n_i \, e^{-\beta (H_N - \mu N)}$$

Trucco: $\mu N \rightsquigarrow \sum_{i=1}^{\infty} \mu_i n_i$

$$= \begin{cases} \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} & \text{fermioni} \\ \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} & \text{bosoni.} \end{cases}$$

distribuzione di Fermi-Dirac

dist. di Bose-Einstein

(guardate il 27 aprile).

5.4 <u>La condensazione di Bose-Einstein</u>

Prendiamo $h = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m}$ su $L^2(\mathbb{T}^3)$ $\mathbb{T}^3 = \mathbb{R}^3 / L\mathbb{Z}^3$.

Base di autostati: le onde piane $f_p(x) := L^{-3/2} e^{ip \cdot x}$,

dove $p \in \frac{2\pi\hbar}{L} \mathbb{Z}^3$.

$\left(p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x, \; n_x \in \mathbb{Z} \right)$.

$$h f_p = \frac{|p|^2}{2m} f_p =: \varepsilon(p) f_p.$$

Distribuzione di Bose-Einstein:

$$\langle N \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \langle n_i \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}$$

$$= \sum_{p \in \frac{2\pi\hbar}{L}\mathbb{Z}^3} \frac{e^{\beta\mu}}{e^{\beta\varepsilon(p)} - e^{\beta\mu}} \qquad z := e^{\beta\mu}$$

$$= \frac{z}{1-z} + \sum_{p \in \frac{2\pi\hbar}{L}\mathbb{Z}^3} \frac{z}{e^{\beta\varepsilon(p)} - z}$$

approssimazione con un integrale di Riemann

$$\xrightarrow[L\to\infty]{} \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 \int d^3p \, \frac{z}{e^{\beta\varepsilon(p)} - z} + \frac{z}{1-z}.$$

$$= L^3 \frac{(2m)^{3/2}(k_B T)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} I_{1/2}(\log z) + \frac{z}{1-z}$$

dove $I_\alpha(x) = \int_0^\infty dy \, \frac{y^\alpha}{e^{y-x} - 1}$.

La pressione è: $P = -\frac{\partial \Phi}{\partial V}(\mu, \beta, V)$.

$$P = -k_B T \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \log(1 - z e^{-\beta\varepsilon})$$

<u>Mathematica:</u>

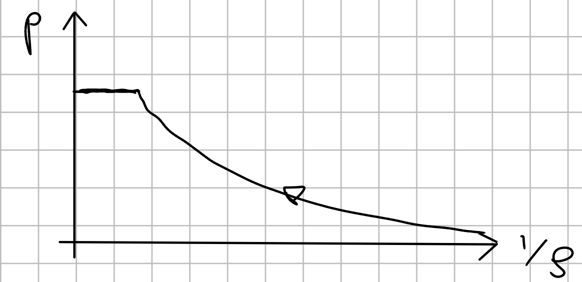
polilogaritmo

$$P = k_B T \lambda^{-3} Li_{5/2}(z) \qquad \lambda = \sqrt{\frac{\hbar^2 2\pi}{m k_B T}}$$

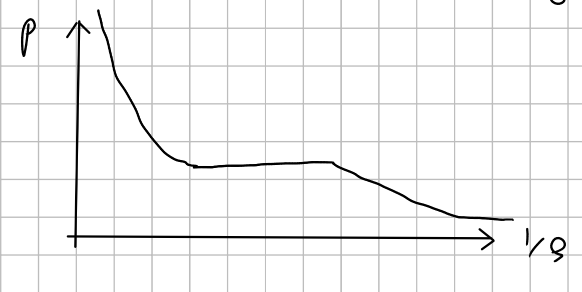
$$\rho = \frac{\langle N \rangle}{V} = \lambda^{-3} Li_{3/2}(z) + \underbrace{\frac{z}{1-z}\frac{1}{V}}_{\to 0 \text{ per } V\to\infty}.$$

Eliminando con mathematica la "z":

$P\left(\frac{1}{\rho}\right) = (\ldots)$



Condensato di Bose-Einstein



Van der Waals