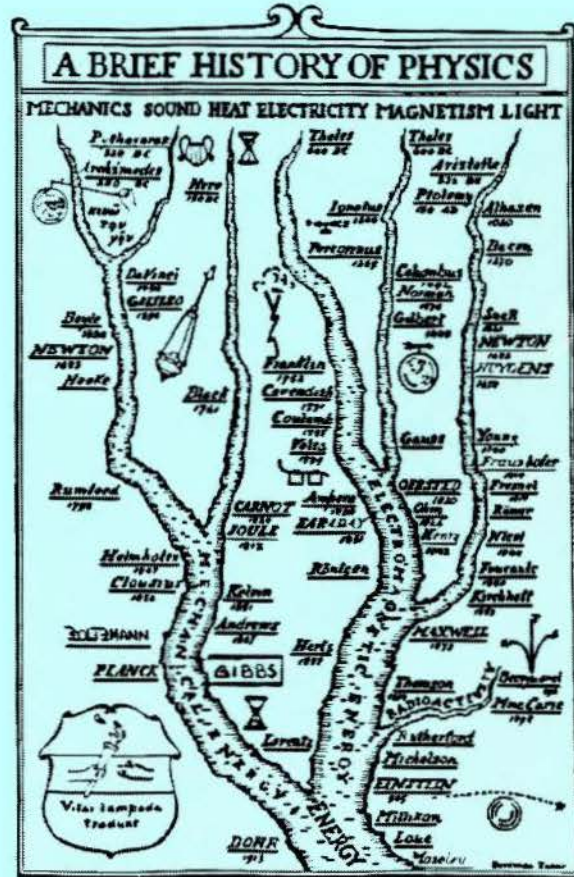




INSTITUTO DE FÍSICA
"GLEB WATAGHIN"

MECÂNICA ESTATÍSTICA

Volume II : Os Ensembles Quânticos de Equilíbrio



Roberto Luzzi

Departamento de Física d
Estado Sólido e
Ciência dos Materiais

Instituto de Física "Gleb Wathaghin"
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp
Campinas, São Paulo, Brasil, 2000

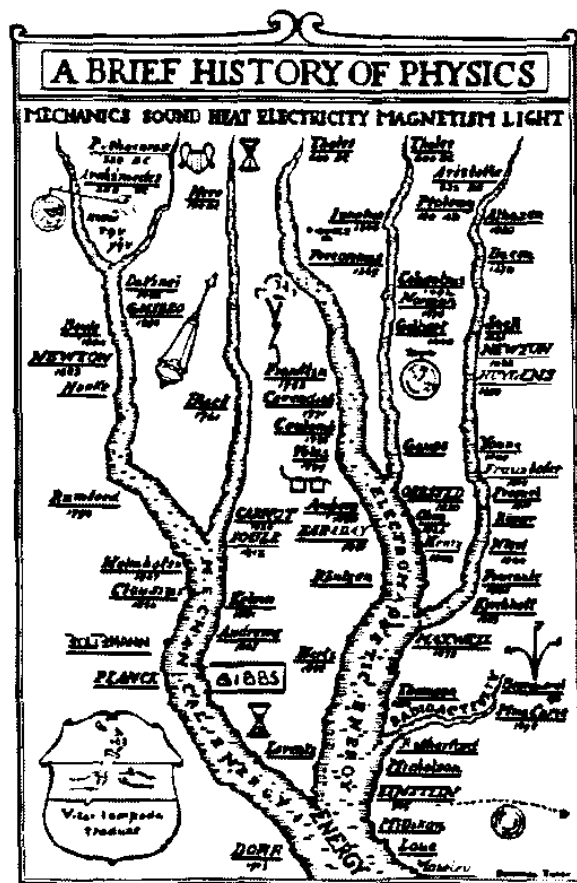
notas de aula ifgw 3



INSTITUTO DE FÍSICA
"GLEB WATAGHIN"

MECÂNICA ESTATÍSTICA

Volume II : Os Ensembles Quânticos de Equilíbrio



Roberto Luzzi
Departamento de Física d
Estado Sólido e
Ciência dos Materiais

Instituto de Física "Gleb Wathaghin"
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp
Campinas, São Paulo, Brasil, 2000

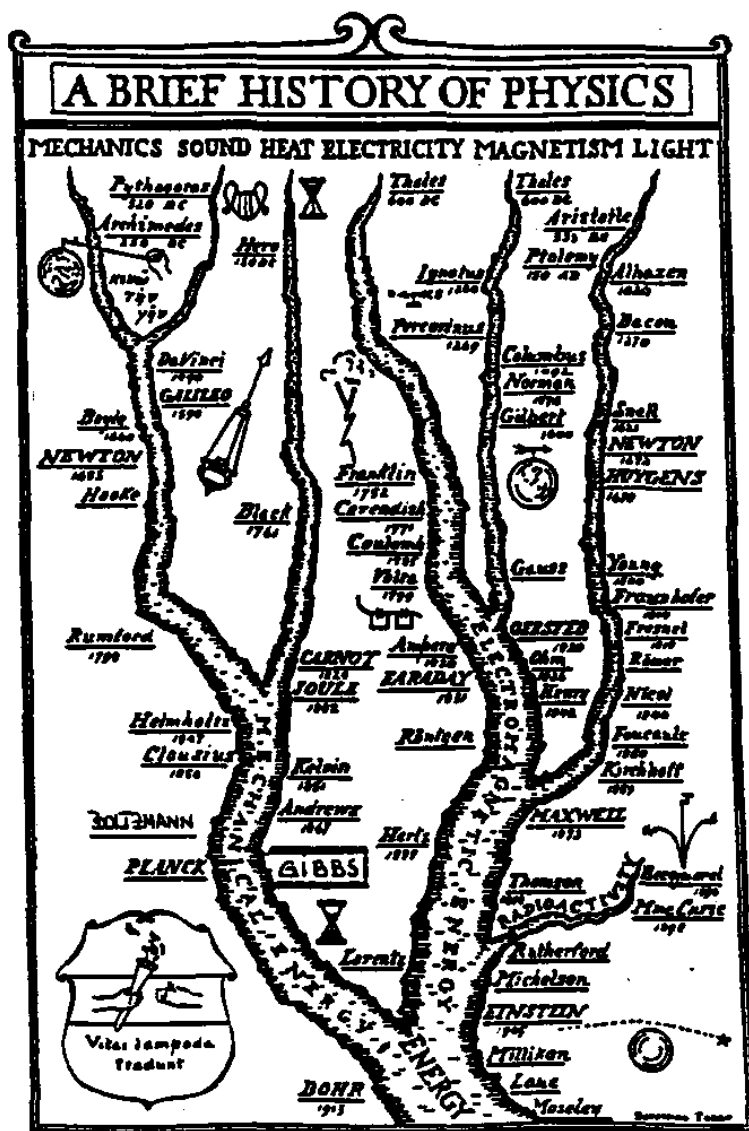
notas de aula ifgw 03

MECÂNICA ESTATÍSTICA

Volume II: Os Ensembles

Quânticos de Equilíbrio.

Roberto Luzzi



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

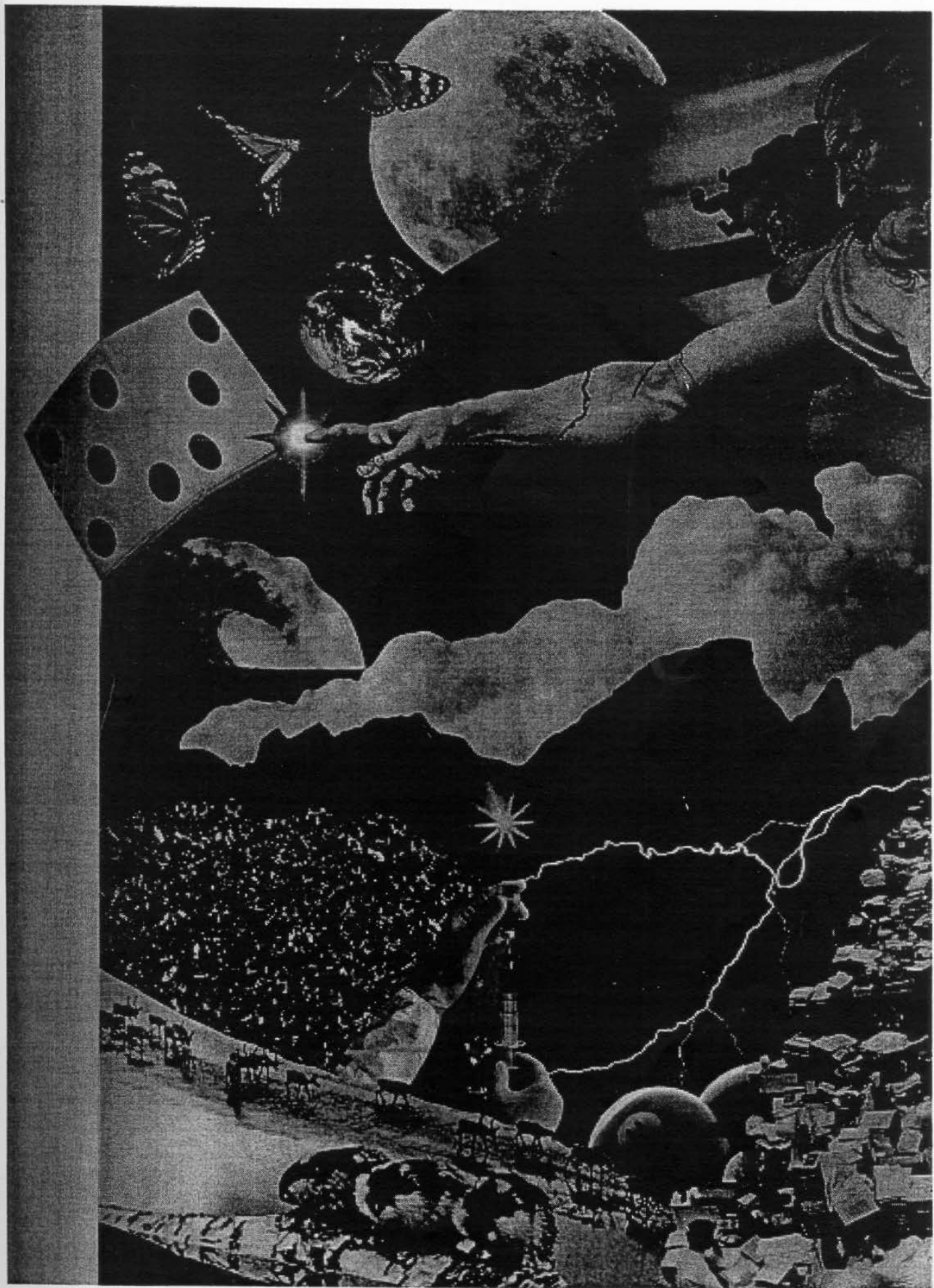
Instituto de Física " Gleb Wataghin"- Departamento
De Física do Estado Sólido e Ciência dos
Materiais - DFESCM

MECÂNICA ESTATÍSTICA

Volume II: Os Ensembles Quânticos de Equilíbrio.

Roberto Luzzi

Outubro de 1999



Conteúdo

I	Volume II: Os Ensembles Quânticos de Equilíbrio	3
6	Sistemas Quânticos em Equilíbrio	17
6.1	Mecânica Estatística Quântica	17
7	Os Operadores Estatísticos de Equilíbrio	39
7.1	O Ensemble Microcanônico.	40
7.2	O Ensemble Canônico.	41
7.3	O Ensemble Grand-Canônico.	43
7.4	Relações Termodinâmicas	45
7.5	Desvios Quadráticos Médias e Distribuições mais Prováveis	49
7.6	As Entropias no Limite Termodinâmico	52
7.6.1	O Teorema (Princípio) de Nernst	58
7.6.2	Hipótese das Fases Aleatórias	61
7.7	Revisão Comentada e o Limite Clássico	63
8	Os Gases Ideais Quânticos	93
8.1	Gases Ideais Quânticos	93
8.1.1	Sistema de Fermions	100
8.1.2	Sistema de Bosons.	124

Lista de Figuras

6.1	-----	18
6.2	-----	33
7.1	-----	51
7.2	-----	73
7.3	-----	80
7.4	-----	91
8.1	-----	103
8.2	-----	105
8.3	-----	109
8.4	-----	111
8.5	-----	118
8.6	-----	124
8.7	-----	132
8.8	-----	134
8.9	-----	135
8.10	-----	138
8.11	-----	142

Lista de Tabelas

7.1	Valores típicos de Δ_T (em cm)	-----	72
-----	---------------------------------------	-------	----



**Se não fosse a curiosidade,
nós ainda estaríamos na idade da pedra.**

Prologo

O presente é o segundo volume, de um conjunto de dois, publicados nesta serie **Notas de Aula IFGW** , correspondente à disciplina Física Estatística I, FI-004. do Programa de Pos-Graduação do IFGW. O primeiro volume, já publicado, contém, em cinco capítulos, os fundamentos básicos da Mecânica Estatística, seguido da construção dos ensembles de Gibbs em equilíbrio apresentados na forma tradicional, e seguido de um capítulo descrevendo um novo enfoque no contexto da teoria de informações e um principio variacional.

Neste volume apresentamos a construção dos ensembles de Gibbs quânticos, sendo a organização a seguinte:

- Capítulo 6 : Sistemas Quânticos em Equilíbrio 17
- Capítulo 7 : Os Operadores Estatísticos de Equilíbrio 39
- Capítulo 8 : Os Gases Ideais Quânticos 93

Roberto Luzzi

IFGW-UNICAMP

Outubro de 1999.

**“To be free and yet not to lose touch with reality,
that is the drama of that epic figure who is variously called
scientist, artist, or poet”.**

**Fernand Lèger (1881-1955)
Quoted and translated by
Douglas Cooper in
*Fernand Lèger and the nouvelle space***

Capítulo 6

Sistemas Quânticos em Equilíbrio

6.1 Mecânica Estatística Quântica

Até agora temos considerado a mecânica estatística clássica, na qual o estado microscópico do sistema é descrito por um ponto no espaço de fases Γ . No caso de um sistema de N moléculas com somente graus de liberdade translacionais a dimensão desse espaço é $6N$, e a evolução do estado é regida pelas equações de Hamilton. As variáveis dinâmicas, e.g. energia, momento, etc..., são funções dos pontos do espaço de fases.

A Mecânica Estatística Quântica se origina quando a componente probabilística a que nós temos referido na introdução aplica-se sobre o esquema proporcionado pela mecânica Quântica, na qual sabemos que a situação é completamente diferente.

Em forma esquemática

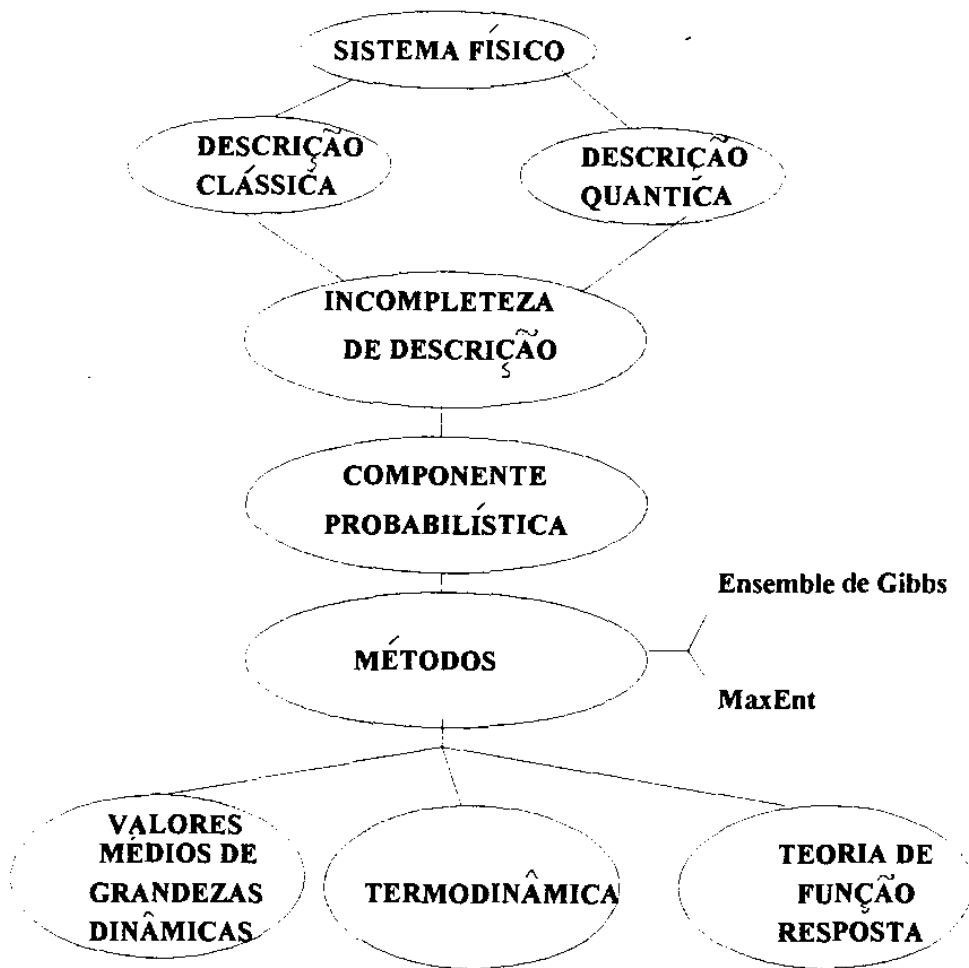


Figura 6.1:

Na mecânica Quântica o estado de um sistema dinâmico é descrito por uma função de onda $\psi(q_1, \dots, q_{\nu N}; t)$ ou em forma compacta $\psi(q; t)$, que depende do tempo e das νN coordenadas q onde ν é o número de graus de liberdade individuais de cada molécula (ou partícula) e N é o número das mesmas contidas numa região do espaço (real) de volume V . Via as diferentes mudanças de representação estudadas na disciplina de Mecânica Quântica a dependência nas νN - coordenadas pode ser substituída pela dependência em algum outro conjunto de variáveis.

A evolução do estado mecânico-quântico do sistema é determinado pela equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = H\psi \quad , \quad (6.1)$$

onde H é o operador autoadjunto associado com a energia do sistema e construído a partir do princípio de correspondência.

A equação de Schrödinger determina completamente o estado do sistema num instante de tempo t se se tem conhecimento do estado inicial do sistema ao tempo de referência $t = 0$. Assim para um sistema dado a solução formal é

$$\psi(t) = U(t, 0)\psi(0) \quad , \quad (6.2)$$

onde , no caso de H independente do tempo, o operador de evolução é

$$U(t_1, t_0) = \exp \left\{ \frac{1}{i\hbar} (t - t_0) H \right\} \quad . \quad (6.3)$$

Em Mecânica Quântica as grandezas dinâmicas do sistema não são funções do

estado do sistema dinâmico, mas operadores lineares autoadjuntos atuando sobre o espaço de Hilbert das funções de onda. Os seus espectros determinam todos os possíveis valores observáveis destas grandezas dinâmicas. Conseqüentemente, dado ψ , e estando então especificado o estado do sistema, isto não implica o exato conhecimento das grandezas dinâmicas. A função de onda ψ permite calcular somente o valor médio, no estado por ela caracterizado, de qualquer grandeza dinâmica \hat{P} , na forma

$$\langle \hat{P} \rangle = \langle \psi | \hat{P} | \psi \rangle, \quad (6.4)$$

onde funções de onda estão normalizadas

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (6.5)$$

e os parênteses angulares indicam o produto escalar de funções (vetores) no espaço de Hilbert,

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int d^{vN} q \psi_1^*(q) \psi_2(q) \quad (6.6)$$

Se o estado está também caracterizado por variáveis de spin a integração envolve também soma sobre estas variáveis.

A fórmula para o cálculo do valor médio proporciona somente predições probabilísticas (no sentido de interpretação da escola de Copenhagen) sobre os valores observáveis de grandezas físicas. Unicamente no caso especial quando ψ é a autofunção do operador \hat{P} é que a fórmula acima dá o valor exato dessa grandeza no

estado ψ .

Um estado que pode ser descrito por uma função de onda é chamado um *estado puro*. O correspondente *ensemble estatístico*, i.e. um grande número (praticamente infinito) de réplicas independentes do sistema, cada uma no estado mecânico quântico sobre a condição das médias serem calculadas com a fórmula (6.4), é chamado de *ensemble puro* ou simplesmente *estado mecânico quântico*. Este corresponde à informação máxima possível sobre o sistema mecânico quântico. A mecânica quântica está baseada na aplicação de ensembles puros.

A Mecânica Estatística Quântica usa um ensemble estatístico de um caráter mais geral que o que acabamos de considerar, que é o *ensemble misto*, o qual está baseado num conjunto incompleto de dados sobre o sistema.

O fato de termos informações incompletas é que leva a usar novamente a componente probabilística. No caso mecânico-quântico a situação apresenta-se da seguinte forma :

Os estados do sistema são caracterizados pelas funções de onda $|\psi^{(1)}\rangle, |\psi^{(2)}\rangle, \dots$, com probabilidade p_1, p_2, \dots do sistema estar em cada um deles, com $\sum p_i = 1$.

Que acontece com as predições referentes aos resultados de medidas realizadas sobre o sistema? O resultado esperado deve ser a esperança matemática

$$\langle \hat{P} \rangle = \sum_{j=1}^{\infty} p_j \langle \psi^{(j)} | \hat{P} | \psi^{(j)} \rangle, \quad (6.7)$$

e temos aqui probabilidades introduzidas em dois diferentes níveis

1. Um resultante da natureza incompleta da informação inicial sobre o estado do sistema (incompleteza de informação)

2. a incerteza relativa ao processo de medida (especificamente mecânico quântica).

Um sistema mecânico-quântico descrito por um ensemble de réplicas do sistema em estados $\psi^{(j)}$ e com probabilidade p_j , associados ao processo de medida no sentido de (6.7), não deve ser confundido com um sistema cujo estado $|\psi\rangle$ é uma superposição de estados $|\psi\rangle = \sum_{\tilde{n}} C_{\tilde{n}}(t) |\varphi_{\tilde{n}}\rangle$

Neste caso de superposição de estados ao realizar um conjunto de medidas correspondentes a um observável do conjunto completo de grandezas comutáveis que tem por autovetores os $|\varphi_{\tilde{n}}\rangle$ a probabilidade de encontrar o conjunto de autovalores associados com $|\varphi_{\tilde{n}}\rangle$ é $|C_{\tilde{n}}|^2$. Mas que o sistema esteja no estado $|\psi\rangle$ não significa que o sistema tenha probabilidade $|C_{\tilde{n}_1}|^2$ de estar em $|\varphi_{\tilde{n}_1}\rangle$, $|C_{\tilde{n}_2}|^2$ de estar em $|\varphi_{\tilde{n}_2}\rangle$, etc. Em geral teremos efeitos de interferência entre estes estados.

$$\langle \psi | \hat{P} | \psi \rangle = \sum_{\tilde{n}\tilde{m}} C_{\tilde{n}}^*(t) C_{\tilde{m}}(t) \langle \tilde{n} | \hat{P} | \tilde{m} \rangle \quad (6.8)$$

E assim é impossível em geral descrever uma mistura estatística por meio de uma função de estado média, que seja uma superposição de estados $|\psi^{(j)}\rangle$.

O método das médias ponderadas acima mencionado, $\langle \hat{P} \rangle = \sum_j p_j \langle \psi^{(j)} | \hat{P} | \psi^{(j)} \rangle$ que adjudica um peso estatístico p_j à medida realizada no estado $\psi^{(j)}$, embora em princípio correto, não é prático e já temos também comentado que não existe algo assim como um vetor de estado médio; o que é possível é definir operador de estado médio que é *operador densidade*. Vejamos como reformular a mecânica quântica em termos dele.

Da descrição usual sabemos que,

Se $|\varphi_{\tilde{n}}\rangle$ formam uma base ortonormal no espaço Hilbert dos estados do sistema, então o estado no instante t é dado por

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\tilde{n}} C_{\tilde{n}}(t) |\varphi_{\tilde{n}}\rangle, \quad (6.9)$$

com $\sum_{\tilde{n}} |C_{\tilde{n}}|^2 = 1$, onde \tilde{n} indica o conjunto de números quânticos, que caracteriza o autoestado, e cuja equação de evolução é

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = H(t) |\psi(t)\rangle, \quad (6.10)$$

e o valor médio de um observável \hat{P} é dado por

$$\begin{aligned} \langle \psi(t) | \hat{P} | \psi(t) \rangle &= \sum_{\tilde{n}, \tilde{n}'} C_{\tilde{n}}^*(t) C_{\tilde{n}'}(t) \langle \tilde{n} | \hat{P} | \tilde{n}' \rangle = \\ &= \sum_{\tilde{n}, \tilde{n}'} \langle \tilde{n}' | \psi(t) \rangle \langle \psi(t) | \tilde{n} \rangle \langle \tilde{n} | \hat{P} | \tilde{n}' \rangle \end{aligned}$$

Esta última expressão nos leva a introduzir o operador estatístico puro (que é um operador de projeção)

$$\hat{\mathcal{P}}(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|, \quad (6.11)$$

cujos elementos de matriz na base dos $\{\varphi_{\tilde{n}}\}$ são $\langle \tilde{n}' | \hat{\mathcal{P}}(t) | \tilde{n} \rangle = \langle \tilde{n}' | \psi \rangle \langle \psi | \tilde{n} \rangle = C_{\tilde{n}'}(t) C_{\tilde{n}}^*(t)$.

Especificar $\hat{\mathcal{P}}(t)$ é completamente equivalente a especificar a função de estado, *i.e.* reproduz todas as previsões físicas que são possíveis de fazer com a descrição usual.

i)

$$\sum_{\tilde{n}} |C_{\tilde{n}}(t)|^2 = \sum_{\tilde{n}} \langle \tilde{n} | \hat{\mathcal{P}} | \tilde{n} \rangle = Tr \{ \hat{\mathcal{P}}(t) \} = 1 \quad (6.12)$$

é a condição de normalização.

ii)

$$\begin{aligned} \langle \psi(t) | \hat{P} | \psi(t) \rangle &= \sum_{\tilde{n}, \tilde{n}'} \langle \tilde{n}' | \hat{P}(t) | \tilde{n} \rangle \langle \tilde{n} | \hat{P} | \tilde{n}' \rangle = \\ &= \sum_{\tilde{n}} \langle \tilde{n} | \hat{P} \hat{P} | \tilde{n} \rangle = Tr \{ \hat{P} \hat{P} \} \end{aligned} \quad (6.13)$$

é a expressão para o valor médio da grandeza \hat{P} .

iii) A evolução de $\hat{P}(t)$ é regida pela equação ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{P}(t)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \{ |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| \} = \frac{1}{i\hbar} H(t) |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| - \frac{1}{i\hbar} |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| H(t) \\ &= \frac{1}{i\hbar} [H(t), \hat{P}(t)] \end{aligned}$$

ou seja

$$\frac{\partial \hat{P}(t)}{\partial t} + i\mathcal{L}\hat{P}(t) = 0 \quad , \quad \text{com} \quad i\mathcal{L}\hat{P} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{P}, H] \quad . \quad (6.14)$$

iv) na representação de coordenadas escrevemos :

$$\hat{P}(q, q'; t) = \psi(q; t) \psi^*(q'; t) \equiv \langle q | \hat{P} | q' \rangle$$

satisfazendo

$$i\hbar \frac{\partial \hat{P}(q, q'; t)}{\partial t} = \{ \mathcal{H}(q; t) - \mathcal{H}(q'; t) \} \hat{P}(q, q'; t) \quad , \quad (6.15)$$

[Em forma matricial , $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle q' | \hat{P} | q \rangle = \langle q' | [\mathcal{H}, \hat{P}] | q \rangle$]

e

$$\langle \psi(t) | \hat{P} | \psi(t) \rangle = \int dq \psi^*(q; t) \hat{P}(q) \psi(q, t) =$$

$$= \int dq [\widehat{P}(q) \psi(q, t) \psi^*(q'; t)]_{q=q'} =$$

$$\int dq [\widehat{P} \widehat{P}(q, q'; t)]_{q=q'} \quad (6.16)$$

v) O operador $\widehat{P}(t)$ é Hermitiano,

$$\langle \phi_2 | \widehat{P} | \phi_1 \rangle = \langle \phi_2 | \psi \rangle \langle \psi | \phi_1 \rangle = \langle \phi_1 | \widehat{P} | \phi_2 \rangle^* \quad (6.17)$$

vi) e é idempotente, i.e. $\widehat{P}^2 = \widehat{P}$,

$$\widehat{P}^2(t) |\phi\rangle = |\psi\rangle \langle \psi | \psi \rangle \langle \psi | \phi \rangle = |\psi\rangle \langle \psi | \phi \rangle = \widehat{P} |\phi\rangle \quad (6.18)$$

ou em detalhe

$$\begin{aligned} \widehat{P}^2 |\phi\rangle &= \sum_{\tilde{l}, \tilde{m}} \widehat{P} |\tilde{m}\rangle \langle \tilde{m} | \widehat{P} | \tilde{l}\rangle \langle \tilde{l} | \phi \rangle = \\ &= \sum_{\tilde{l}, \tilde{m}} |\psi\rangle \langle \psi | \tilde{m}\rangle \langle \tilde{m} | \psi \rangle \langle \psi | \tilde{l}\rangle \langle \tilde{l} | \phi \rangle = \\ &= \sum_{\tilde{l}} |\psi\rangle \langle \psi | \tilde{l}\rangle \langle \tilde{l} | \phi \rangle = \sum_{\tilde{l}} \widehat{P} |\tilde{l}\rangle \langle \tilde{l} | \phi \rangle = \widehat{P} |\phi\rangle \end{aligned}$$

vii) os termos diagonais de \widehat{P} são definidos positivos,

$$\langle \tilde{n} | \widehat{P} | \tilde{n} \rangle = \widehat{P}_{\tilde{n}\tilde{n}} = |C_{\tilde{n}}|^2 \geq 0$$

As relações (v) e (vi) mostram que $\hat{\mathcal{P}}$ para o caso puro é um operador de projeção, o que não é o caso para estados mistos.

Exemplo: consideremos um feixe de luz propagando-se na direção z . Definamos

$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ como a função de onda do estado polarizado na direção x ,

$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ como a função de onda do estado polarizado na direção y .

Qualquer estado puro poderá ser escrito como combinação linear

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \text{ com } |a|^2 + |b|^2 = 1.$$

O operador densidade puro é

$$\hat{\mathcal{P}}(t) = \begin{bmatrix} aa^* & ab^* \\ a^*b & bb^* \end{bmatrix}$$

Vejam as matrizes densidades para diferentes estados puros:

	em x	em y	a 45°	a 135°
Polarização =	$a = 1, b = 0$	$a = 0, b = 1$	$a = b = 1/\sqrt{2}$	$a = -b = -1/\sqrt{2}$

$$\hat{\mathcal{P}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

e consideramos os seguintes estados mistos;

1) 50% polarização em x e 50% polarização em y ,

$$\hat{\mathcal{P}} = \frac{1}{2}\mathcal{P}_x + \frac{1}{2}\mathcal{P}_y = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

2) 25% pol. a 45° e 75% pol. 135°

$$\hat{\mathcal{P}} = \frac{1}{4}\mathcal{P}_{45^\circ} + \frac{3}{4}\mathcal{P}_{135^\circ} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{3}{8} & -\frac{3}{8} \\ -\frac{3}{8} & \frac{3}{8} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{4} \\ -\frac{1}{4} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

3) 50% pol a 45° e 50% pol 135°

$$\hat{\mathcal{P}} = \frac{1}{2}\mathcal{P}_{45^\circ} + \frac{1}{2}\mathcal{P}_{135^\circ} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Os casos (1) e (3) produzem a mesma matriz densidade e assim mostrarão o mesmo efeito físico.

viii) Encontremos agora a probabilidade, $w_{\tilde{n}} = |C_{\tilde{n}}|^2$, de no estado $\psi = \sum c_{\tilde{n}}\varphi_{\tilde{n}}$ uma medida do observável $P\varphi_{\tilde{n}} = \Lambda_{\tilde{n}}\varphi_{\tilde{n}}$ produza o valor $\Lambda_{\tilde{n}}$: De

$$w_{\tilde{n}} = |\langle \varphi_{\tilde{n}} | \psi \rangle|^2 = |C_{\tilde{n}}|^2,$$

obtemos alternativamente que,

$$\begin{aligned} w_{\tilde{n}} &= \langle \tilde{n} | \psi \rangle \langle \psi | \tilde{n} \rangle = \sum_{\tilde{n}'} \langle \tilde{n} | \tilde{n}' \rangle \langle \tilde{n}' | \psi \rangle \langle \psi | \tilde{n} \rangle = \\ &= \sum_{\tilde{n}'} \langle \tilde{n}' | \psi \rangle \langle \psi | \tilde{n} \rangle \langle \tilde{n} | \tilde{n}' \rangle = Tr \left\{ \hat{\mathcal{P}}(t) | \varphi_{\tilde{n}} \rangle \langle \varphi_{\tilde{n}} | \right\}, \end{aligned} \quad (6.19)$$

E temos uma expressão equivalente para a referida probabilidade em termos da matriz densidade, e o operador densidade do estado $|\tilde{n}\rangle$.

Tendo apresentado as propriedades da matriz densidade pura, consideremos agora a *matriz densidade mista*, i.e. a ligada ao conhecimento incompleto das condições do sistema.

De acordo a definição anterior

$$\begin{aligned} \langle \hat{P}|t \rangle &= \sum_j p_j \sum_{\tilde{m}\tilde{n}} C_{\tilde{m}}^{(j)}(t) C_{\tilde{n}}^{(j)*}(t) \langle \tilde{n} | \hat{P} | \tilde{m} \rangle \equiv \\ &\equiv \sum_{\tilde{m}\tilde{n}} \langle \tilde{n} | \hat{P} | \tilde{m} \rangle \langle \tilde{m} | \rho(t) | \tilde{n} \rangle = \text{Tr} \{ \hat{P} \rho(t) \} \quad , \end{aligned} \quad (6.20)$$

Onde definimos:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{m} | \rho(t) | \tilde{n} \rangle &= \sum_j p_j C_{\tilde{m}}^{(j)} C_{\tilde{n}}^{(j)*} = \\ &= \sum_j p_j \langle \tilde{m} | \psi^{(j)} \rangle \langle \psi^{(j)} | \tilde{n} \rangle = \sum_j p_j \langle \tilde{m} | \hat{\mathcal{P}}_j(t) | \tilde{n} \rangle \quad , \end{aligned} \quad (6.21)$$

Como o operador densidade misto.

Este é um operador definido positivo

$$\begin{aligned} \langle \tilde{n} | \rho(t) | \tilde{n} \rangle &= \sum_j p_j \langle \tilde{n} | \mathcal{P}_j(t) | \tilde{n} \rangle \\ &= \sum_j p_j \langle \tilde{n} | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \tilde{n} \rangle = \sum_j p_j |C_{\tilde{n}}^{(j)}|^2 \geq 0 \quad , \end{aligned} \quad (6.22)$$

Mas que não satisfaz ser idempotente, *i.e.*

$$\rho^2 \neq \rho \quad .$$

Quanto a sua equação de evolução, como é um operador linear do operador densidade puro, também satisfaz a equação de Liouville-Dirac

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} + i\mathcal{L}\rho(t) = 0 \quad . \quad (\text{com } i\mathcal{L}\rho = \frac{1}{i\hbar} [\rho, H] \quad) \quad (6.23)$$

Qual é o significado físico dos elementos de matriz $\rho_{nm}(t)$ de $\rho(t)$ na base $\{\varphi_n\}$?

Vejamos primeiro o elemento diagonal ρ_{nn} .

De acordo com a definição temos

$$\begin{aligned} \rho_{nn}(t) &= \sum_j p_j \langle n | \hat{\mathcal{P}}_j(t) | n \rangle = \sum_j p_j \langle n | \psi^{(j)} \rangle \langle \psi^{(j)} | n \rangle = \\ &= \sum_j p_j \text{Tr} \left\{ \hat{\mathcal{P}}_j(t) | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \right\} = \sum_j p_j |C_n^{(j)}|^2 \geq 0 . \end{aligned} \quad (6.24)$$

Sendo $|C_n^{(j)}|^2 = \text{Tr} \left\{ \hat{\mathcal{P}}_j(t) | n \rangle \langle n | \right\}$ a probabilidade de encontrar, numa medida feita sobre o sistema no estado $\psi^{(j)}$, o valor Λ_n para o observável P , tal que $P\psi_n = \Lambda_n\varphi_n$, então ρ_{nn} é essa probabilidade no ensemble.

Por esta razão $\rho_{nn} = \sum_j p_j \text{Tr} \left\{ \hat{\mathcal{P}}_j(t) | n \rangle \langle n | \right\}$ é chamado de *população do estado* φ_n no ensemble se a mesma medida é realizada um número grande N de vezes, então em média $N\rho_{nn}$ vezes o observável P terá o valor Λ_n .

Analogamente, para os elementos não-diagonais temos

$$\begin{aligned} \rho_{nm}(t) &= \sum_j p_j \langle n | \hat{\mathcal{P}}_j(t) | m \rangle = \sum_j p_j \langle n | \psi^{(j)} \rangle \langle \psi^{(j)} | m \rangle = \\ &= \sum_j p_j \text{Tr} \left\{ \hat{\mathcal{P}}_j(t) | n \rangle \langle m | \right\} = \sum_j p_j C_m^{(j)} C_n^{(j)*} , \end{aligned} \quad (6.25)$$

que expressa efeitos de interferência entre os estados $|n\rangle$ e $|m\rangle$ que aparecem quando o estado $|\psi^{(j)}\rangle$ é uma superposição linear coerente dos estados $|\varphi_n\rangle$. A expressão acima é a média destes termos cruzados tomada sobre todos os possíveis estados da mistura estatística. Enquanto o termo diagonal ρ_{nn} só pode ser zero se todos os $C_n^{(j)}$ são zero,

$\rho_{\tilde{n}\tilde{n}}$ ($\tilde{n} \neq \tilde{m}$) pode ser zero sem necessidade de anular-se todos os coeficientes $C_{\tilde{n}}^{(j)}$. Se $\rho_{\tilde{n}\tilde{m}}$ é zero, isto implica o cancelamento dos efeitos de interferências entre $|\varphi_{\tilde{n}}\rangle$ e $|\varphi_{\tilde{m}}\rangle$. Se é diferente de zero, uma certa coerência subsiste entre estes estados; por este motivo as vezes usa-se para estes termos não-diagonais a denominação de *coerências*.

A distinção entre populações e coerências depende da base $\{|\varphi_{\tilde{n}}\rangle\}$ no espaço de Hilbert dos estados do sistema. Como ρ é Hermitiano é sempre possível achar uma base ortonormal onde o operador estatístico seja diagonal, digamos $\{|\phi_{\tilde{k}}\rangle\}$; então

$$\rho(t) = \sum_{\tilde{k}} w_{\tilde{k}} |\phi_{\tilde{k}}\rangle \langle \phi_{\tilde{k}}|, \quad (6.26)$$

com $0 \leq w_{\tilde{k}} \leq 1$, $\sum_{\tilde{k}} w_{\tilde{k}} = 1$, e ρ descreve uma mistura estatística com populações $w_{\tilde{k}}$ dos estados $|\phi_{\tilde{k}}\rangle$ no ensemble e sem coerência entre estes estados.

Se a base escolhida for aquela formada pelos autovetores do Hamiltoniano, caso bastante usual na prática, i.e. $\mathcal{H}|\tilde{n}\rangle = E_{\tilde{n}}|\tilde{n}\rangle$, obtemos de $\langle \tilde{n} | \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) | \tilde{m} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \tilde{n} | [\mathcal{H}, \rho] | \tilde{m} \rangle$, que

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho_{\tilde{n}\tilde{n}}}{\partial t} = 0 \\ \frac{\partial \rho_{\tilde{n}\tilde{m}}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [E_{\tilde{n}} - E_{\tilde{m}}] \rho_{\tilde{n}\tilde{m}} \equiv i\omega_{\tilde{n}\tilde{m}} \rho_{\tilde{n}\tilde{m}} \end{cases} \quad (6.27)$$

e assim, se é dado $\rho_{\tilde{n}\tilde{m}}(t=0)$, resulta

$$\begin{cases} \rho_{\tilde{n}\tilde{m}}(t) = \rho_{\tilde{n}\tilde{m}}(0) \quad (= \text{constante}) \\ \rho_{\tilde{n}\tilde{m}}(t) = \exp\{i\omega_{\tilde{n}\tilde{m}}t\} \rho_{\tilde{n}\tilde{m}}(0) \end{cases} \quad (6.28)$$

As populações são constantes e as coerências oscilam com as frequências de Bohr do sistema.

Finalmente, assim como se tem uma matriz densidade na representação de coordenadas [cfr. Eq.(6.15)] podemos também escrever para o operador estatístico

$$\rho(q, q'; t) = \langle q | \rho(t) | q' \rangle = \sum_j p_j \psi^{(j)}(q, t) \psi^{(j)*}(q', t) = \sum_j p_j \widehat{\mathcal{P}}_j(q, q', t) \quad . \quad (6.29)$$

Observemos que esta matriz é uma função complexa do conjunto de coordenadas q e q' , enquanto no caso clássico a matriz densidade é uma função real das coordenadas e momentos generalizados. Como mostrado por Wigner existe uma analogia que se manifesta quando usa-se uma representação mista de coordenada e momento, como veremos mais adiante.

Na situação de equilíbrio $[H, \rho] = 0$, i.e. o operador estatístico comuta com o Hamiltoniano e então é uma integral de movimento e possui um conjunto comum de autofunções, $\{\varphi_{\underline{n}}\}$, representação na qual é diagonal. Definindo

$$w_{\underline{n}} = \sum_j p_j C_{\underline{n}}^{(j)} C_{\underline{n}}^{(j)*} \equiv \langle \underline{n} | \rho | \underline{n} \rangle \quad , \quad (6.30)$$

teremos

$$\rho(q, q') = \sum_{\underline{n}} w_{\underline{n}} \varphi_{\underline{n}}(q) \varphi_{\underline{n}}^*(q') \quad . \quad (6.31)$$

Agora, em Mecânica Quântica não todas as auto funções possíveis são funções permitidas do sistema, mas somente aquelas que satisfazem certas propriedades de simetria. Assim na soma acima estende-se somente sobre os estados permitidos, e não sobre todos os estados mecânico-quânticos, do sistema.

Estas possibilidades são as seguintes: Para um sistema de N partículas indistinguíveis temos os critérios empíricos de que:

I) para um sistema de partículas com spin nulo ou inteiro (em unidades de \hbar), são permitidas somente as funções que são simétricas com relação ao intercâmbio simultâneo de coordenadas e spins. Neste caso se diz que as partículas obedecem à *estatística de Bose*, e genericamente são chamadas de *BOSONS*

II) para um sistema de partículas com spins semi-enteiros (em unidades de \hbar) somente funções de onda que são antisimétricas com relação ao intercâmbio simultâneo de coordenadas e spins das partículas são permitidas. Se diz então que as partículas obedecem a *estatística de Fermi* e são chamadas genericamente de *FERMIONS*

Resumo

CASO CLÁSSICO

Espaço de Fases, $\Gamma_{\nu N}$

Hamiltoniana, $H(\Gamma)$

Equações de Hamilton

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}$$

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j}$$

C.I. $\Gamma(0)$

Observáveis $P(\Gamma)$

$P_{obs} \equiv P(\Gamma)$ contínuos

e medida simultânea

CASO QUÂNTICO

Espaço de Hilbert, \mathcal{H}_{∞}

Hamiltoniano, $H(\text{Op. Hermitiano})$

Equações de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = H\psi(t)$$

C. I. $\psi(0)$

Observáveis \hat{P}

$P_{obs} \rightarrow \langle \psi | \hat{P} | \psi \rangle$, só medida

simultânea dos commutáveis

Princípio de

\longleftrightarrow

Correspondência

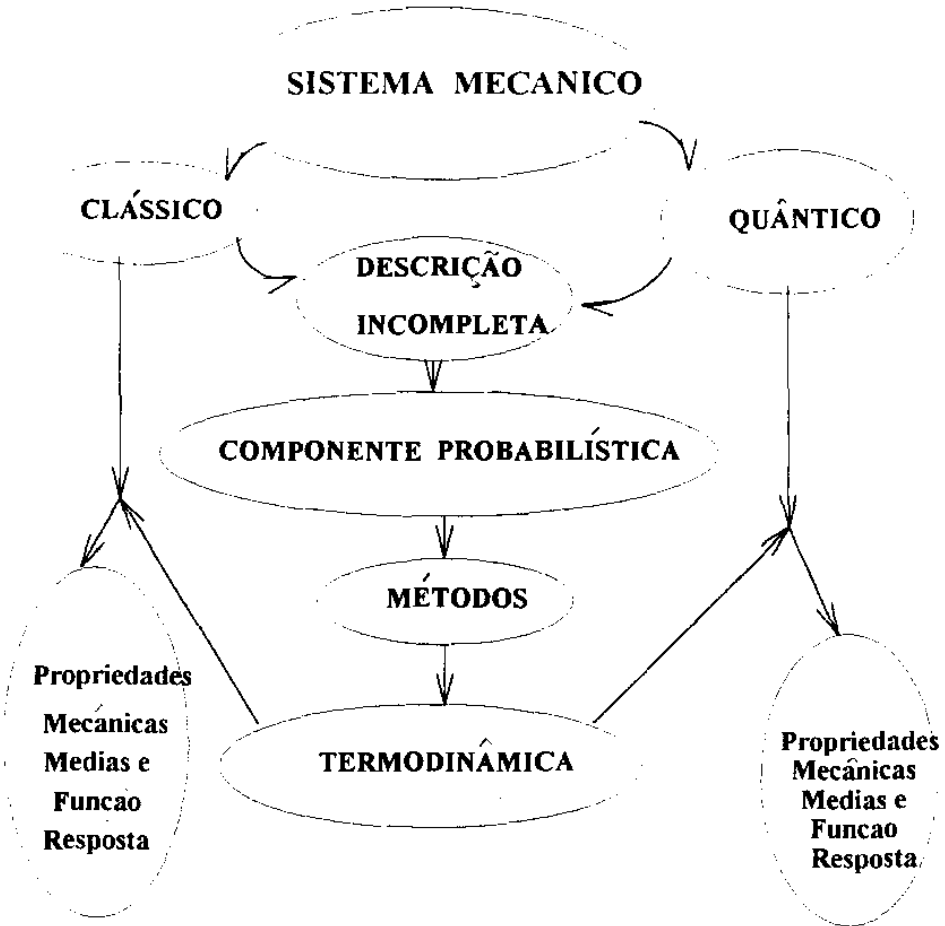


Figura 6.2:

Operador estatístico puro:

$$\hat{\mathcal{P}}(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| = \sum_{\tilde{n}, \tilde{n}'} C_{\tilde{n}}(t) C_{\tilde{n}'}^*(t) |\tilde{n}\rangle \langle \tilde{n}'|$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathcal{P}}(t) + i\mathcal{L}\hat{\mathcal{P}}(t) = 0$$

$$|C_{\tilde{n}}|^2 = \text{Tr} \left\{ \hat{\mathcal{P}}(t) |\tilde{n}\rangle \langle \tilde{n}| \right\}$$

$$\langle \psi(t) | \hat{\mathcal{P}} | \psi(t) \rangle = \text{Tr} \left\{ \hat{\mathcal{P}} \hat{\mathcal{P}}(t) \right\}$$

Operador estatístico misto:

$$\rho(t) = \sum_{j=1}^{\infty} p_j \hat{\mathcal{P}}_j(t) = \sum_{j=1}^{\infty} p_j \sum_{\tilde{n}, \tilde{n}'} C_{\tilde{n}}^{(j)}(t) C_{\tilde{n}'}^{(j)*}(t) |\tilde{n}\rangle \langle \tilde{n}'| =$$

$$= \sum_{\tilde{n}, \tilde{n}'} |\tilde{n}\rangle \langle \tilde{n}| \rho(t) |\tilde{n}'\rangle \langle \tilde{n}'|$$

$$\langle \tilde{n} | \rho(t) | \tilde{n} \rangle = \sum_j p_j |C_{\tilde{n}}^{(j)}|^2 = \sum_j p_j \text{Tr} \left\{ \hat{\mathcal{P}}_j(t) |\tilde{n}\rangle \langle \tilde{n}| \right\}$$

é a população do estado $|\tilde{n}\rangle$

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} + i\mathcal{L}\rho(t) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(q, q'; t) = \frac{1}{i\hbar} \{H(q) - H(q')\} \rho(q, q'; t)$$

$$\langle \hat{P}|t \rangle = Tr \{ \hat{P} \rho(t) \}$$

As descrições de Schrödinger e Heisenberg.

Até agora temos tratado de forma que o operador estatístico depende do tempo, enquanto que as grandezas dinâmicas são independentes dele,

$$\rho(t) = \sum_j p_j |\psi^{(j)}(t)\rangle \langle \psi^{(j)}(t)| \quad , \quad (6.32)$$

$$\langle \hat{A}|t \rangle = Tr \{ \hat{A} \rho(t) \} = \sum_n \langle n| \hat{A} |m\rangle \langle m| \rho(t) |n\rangle \quad . \quad (6.33)$$

Isto corresponde à descrição de Schrödinger na Mecânica Quântica.

Muitas vezes é conveniente usar a chamada descrição de Heisenberg, onde ρ passa a ser independente do tempo enquanto que as variáveis dinâmicas passam a depender dele.

Para ver como passar de uma descrição para outra observaremos que $\rho(t)$ satisfaz a Equação de Liouville-Dirac,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + i\mathcal{L}\rho = 0 \quad , \quad (6.34)$$

ou

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\rho, H] = 0 \quad , \quad (6.35)$$

que tem por solução formal

$$\rho(t) = e^{-it\mathcal{L}} \rho(0) \quad , \quad (6.36)$$

ou seja,

$$\rho(t) = U(t) \rho(0) U^+(t) \quad , \quad (6.37)$$

onde

$$U(t) = \exp \left\{ \frac{1}{i\hbar} t H \right\} \quad , \quad (6.38)$$

é o operador de evolução quando H é independente do tempo.

Então o valor médio de uma variável dinâmica A pode ser escrita

$$\begin{aligned} \langle A|t \rangle &= \text{Tr} \{ A \rho(t) \} = \text{Tr} \{ A U(t) \rho(0) U^+(t) \} = \\ &= \text{Tr} \{ U^+(t) A U(t) \rho(0) \} \equiv \text{Tr} \{ \tilde{A}(t) \rho(0) \} \quad . \end{aligned} \quad (6.39)$$

onde

$$\tilde{A}(t) = U^+(t) A(0) U(t) \quad , \quad (6.40)$$

é o operador A na descrição de Heisenberg. Derivando em relação ao tempo

$$\frac{d}{dt} \langle A|t \rangle = \text{Tr} \left\{ \frac{\partial A}{\partial t} \rho(t) + A \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} \right\} \quad , \quad (6.41)$$

e supondo que A não depende explicitamente do tempo temos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A|t \rangle &= \text{Tr} \left\{ A \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} \right\} = \text{Tr} \left\{ A \frac{1}{i\hbar} [H, \rho(t)] \right\} = \\ &= \text{Tr} \left\{ \rho(t) \frac{1}{i\hbar} [A, H] \right\} = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [A, H] \rho(t) \right\} \quad . \end{aligned} \quad (6.42)$$

[Também, em forma explícita,

$$\frac{d}{dt} \langle A|t \rangle = \frac{d}{dt} \sum p_i \langle \psi^{(i)} | A | \psi^{(i)} \rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= \sum p_i \left\{ \left\langle \dot{\psi}^{(i)} \left| A \right| \psi^{(i)} \right\rangle + \left\langle \psi^{(i)} \left| A \right| \dot{\psi}^{(i)} \right\rangle + \left\langle \psi^{(i)} \left| \dot{A} \right| \psi^{(i)} \right\rangle \right\} = \\
&= \sum p_i \left\{ -\frac{1}{i\hbar} \left\langle \psi^{(i)} \left| HA \right| \psi^{(i)} \right\rangle + \left\langle \psi^{(i)} \left| AH \right| \psi^{(i)} \right\rangle \frac{1}{i\hbar} \right\} = \\
&= \sum p_i \frac{1}{i\hbar} \left\langle \psi^{(i)} \left| [A, H] \right| \psi^{(i)} \right\rangle = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [A, H] \rho \right\} \quad]
\end{aligned}$$

Isto é uma manifestação de que

$$\begin{aligned}
\frac{d\tilde{A}(t)}{dt} &= \frac{d}{dt} U^+(t) A U(t) = \dot{U}^+(t) A U(t) + U^+(t) A \dot{U}(t) = \\
&= -\frac{1}{i\hbar} H U(t) A U^+(t) + \frac{1}{i\hbar} U(t) A H U^+(t) = \frac{1}{i\hbar} [\tilde{A}, H] \quad (6.43)
\end{aligned}$$

Observar que

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\frac{1}{i\hbar} [\rho, H] \\
\frac{d\tilde{A}}{dt} &= +\frac{1}{i\hbar} [\tilde{A}, H]
\end{aligned} \quad (6.44)$$

Finalmente

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle A|t \rangle &= \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [A, H] U^+(t) \rho(0) U(t) \right\} = \\
&= \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} U(t) [A, H] U^+(t) \rho(0) \right\} = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [U(t) A U^+(t), H] \rho(0) \right\} = \\
&= \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [\tilde{A}(t), H] \rho(0) \right\} = \text{Tr} \left\{ \frac{dA(t)}{dt} \rho(0) \right\}, \quad (6.45)
\end{aligned}$$

onde usamos que H e o operador de evolução U comutam, e temos o teorema de Ehrenfest ao nível quântico.

Se a grandeza dinâmica A depende explicitamente do tempo, então

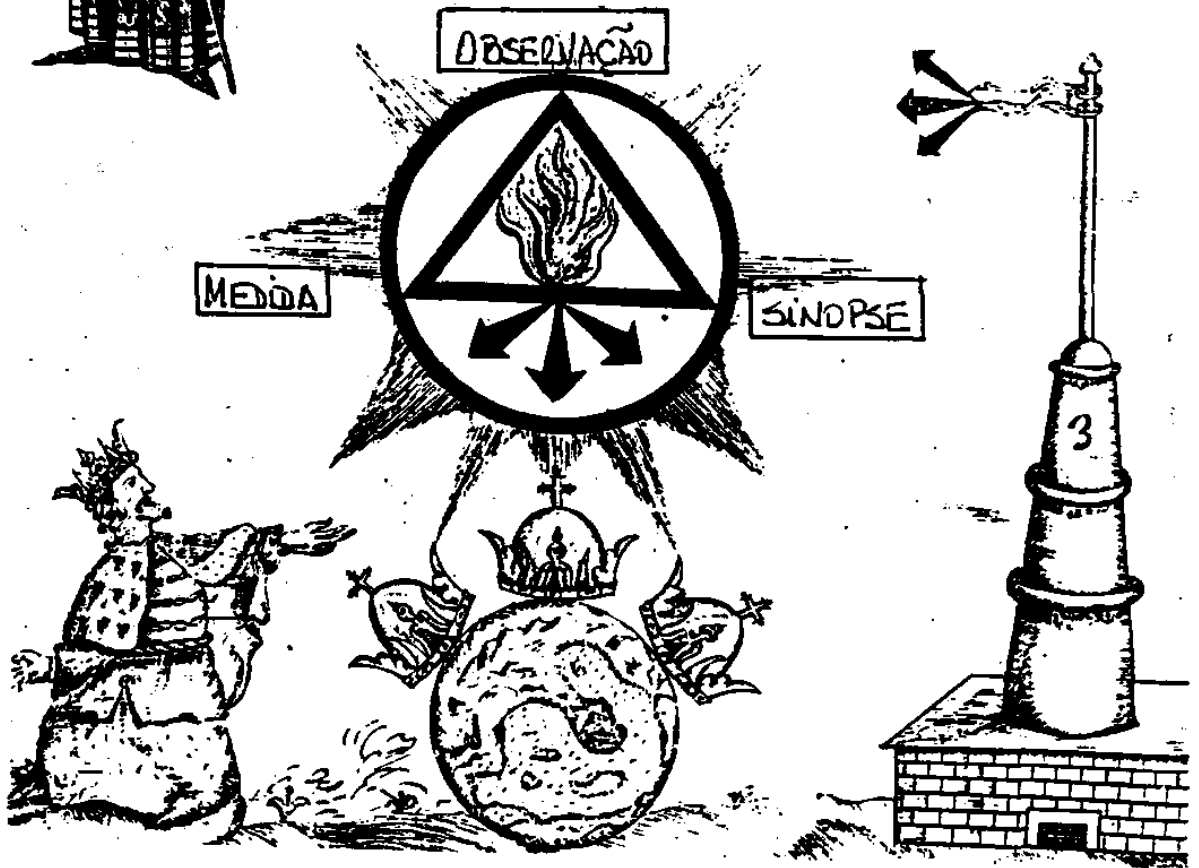
$$\boxed{\frac{d}{dt} \tilde{A}(t) = \frac{\partial \tilde{A}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\tilde{A}, H]} \quad (6.46)$$



Ademais, o fim e a meta da ciência foram mal postos pelos homens. Mas, ainda que bem postos, a via escolhida é errônea e impérvia. E é de causar estupefação, a quem quer que de ânimo avisado considere a matéria, constatar que nenhum mortal se tenha cuidado ou tentado a peito traçar e estender ao intelecto humano uma via, a partir dos sentidos e da experiência bem fundada, mas que, ao invés, se tenha tudo abandonado ou às trevas da tradição, ou ao vórtice e torvelinho dos argumentos ou, ainda, às flutuações e desvios do acaso e de uma experiência vaga e desregrada.

[...] Mas a verdadeira ordem da experiência, ao contrário, começa por, primeiro, acender o archote e, depois, com o archote mostrar o caminho, começando por uma experiência ordenada e medida – nunca vaga e errática –, dela deduzindo os axiomas e, dos axiomas, enfim, estabelecendo novos experimentos.

BACON, F. ([1620] 1979), *Novum Organum ou Verdadeiras Indicações acerca da Interpretação da Natureza*, in *Os Pensadores*, 2ª ed. São Paulo: Abril Cultural, pp. 1-231. (Original em latim: Londres.)



Capítulo 7

Os Operadores Estatísticos de Equilíbrio

Os Ensembles Estatísticos Quânticos

Como temos visto no capítulo anterior, no caso de equilíbrio a equação de Liouville-Dirac nos diz que o operador estatístico característico do ensemble de Gibbs comuta com o Hamiltoniano do sistema, i.e. $[\rho, H] = 0$. Assim, de acordo com os resultados da mecânica quântica, na representação dita de energia, na qual o operador Hamiltoniano é diagonal, é também diagonal o operador estatístico, assim como são diagonais os operadores associados a grandezas físicas que comutam com o Hamiltoniano. Isto é o equivalente no caso quântico do resultado clássico de que em equilíbrio a função de distribuição é uma funcional das constantes de movimento do sistema. Estamos agora em condições de considerar os diferentes ensembles.

7.1 O Ensemble Microcanônico.

Corresponde ao caso de caracterização macroscópica do sistema por um volume V e um número de partículas N , num sistema isolado com energia no intervalo $(E, E + \Delta E)$.

Sejam $|n\rangle$ e E_n as autofunções e autovalores do Hamiltoniano, i.e.

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle . \quad (7.1)$$

Na representação de energia ρ é diagonal, e, pela condição macroscópica imposta, terá elementos diagonais de matriz não nulos $\langle n | \rho | n \rangle$ somente para aqueles autoestados da energia verificando que $E \leq E_n \leq E + \Delta E$. Porém resta estabelecer qual esse valor não nulo dependente, eventualmente, do estado considerado. Valem aqui os mesmos argumentos vertidos quando consideramos o caso clássico, que nos levam a estabelecer o *princípio de iguais probabilidades a priori*. Dessa forma temos

$$\langle n | \rho | n \rangle = \begin{cases} \Omega^{-1}(E, V, N) & \forall n \in \mathcal{M}_n \\ 0 & \forall n \notin \mathcal{M}_n \end{cases} \quad (7.2)$$

onde \mathcal{M}_n indica o conjunto de todos os estados $|n\rangle$ para os quais $E \leq E_n \leq E + \Delta E$

Mas o operador ρ está normalizado, i.e. $Tr \{\rho\} = 1$, o que nos leva a que

$$Tr \{\rho\} = \sum_{n \in \mathcal{M}_n} \Omega^{-1}(E, V, N) = 1 , \quad (7.3)$$

ou seja

$$\Omega(E, V, N) = \sum_{n \in \mathcal{M}_n} 1 , \quad (7.4)$$

o que nos diz claramente que Ω é igual ao número de estados $\left| \underset{\sim}{n} \right\rangle$ contidos em $\mathcal{M}_{\underset{\sim}{n}}$, i.e. o número de estados mecânico-quânticos compatíveis com as condições macroscópicas impostas.

Temos desta forma a representação matricial do operador estatístico microcanônico. Para dar a ele uma forma operacional, vamos introduzir o operador $\bar{\delta}(H - E)$ definido de tal forma que $\left\langle \underset{\sim}{n} \left| \bar{\delta}(H - E) \right| \underset{\sim}{n} \right\rangle$ é 1 se $\underset{\sim}{n} \in \mathcal{M}_{\underset{\sim}{n}}$ e zero para todos os outros autoestados de energia. Então,

$$\rho = \Omega^{-1}(E, V, N) \bar{\delta}(H - E) \quad . \quad (7.5)$$

Deixando para mais adiante a interpretação ao nível termodinâmico de Ω , consideremos

7.2 O Ensemble Canônico.

Corresponde, como sabemos, ao caso de um sistema em contato com um reservatório térmico, com o equilíbrio caracterizado pela temperatura T . O macroestado é caracterizado pelas variáveis termodinâmicas (T, V, N) ; a diferença do microcanônico a energia não está fixada mas dada em valor médio. Vamos derivar o operador estatístico canônico similarmente a como fizemos no caso clássico.

Negligenciando a energia de interação entre sistema e reservatório temos [numa aproximação que já avaluamos produz erros da ordem de $V^{-1/3}$ - onde V é o volume do sistema - e conseqüentemente desprezíveis no limite termodinâmico ($V \rightarrow \infty$; $N \rightarrow \infty$; $N/V \rightarrow n$) ou, por outras, no caso de sistemas grandes] que considerando o

conjunto sistema e reservatório como isolados que

$$\langle \tilde{n} | \rho | \tilde{n} \rangle = Tr_R \left\{ \langle \tilde{n} | \rho_{total} | \tilde{n} \rangle \right\} \quad (7.6)$$

onde ρ é o operador estatístico canônico do sistema, o que estamos procurando, ρ_{total} o operador estatístico microcanônico do sistema e os reservatórios isolados, e o traço se refere a ser realizado sobre os autoestados de energia do reservatório. Observamos que temos fixado a energia do sistema, E_n , e então dada a energia total no intervalo $(E_{total}, E_{total} + \Delta E)$ resulta.

$$\begin{aligned} \langle \tilde{n} | \rho | \tilde{n} \rangle &= \Omega^{-1}(E_{total}, V_{total}, N_{total}) Tr_R \left\{ \hat{1} \right\}_{E_{total} - E_{\tilde{n}} \leq E_R \leq E_{total} - E_{\tilde{n}} + \Delta E} \equiv \\ &\equiv \Omega^{-1}(E_{total}) \xi(E_{total} - E_{\tilde{n}}) \quad , \end{aligned} \quad (7.7)$$

fixados os volumes e números de partículas. Escrevamos

$$\begin{aligned} S_1(E_{total}) &= \ln \Omega(E_{total}) \quad , \\ S_2(E_{total} - E_{\tilde{n}}) &= \ln \xi(E_{total} - E_{\tilde{n}}) \quad , \end{aligned} \quad (7.8)$$

e então

$$\langle \tilde{n} | \rho | \tilde{n} \rangle = \exp \left\{ -S_1(E_{total}) + S_2(E_{total} - E_{\tilde{n}}) \right\} \quad (7.9)$$

Porém considerando um reservatório ideal $E_{\tilde{n}} \ll E_{total}$, e utilizando uma expansão em série de Taylor até primeira ordem

$$\langle \tilde{n} | \rho | \tilde{n} \rangle = Z^{-1}(\beta, V, N) \exp \left\{ -\beta E_{\tilde{n}} \right\} \quad , \quad (7.10)$$

onde

$$Z(\beta, V, N) = \exp \left\{ S_1(E_{total}) - S_2(E_{total}) \right\} \quad , \quad (7.11)$$

$$\beta = \partial S_2(E_{total}) / \partial E_{total} \quad .$$

Como o operador estatístico tem que estar normalizado podemos identificar Z (a chamada função de partição) como

$$Z(\beta, V, N) = \sum_{\tilde{n}} e^{-\beta E_{\tilde{n}}} \quad (7.12)$$

Tendo a representação matricial numa base ortonormal (completa), podemos escrever operacionalmente

$$\rho = \frac{1}{Z(\beta, V, N)} \exp \{-\beta H\} \quad , \quad (7.13)$$

com

$$Z(\beta, V, N) = Tr \{ e^{-\beta H} \} \quad . \quad (7.14)$$

Deixamos a interpretação a nível termodinâmico das duas quantidades β e Z para mais adiante, e consideremos:

7.3 O Ensemble Grand-Canônico.

Neste caso se tem contato do sistema de interesse com um reservatório térmico e um reservatório de massa (partículas). Em equilíbrio, o estado termodinâmico está caracterizado pelas variáveis $[T, V, \mu]$, i.e. temperatura, volume e potencial químico.

Não está fixada a energia e o número de partículas mas dados em média. Procedemos similarmente ao caso anterior porem levando em conta que $E_R = E_{total} - E_{\tilde{n}}$ e $N_R = N_{total} - N$, quando foi fixada a energia $E_{\tilde{n}}$ do sistema. Então,

$$\left\langle \begin{array}{c} n \\ \tilde{n} \end{array} \middle| \rho \middle| \begin{array}{c} n \\ \tilde{n} \end{array} \right\rangle = Tr_R \left\{ \left\langle \begin{array}{c} n \\ \tilde{n} \end{array} \middle| \rho_{total} \middle| \begin{array}{c} n \\ \tilde{n} \end{array} \right\rangle \right\} \quad , \quad (7.15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{total} - E_{\tilde{n}} \leq E_R \leq E_{total} - E_{\tilde{n}} + \Delta E \\ N_R = N_{total} - N \end{array} \right.$$

com ρ_{total} o operador estatístico microcanônico para o sistema isolado de sistema e os dois reservatórios. Considerando reservatórios ideais tais que $E_n \ll E_{total}$ e $N \ll N_{total}$, temos, primeiro que

$$\langle \tilde{n} | \rho | \tilde{n} \rangle = \Omega^{-1}(E_{total}, V_{total}, N_{total}) \xi(E_{total} - E_n, N_{total} - N) ,$$

definindo

$$S_1(E_{total}, N_{total}) = \ln \Omega(E_{total}, N_{total}) ,$$

$$S_2(E_{total} - E_n, N_{total} - N) = \ln \xi(E_{total} - E_n, N_{total} - N) ,$$

e usando a expansão em Taylor como previamente.

$$\langle \tilde{n} | \rho | \tilde{n} \rangle = Z^{-1}(\beta, V, F) \exp \left\{ -\beta E_n + \varphi N \right\} , \quad (7.16)$$

onde

$$Z(\beta, V, F) = S_1(E_{total}, V_{total}, N_{total}) - S_2(E_{total}, V_{total}, N_{total})$$

$$\beta = \partial S_2(E_{total}, V_{total}, N_{total}) / \partial E_{total} , \quad (7.17)$$

$$\varphi = -\partial S_2(E_{total}, V_{total}, N_{total}) / \partial N_{total} ,$$

Pela condição de normalização

$$Z(\beta, V, \varphi) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\tilde{n}} \exp \left\{ -\beta E_n + \varphi N \right\} \quad (7.18)$$

Novamente, em razão de termos uma representação matricial numa fase ortonormal (completa) poderemos escrever operacionalmente

$$\rho = Z^{-1}(\beta, V, \varphi) \exp \left\{ -\beta H + \varphi N \right\} , \quad (7.19)$$

com

$$Z(\beta, V, \varphi) = \sum_{N=0}^{\infty} Tr_{(N)} \left\{ e^{-\beta H + \varphi N} \right\} , \quad (7.20)$$

com N nestas expressões indicando o operador número de partículas cujos autovalores são o número de partículas no sistema. Observar que o valor médio de um observável A no ensemble microcanônico está dado por

$$\langle A \rangle = Z^{-1}(\beta, V, \varphi) \sum_{N=0}^{\infty} Tr_{(N)} \{ A e^{-\beta H + \varphi N} \} \quad (7.21)$$

Resta mostrar a interpretação ao nível termodinâmico das três quantidades β , φ , e Z ; vejamos em continuação esta questão nos três ensembles considerados.

7.4 Relações Termodinâmicas.

Para procurar interpretar os parâmetros de que dependem os operadores estatísticos, i.e. sua conexão com a termodinâmica, devemos considerar processos termodinâmicos infinitesimais quase-estáticos, calculados em cada caso as modificações no correspondente potencial termodinâmico (função de estado) e comparar com as mudanças que resultam ao nível de cálculo mecano-estatístico.

Vejamos o caso do ensemble canônico, quando devemos identificar Ω . Neste caso tratamos com um sistema isolado e a função de estado fundamental é a entropia $S(U, V, N)$. Numa variação infinitesimal de volume verifica-se que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} = \frac{p}{T} \quad (7.22)$$

Consideremos Ω , e construimos a quantidade aditiva e extensiva em Ω . No processo considerado temos

$$\frac{\partial}{\partial V} \ln \Omega = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial}{\partial V} Tr \{ \bar{\delta} (H - E) \} \quad , \quad (7.23)$$

onde consideramos no cálculo do traço extensão infinita do espaço de integração e o confinamento das partículas através de uma barreira de potencial infinita nas paredes da caixa que as contém, com o qual a dependência no volume está no Hamiltoniano H . Assim, de (7.23) temos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Omega &= -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial}{\partial E} \text{Tr} \left\{ \frac{\partial H}{\partial V} \bar{\delta}(H - E) \right\} = \\ &= -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial}{\partial E} \left[\Omega \frac{1}{\Omega} \text{Tr} \left\{ \frac{\partial H}{\partial V} \bar{\delta}(H - E) \right\} \right] = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial}{\partial E} \left[\Omega \left\langle -\frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle \right] = \\ &= \left\langle -\frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega + \frac{\partial}{\partial E} \left\langle -\frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle . \end{aligned} \quad (7.24)$$

Mas $\left\langle -\frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle$ é a pressão p , e nos dois últimos termos observamos que o primeiro é intensivo enquanto que o segundo é inversamente proporcional à extensão do sistema e então negligenciável. Assim,

$$p = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} / \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} , \quad (7.25)$$

que comparada com a Eq.(7.22) nos diz que podemos identificar a entropia como

$$S(U, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N) , \quad (7.26)$$

onde k é uma constante com dimensões $\text{erg}/^\circ\text{K}$. com $\partial k \ln \Omega / \partial E = 1/T$ (A energia E foi identificada com a energia interna U). A Eq. (7.26) é ao nível mecânico quântico o equivalente da famosa expressão de Boltzmann que achamos no caso clássico.

Podemos também verificar que

$$S(U, V, N) = k \ln \Omega = -k \text{Tr} \{ \rho \ln \rho \} \quad (7.27)$$

Consideremos agora o ensemble canônico. Dada a função de partição $Z(T, V, N)$, construímos $\ln Z$ e calculamos

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, V, N) = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \text{Tr} \{ e^{-\beta H} \} =$$

$$= \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ -H e^{-\beta H} \} = - \langle H \rangle . \quad (7.28)$$

Identificando $\langle H \rangle$ com a energia interna, e sabendo que para sistemas em contato com reservatório térmico a função de estado fundamental é a energia livre de Hemholtz $F(T, V, N)$, da termodinâmica temos que

$$U(T, V, N) = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_{V, N} . \quad (7.29)$$

Comparando as equações (7.29) e (7.28) podemos fazer a equivalência

$$\beta = 1/kT \quad (7.30)$$

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(\beta, V, N)$$

Por outro lado $p = -\partial F/\partial V$, e como

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z(\beta, V, N) &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \text{Tr} \{ e^{-\beta H} \} = \\ \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ -\beta \frac{\partial H}{\partial V} e^{-\beta H} \right\} &= \left\langle -\frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = p , \end{aligned} \quad (7.31)$$

reforça a equivalência dada pelas Eqs.(7.30). A mais consideremos

$$\begin{aligned} -k \text{Tr} \{ \rho \ln \rho \} &= k \text{Tr} \{ \rho (\ln Z + \beta H) \} = \\ &= k \ln Z + k\beta \langle H \rangle = -\frac{F}{T} + \frac{U}{T} . \end{aligned} \quad (7.32)$$

Porém, a transformada de Legendre que define F é $F = U - TS$, com o qual a Eq.(7.32) nos diz que

$$S(T, V, N) = -k \text{Tr} \{ \rho \ln \rho \} \quad (7.33)$$

Finalmente consideremos o ensemble grand-canônico, quando, lembramos, ao nível termodinâmico a descrição é por meio do potencial grand-canônico $\mathcal{J}(T, V, \mu)$. Consideremos $\ln Z(\beta, V, \varphi)$ e calculemos,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, V, \varphi) &= \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_{N=0}^{\infty} Tr_R \{ e^{-\beta H + \varphi N} \} = \\
&= \frac{1}{Z} \sum_{N=0}^{\infty} Tr_R \{ -H e^{-\beta H + \varphi N} \} = -\langle H \rangle \quad . \\
\frac{\partial}{\partial \varphi} \ln Z(\beta, V, N) &= \frac{\partial}{\partial \varphi} \ln \sum_{N=0}^{\infty} Tr_N \{ e^{-\beta H + \varphi N} \} = \\
&= \frac{1}{Z} \sum_{N=0}^{\infty} Tr_N \{ N e^{-\beta H + \varphi N} \} = \langle N \rangle \quad .
\end{aligned} \tag{7.34}$$

O potencial grand-canônico é definido pela transformada de Legendre $\mathcal{J} = U - TS - \mu N = F - \mu N$, e satisfaz que

$$\begin{aligned}
T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mathcal{J}}{T} \right) &= U \quad , \\
\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mu} &= N \quad ,
\end{aligned} \tag{7.35}$$

o que nos leva, por meio da comparação das Eqs.(7.34) e (7.35) à identificação

$$\begin{aligned}
\beta &= 1/kT \quad , \\
\varphi &= \beta \mu \quad ,
\end{aligned} \tag{7.36}$$

$$\mathcal{J}(T, V, \mu) = -kT \ln Z(\beta, V, \varphi) \quad .$$

Também

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial}{\partial V} [-\beta^{-1} \ln Z(\beta, V, \varphi)] &= \beta^{-1} \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial V} Z = \\
&= \beta^{-1} \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial V} \sum_{N=0}^{\infty} Tr_N \{ e^{-\beta H + \varphi N} \} = \left\langle -\frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = p \quad ,
\end{aligned} \tag{7.37}$$

reforçando a definição (7.36) já que $-\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial V} = p$ ao nível termodinâmico.

Finalmente calculemos

$$\begin{aligned}
-k \sum_{N=0}^{\infty} Tr \{ \rho \ln \rho \} &= k \sum_{N=0}^{\infty} Tr \{ \rho (\ln Z + \beta H - \varphi N) \} = \\
&= k \ln Z + k\beta \langle H \rangle - k\varphi \langle N \rangle = -\frac{\mathcal{J}}{T} + \frac{U}{T} - \frac{\mu N}{T} \quad ,
\end{aligned}$$

o que nos diz que

$$S(T, V, \mu) = -k \sum_{N=0}^{\infty} Tr_N \{ \rho \ln \rho \} . \quad (7.38)$$

Completamos assim a identificação ao nível termodinâmico da função de partição e os outros parâmetros de que dependem os três operadores estatísticos considerados.

7.5 Desvios Quadráticos Médias e Distribuições mas Prováveis.

Consideremos o ensemble canônico e calculemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z(\beta, V, N) &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} Tr \{ H e^{-\beta H} \} = \\ &= \frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} Tr \{ H e^{-\beta H} \} + \frac{1}{Z} Tr \{ H^2 e^{-\beta H} \} = \\ &= \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \langle (H - \langle H \rangle) (H - \langle H \rangle) \rangle \end{aligned} \quad (7.39)$$

que é a desviação quadrática média da energia σ_U^2 . Por outro lado observemos que

$$\sigma_U^2 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle H \rangle = kT^2 \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = kT^2 C_V , \quad (7.40)$$

onde C_V é o calor específico, $C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}$, que é resultado idêntico - formalmente - ao clássico. Assim,

$$\frac{\sigma_U}{\langle H \rangle} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{U} \sim \frac{1}{N^{1/2}} , \quad (7.41)$$

é uma quantidade que se faz mais e mais pequena a medida que cresce N (anula-se no limite termodinâmico). Isto implica que para sistemas grandes os estados mecânicos

que no ensemble de réplicas correspondem níveis de energia similares ao valor médio no ensemble e são enormemente maiores que os outros possíveis.

Consideremos agora a distribuição de probabilidades da energia, $P(E)dE$, i.e. a probabilidade de achar no ensemble o sistema com energias no intervalo $(E, E + dE)$; ela está dada por

$$P(E)dE = \frac{1}{-Z} \sum_{n: E \leq E_n \leq E+dE} e^{-\beta E_n} , \quad (7.42)$$

que podemos escrever assim

$$P(E)dE = \frac{1}{Z(T, V, N)} \text{Tr} \{ \bar{\delta}(H - E) e^{-\beta H} \} \quad (7.43)$$

usando a definição de $\bar{\delta}$ que fizemos na página 44. Com dE pequeno podemos aproximar

$$\begin{aligned} P(E)dE &\simeq \frac{1}{Z(T, V, N)} e^{-\beta E} \text{Tr} \{ \bar{\delta}(H - E) \} = \\ &= \frac{1}{Z(T, V, N)} e^{-\beta E} \Omega(E, V, N) , \end{aligned} \quad (7.44)$$

que está normalizada. Como Ω deve crescer exponencialmente com E temos que $P(E)$ é da forma da figura 7.1.

Seja $E = \bar{E}$ onde se encontra o máximo de $P(E)$, então, tomando o logaritmo de $P(E)$ temos que

$$\left. \frac{d}{dE} \ln P(E) \right|_{\bar{E}} = -\beta + \left. \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = 0 ,$$

o que leva a que $\left. \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = \beta$. Como $\beta = 1/kT$ e $k \ln \Omega = S$, equivale a que $\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = 1/T$. Mas como o sistema está em equilíbrio $\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_U = 1/T$, ou seja $\bar{E} = U = \langle H \rangle$, i.e. o pico corresponde ao valor médio da energia, e como mostrado a desviação quadrática comparado com a média se faz menor a medida que cresce N .

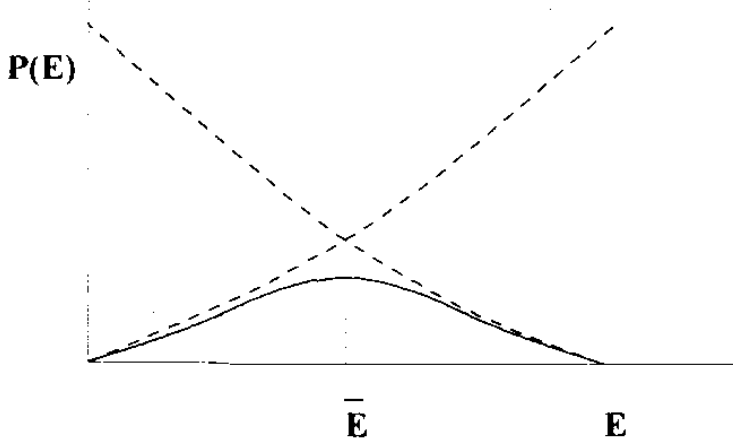


Figura 7.1:

Em forma similar podemos mostrar que no ensemble grand-canônico se tem:

$$\sigma_U^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z(\beta, V, \varphi) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} U(T, V, \varphi) = kT^2 C_V \quad , \quad (7.45)$$

$$\sigma_N^2 = \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \ln Z(\beta, V, \varphi) = kT \frac{\partial}{\partial \mu} N(T, V, \varphi) = \frac{kT}{\partial \mu / \partial N} \quad . \quad (7.46)$$

Por outro lado, ao longo de linhas similares as usadas para derivar a Eq.(7.44) obtemos que

$$P(E) dE = \frac{1}{Z(T, V, \mu)} e^{-\beta E} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \Omega(E, V, N) \quad , \quad (7.47)$$

$$P(N) dN = \frac{1}{Z(T, V, \mu)} e^{\beta \mu N} \dot{Z}(T, V, N) \quad . \quad (7.48)$$

Tomando o logaritmo de $P(E)$ e $P(N)$ e derivando com relação a E e a N respectivamente, o máximo se dá onde a derivada do logaritmo é nula no ponto de energia média no primeiro caso e de número médio no segundo.

En todos os casos então [Eqs. (7.44), (7.47) e (7.48)] podemos aproximar pelas distribuições Gaussianas

$$P(E) dE = A_E e^{-\frac{(E-U)^2}{2\sigma_E^2}} , \quad (7.49)$$

$$P(N) dN = A_N e^{-\frac{(N-\bar{N})^2}{2\sigma_N^2}} , \quad (7.50)$$

com os coeficientes A determinando a normalização destas distribuições; deixamos como exercício a derivação destas equações.

Com base nestes resultados vejamos agora.

7.6 As Entropias no Limite termodinâmico.

Consideremos primeiro o ensemble canônico; de acordo a Eq. (7.33)

$$\begin{aligned} S(T, V, N) &= -k Tr \{ \rho \ln \rho \} = k \ln Z + \beta \langle H \rangle = \\ &= k \ln Tr \{ e^{-\beta H} \} + \beta \langle H \rangle . \end{aligned} \quad (7.51)$$

Mas, como vimos, no limite termodinâmico os estados que contribuem ao traço na expressão acima são preferencialmente aqueles no entorno σ_U do valor médio da energia; então aproximadamente nesse limite

$$\begin{aligned} S(T, V, N) &\rightarrow k \ln \left[e^{-\beta \langle H \rangle} \sum_{\substack{n \\ E_n \leq \langle H \rangle + \sigma_U}} 1 \right] + k\beta \langle H \rangle = \\ &= -k\beta \langle H \rangle + k \ln Tr \{ \bar{\delta}(H - \langle H \rangle) \} + k\beta \langle H \rangle = \\ &= k \ln \Omega(\langle H \rangle, V, N) , \end{aligned} \quad (7.52)$$

i.e. a entropia se aproxima do valor da entropia no ensemble microcanônico como se o sistema tivesse uma energia fixa $\langle H \rangle = U$.

Podemos proceder de forma similar no caso do ensemble grand-canônico:

$$\begin{aligned}
 S(T, V, \mu) &= -k \sum_{N=0}^{\infty} Tr_N \{ \rho \ln \rho \} = \\
 &= k \sum_{N=0}^{\infty} Tr_N \{ \rho [\ln Z + \beta H - \beta \mu N] \} = k \ln Z + \beta \langle H \rangle - \beta \mu \langle N \rangle = \\
 &= k \ln \sum_{N=0}^{\infty} Tr_N \{ e^{-\beta H + \beta \mu N} \} + \beta \langle H \rangle - \beta \mu \langle N \rangle \quad . \quad (7.53)
 \end{aligned}$$

No limite termodinâmico

$$\begin{aligned}
 S(T, V, \mu) &\longrightarrow k \ln \left[e^{-\beta \langle H \rangle + \beta \mu \langle N \rangle} \sum_{\substack{n_1(H) \leq E_n \leq (H) + \sigma U}} 1 \right] - \beta \langle H \rangle + \beta \mu \langle N \rangle = \\
 &= k \ln Tr_{\langle N \rangle} \{ \bar{\delta}(H - \langle H \rangle) \} = k \ln \Omega(\langle H \rangle, V, \langle N \rangle) \quad . \quad (7.54)
 \end{aligned}$$

Assim, no limite termodinâmico, a entropia no ensemble grand-canônico tende a entropia no ensemble micro-canônico, como se fosse um sistema isolado com energia fixa $\langle H \rangle = U$ e número de partículas fixo $\langle N \rangle = N$.

No limite termodinâmico os ensembles podem ser considerados equivalentes ao micro-canônico e conseqüentemente entre eles: as diferenças residem nas flutuações ao redor do valor médio que resultam desprezíveis (quando comparadas com esses valores médios) no caso de sistemas grandes.

O resultado das equações (7.61) e (7.54), levando em conta que a entropia do sistema isolado em equilíbrio é máxima, como no caso clássico (vide Capítulo V), nos leva a formular o princípio variacional de que o operador estatístico deve maximizar

a expressão

$$-Tr \{ \rho \ln \rho \} \quad (7.55)$$

para valores médios (no correspondente ensemble) das grandezas com os reservatórios.

Sejam estas, em forma genérica, P_1, P_2, \dots, P_n ; então maximizar a funcional da Eq. (7.55) sujeita as condições

$$Tr \{ \rho \} = 1 \quad , \quad (7.56)$$

e

$$Q_j = Tr \{ P_j \rho \} \quad (7.57)$$

leva a que

$$\rho = Z^{-1} (F_1, \dots, F_n) \exp \left\{ - \sum_{j=1}^n F_j P_j \right\} \quad , \quad (7.58)$$

onde

$$Z (F_1, \dots, F_n) = Tr \left\{ e^{-\sum_{j=1}^n F_j P_j} \right\} \quad , \quad (7.59)$$

com os F_j sendo os multiplicadores de Lagrange do problema variacional. Tanto Z como os F_j deverão ser identificados ao nível termodinâmico na forma com relatamos previamente.

Como no caso clássico do capítulo V, as seguintes propriedades se verificam, agora ao nível mecânico - quântico (deixamos a demonstração como exercício):

1.

$$Q_j = \langle P_j \rangle = - \frac{\partial}{\partial F_j} \ln Z (F_1, \dots, F_n) \quad , \quad (7.60)$$

2.

$$\sigma_j^2 = \langle (P_j - \langle P_j \rangle)^2 \rangle = \frac{\partial^2}{\partial F_j^2} \ln Z (F_1, \dots, F_n) \quad , \quad (7.61)$$

3.

$$\frac{S}{k} = -Tr \{ \rho \ln \rho \} = \ln Z + \sum_{j=1}^n F_j Q_j \quad , \quad (7.62)$$

4.

$$dS/k = \sum_{j=1}^n F_j dQ_j \quad , \quad (7.63)$$

5.

$$F_j = \frac{\partial S/k}{\partial Q_j} \quad , \quad (7.64)$$

6.

$$\begin{aligned} C_{ij} &\equiv (P_i; P_j) = \langle (P_i - \langle P_i \rangle) (P_j - \langle P_j \rangle) \rangle = \\ &= \frac{\partial^2}{\partial F_i \partial F_j} \ln Z (F_1, \dots, F_n) = \frac{\partial^2}{\partial F_j \partial F_i} \ln Z (F_1, \dots, F_n) = C_{ji} = (P_j; P_i) \quad , \quad (7.65) \end{aligned}$$

também

$$C_{ij} = -\frac{\partial \langle P_i \rangle}{\partial F_j} = -\frac{\partial \langle P_j \rangle}{\partial F_i} = C_{ji} \quad , \quad (7.66)$$

que são os equivalentes mecânico - estatístico das relações de Maxwell termodinâmicas.

Em geral temos

$$C_{ij} / \langle P_i \rangle \langle P_j \rangle = -\frac{\partial \langle P_i \rangle / \partial F_i}{\langle P_i \rangle \langle P_j \rangle} \longrightarrow \frac{1}{N} \quad , \quad (7.67)$$

ou seja, no limite termodinâmico as flutuações se fazem negligenciáveis quando comparadas com os valores médios das grandezas consideradas.

Como casos particulares consideremos,

$$\begin{aligned}
 \sigma_U^2 &= (H: H) = -\partial \langle H \rangle / \partial \beta = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = kT^2 C_V \quad , \\
 \sigma_V^2 &= (V: V) = -\partial \langle V \rangle / \partial \beta p = kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_p = kTV \kappa_T \quad , \\
 \sigma_N^2 &= (N: N) = \partial \langle N \rangle / \partial \beta \mu = kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T \quad , \\
 \sigma_{UV}^2 &= (H: V) = -\partial \langle H \rangle / \partial \beta p = \frac{kT^2}{p} \left(\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T} \right)_p = \frac{kT^2}{p} C_p = \\
 &= (V: H) = -\partial \langle V \rangle / \partial \beta = kT^2 \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = kT^2 V \alpha_p \quad ,
 \end{aligned} \tag{7.68}$$

etc.

Consideremos agora dependência das grandezas de base com parâmetros externos Λ : numa variação infinitesimal quase-estática $\Lambda \longrightarrow \Lambda + d\Lambda$ obtemos como no caso clássico que

$$\frac{dS}{k} = \sum_{j=1}^n F_j \delta q_j \quad , \tag{7.69}$$

onde os δq_j são as diferenciais não exatas

$$\delta q_j = dQ_j - \langle dP_j \rangle \quad , \tag{7.70}$$

com $\langle dP_j \rangle = Tr \left\{ \frac{\partial P_j}{\partial \Lambda} d\Lambda \quad \rho \right\}$. Em particular, no ensemble canônico quando se realiza uma variação infinitesimal quase-estática de volume obtemos

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{1}{T} \langle dH \rangle \quad , \tag{7.71}$$

mas $\langle dH \rangle = \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} dV \right\rangle = -pdV$, e então

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \quad , \tag{7.72}$$

de onde derivamos a primeira lei na forma tradicional

$$dU = T dS + pdV \tag{7.73}$$

e a definição de Clausius $dS = \delta q/T$, onde

$$\delta q = d \langle H \rangle - \langle dH \rangle \quad (7.74)$$

é o calor desenvolvido no processo, uma diferencial não exata cujo fator integrante é $1/T$.

Completemos estas propriedades gerais com o teorema do virial no caso quântico.

Consideremos a quantidade

$$\sum_{j=1}^N \vec{r}_j \cdot \vec{p}_j, \quad (7.75)$$

onde por simplicidade consideramos N partículas simples (sem graus de liberdade internos) e \vec{r} e \vec{p} são operadores hermitianos de coordenada e momento. Em equilíbrio

$$\frac{d}{dt} Tr \left\{ \sum_{j=1}^N \vec{r}_j \cdot \vec{p}_j \rho \right\} = 0 \quad (7.76)$$

Passando à representação de Heisenberg

$$\frac{d}{dt} Tr \left\{ \sum_{j=1}^N \vec{r}_j \cdot \vec{p}_j \rho \right\} = \frac{d}{dt} Tr \left\{ \sum_{j=1}^N \vec{r}_j(t) \cdot \vec{p}_j(t) \rho \right\}, \quad (7.77)$$

onde

$$\begin{aligned} \vec{r}_j(t) &= e^{-\frac{1}{i\hbar}tH} \vec{r}_j e^{\frac{1}{i\hbar}tH}, \\ \vec{p}_j(t) &= e^{-\frac{1}{i\hbar}tH} \vec{p}_j e^{\frac{1}{i\hbar}tH}. \end{aligned} \quad (7.78)$$

Conseqüentemente

$$\frac{d}{dt} Tr \left\{ \sum_{j=1}^N \vec{r}_j(t) \cdot \vec{p}_j(t) \rho \right\} = \sum_{j=1}^N Tr \left\{ \left[\dot{\vec{r}}_j(t) \cdot \vec{p}_j + \vec{r}_j(t) \cdot \dot{\vec{p}}_j(t) \right] \rho \right\} = 0.$$

Seja o Hamiltoniano composto de energia cinética dependendo só do momento e energia potencial dependendo só da coordenada; assim teremos

$$\begin{aligned} \dot{\vec{r}}_j(t) &= \frac{1}{i\hbar} [\vec{r}_j, H] = \frac{\vec{p}_j}{m}, \\ \dot{\vec{p}}_j(t) &= \frac{1}{i\hbar} [-i\hbar \nabla_j, H] = \nabla_j \phi(\vec{r}_j), \end{aligned} \quad (7.79)$$

com energias cinéticas $p^2/2m$ e potenciais $\phi(\vec{r}_j) = w(\vec{r}_j) + \sum_{k \neq j} v(\vec{r}_j - \vec{r}_k)$. Chamando $\vec{F}_j = \nabla_j \phi(\vec{r}_j)$ a força total sobre a j -ésima particular temos usando as Eqs. (7.76), (??), (??) e (7.77) que

$$\sum_{j=1}^N \left\langle \frac{p_j^2}{m} \right\rangle + \sum_{j=1}^N \left\langle \vec{r}_j \cdot \vec{F}_j \right\rangle = 0 \quad , \quad (7.80)$$

ou seja

$$\langle \text{energia cinética} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left\langle \vec{r}_j \cdot \vec{F}_j \right\rangle \quad , \quad (7.81)$$

a forma quântica do teorema do virial, formalmente idêntica ao caso clássico. Observamos a esta altura que, diferentemente, os teoremas de equipartição não se verificam ao nível quântico (exceto, claro, no limite clássico).

7.6.1 O teorema (Princípio) de Nernst.

Como vimos, no caso clássico há dificuldades com a determinação da entropia com base no formalismo mecânico-estatístico no limite de muito baixas temperaturas. Mostraremos agora que de fato a mudança para a descrição quântica permite “consertar” essa dificuldade, ou, em outras palavras, mostrar que obtemos corretamente o terceiro princípio da termodinâmica.

Lembremos que Nernst estabelece experimentalmente que, a medida que a temperatura de um sistema termodinâmico tende para zero, para todas as substâncias, a diferença de suas entropias junto com as derivadas desta em relação aos parâmetros termodinâmicos tendem para zero, i.e.

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} S(U, V, N) &= 0 \quad , \\ \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial S}{\partial T} &= \lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0 \quad , \end{aligned} \quad (7.82)$$

etc. A Eq. (7.82), como proposto por Planck, proporciona uma escala absoluta para a entropia.

Examinemos o caso do ensemble canônico. Da relação $F = U - TS$ podemos escrever

$$\rho = \frac{1}{Z(T, \mathbf{V}, N)} e^{-\beta H} = e^{\beta(F-H)} = e^{\beta(U-TS-H)} \quad (7.83)$$

$$F = -k_B \ln Z$$

Sejam E_0 e $|v_0\rangle$ e E_n e $|\psi_n\rangle$ os autovalores e autofunções do Hamiltoniano no estado fundamental e nos estados excitados respectivamente. Então,

$$\langle n | \rho | n \rangle = \exp \left\{ \beta (U - TS - E_n) \right\} , \quad (7.84)$$

que podemos escrever como

$$\langle n | \rho | n \rangle = \exp \left\{ -\frac{S}{k} + \beta (U - E_0) - \beta (E_n - E_0) \right\} \quad (7.85)$$

Consideremos o limite, nesta expressão, de $T \rightarrow 0$, ou $\beta \rightarrow \infty$. Como esse limite de U é E_0 , o segundo termo no expoente tem limite indeterminado, que resolvemos pela aplicação da regra de L'Hôpital:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{U - E_0}{kT} = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{k} . \quad (7.86)$$

Deste modo temos que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle n | \rho | n \rangle = \lim_{T \rightarrow 0} e^{-\frac{S}{k} + \frac{C_V}{k}} \lim_{T \rightarrow 0} e^{-\beta(E_n - E_0)} . \quad (7.87)$$

Porém no caso dos estados excitados $E_n - E_0 > 0$ e o limite para todo $|n\rangle \neq |0\rangle$ é nulo. Assim

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle n | \rho | n \rangle = 0 , \forall |n\rangle \neq |0\rangle , \quad (7.88)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle 0 | \rho | 0 \rangle = \exp \left\{ \lim_{T \rightarrow 0} \left[-\frac{S}{k} + \frac{C_V}{k} \right] \right\} . \quad (7.89)$$

Procuraremos calcular o limite indicado. Primeiro observamos que como no caso limite de temperatura nula se tem $\lim U = E_0$ e $\lim F = E_0$, então

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{k} S(T, V, N) = \lim_{T \rightarrow 0} \beta (U - F) , \quad (7.90)$$

é indeterminado. Aplicando novamente a regra de L'Hospital

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, N) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial U / \partial T - \partial F / \partial T}{1} . \quad (7.91)$$

Mas $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$ e $-\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = S(T, V, N)$, e assim temos

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, N) = \lim_{T \rightarrow 0} [C_V + S(T, V, N)] , \quad (7.92)$$

o que implica que

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T, V, N) = 0 \quad (7.93)$$

assim satisfazendo-se a Eq.(7.82), e levando-o em conta na Eq. (7.89) obtemos que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle 0 | \rho | 0 \rangle = \exp \left\{ \lim_{T \rightarrow 0} \frac{S}{k} \right\} \quad (7.94)$$

Lembremos que sempre deve satisfazer-se a condição de normalização do operador estatístico o que nos diz que

$$\lim_{T \rightarrow 0} Tr \{ \rho \} = \lim_{T \rightarrow 0} \sum_n \langle n | \rho | n \rangle = \lim_{T \rightarrow 0} g_0 \langle 0 | \rho | 0 \rangle = g_0 e^{-\lim_{T \rightarrow 0} S/k} = 1 \quad (7.95)$$

onde g_0 é o fator de degenerescência do estado fundamental. Então

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, N) = k \ln g_0 \quad (7.96)$$

o que mostra que de fato no limite de temperatura nula a entropia é uma constante (puramente mecânica) muito pequena, e no caso particular de termos um estado fundamental não degenerado, i.e. $g_0 = 1$,

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, N) = 0 \quad (7.97)$$

Mais geralmente, lembrando que a entropia é uma quantidade extensiva, vemos que no limite termodinâmico a entropia por partícula vai para zero, i.e.

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{T \rightarrow 0} \frac{S}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k \ln g_0}{N} = 0 \quad (7.98)$$

É interessante observar que a expressão de S na Eq.(7.96) coincide com aquela do ensemble microcanônico, já que de $S = k \ln \Omega$, levando em conta que Ω é o número de estados mecânicos compatíveis com as condições impostas, no limite de temperatura nula só contribui o estado fundamental e recuperamos a Eq.(7.96).

Para finalizar esta seção enfatizamos que o terceiro princípio da Termodinâmica se justifica só numa mecânica estatística quântica e, como acabamos de ver, remove-se a dificuldade da presença de uma singularidade na entropia quando $T \rightarrow 0$ no tratamento clássico. Isto nos leva a perguntar-nos sob quais condições o tratamento clássico é aceitável; mas antes deste tópico consideremos a questão da chamada:

7.6.2 Hipótese das Fases Aleatórias

Até aqui temos considerado a situação na representação de energia em que o operador estatístico é diagonal. Vejamos outra situação, digamos quando o conhecimento do sistema consiste nas medidas simultâneas de um conjunto de grandezas Λ_j , $j =$

1, 2, ..., r , que comutam entre si mas não com o Hamiltoniano, e que assumem valores nos intervalos $(\alpha_j, \alpha_j + d\alpha_j)$. A expressão

$$\Lambda_j \left| \underset{\sim}{\nu} \right\rangle = \Lambda_{j\nu} \left| \underset{\sim}{\nu} \right\rangle \quad (7.99)$$

indica os autovalores e autofunções ($\underset{\sim}{\nu}$ como sempre é o conjunto de números quânticos que caracterizam os autoestados do sistema). Qualquer estado do sistema virá a ser dado por

$$|\psi\rangle = \sum_{\underset{\sim}{\nu}} a_{\underset{\sim}{\nu}} \left| \underset{\sim}{\nu} \right\rangle, \quad (7.100)$$

onde $a_{\underset{\sim}{\nu}} = |a_{\underset{\sim}{\nu}}| e^{i\theta_{\underset{\sim}{\nu}}}$ é um número complexo.

Construamos em continuação o ensemble que corresponde, como dito, aos estados do sistema com autovalores nos intervalos

$$\alpha_j \leq \Lambda_{j\nu} \leq \alpha_j + d\alpha_j, \quad (7.101)$$

e chamemos de $\mathcal{M}_{\underset{\sim}{\nu}}$ ao correspondente conjunto de estados vizinhos. Podemos construir o operador estatístico puro de cada réplica no ensemble, i.e.

$$\left\langle \underset{\sim}{\nu} \left| \mathcal{P} \right| \underset{\sim}{\nu'} \right\rangle = \begin{cases} a_{\underset{\sim}{\nu}} a_{\underset{\sim}{\nu'}}^* & \forall \underset{\sim}{\nu}, \underset{\sim}{\nu'} \in \mathcal{M}_{\underset{\sim}{\nu}} \\ 0 & \forall \underset{\sim}{\nu}, \underset{\sim}{\nu'} \notin \mathcal{M}_{\underset{\sim}{\nu}} \end{cases} \quad (7.102)$$

onde $a_{\underset{\sim}{\nu}} a_{\underset{\sim}{\nu'}}^* = |a_{\underset{\sim}{\nu}}| |a_{\underset{\sim}{\nu'}}| e^{i\theta_{\underset{\sim}{\nu}\nu'}}$, com $\theta_{\underset{\sim}{\nu}\nu'} = \theta_{\underset{\sim}{\nu}} - \theta_{\underset{\sim}{\nu'}}$ ou seja a diferença de fase dos dois estados envolvidos. A média de um observável A sobre o ensemble será dada por

$$\langle A \rangle = Tr \{ A \rho \} = \sum_k p_k \sum_{\underset{\sim}{\nu}\nu'} |a_{\underset{\sim}{\nu}}^{(k)}| |a_{\underset{\sim}{\nu'}}^{(k)}| e^{i\theta_{\underset{\sim}{\nu}\nu'}^{(k)}} \left\langle \underset{\sim}{\nu} \left| A \right| \underset{\sim}{\nu'} \right\rangle, \quad (7.103)$$

aparecendo as fases θ sobre as quais não temos nenhuma informação. Conseqüentemente para obter ρ neste sistema fechado para as grandezas Λ_j , introduzimos dois

postulados básicos: (1) fases aleatórias e (2) iguais probabilidades a priori. Com isso temos um operador estatístico (em representação matricial)

$$\left\langle \begin{matrix} \nu \\ \sim \end{matrix} \middle| \rho \middle| \begin{matrix} \nu \\ \sim \end{matrix} \right\rangle = \begin{cases} W^{-1}(\alpha_1, \dots, \alpha_r) & \forall \quad \nu \in \mathcal{M}_{\sim} \\ 0 & \forall \quad \nu \notin \mathcal{M}_{\sim} \end{cases} \quad (7.104)$$

onde W é uma constante pelo postulado (2) acima, e os elementos não diagonais são nulos pelo postulado (1) acima, já que

$$\int_0^{2\pi} d\theta e^{i\theta} = 0 \quad (7.105)$$

Como o operador estatístico deve estar normalizado obtemos que

$$W(\alpha_1, \dots, \alpha_r) = \sum_{\nu \in \mathcal{M}_{\sim}} 1, \quad (7.106)$$

ou seja que W é o número de autoestados contidos em \mathcal{M}_{\sim} .

Em continuação acrescentamos mais uma seção onde, após revisão comentada resumimos os resultados do teorema do limite clássico indicado e discutindo as condições do limite chamado de não degenerescência (clássico) a partir da situação de degenerescência (quântico)

7.7 Revisão Comentada e o Limite Clássico

A diferença entre as definições clássica e quântica dos estados de sistemas dinâmicos aparece claramente quando consideramos variáveis dinâmicas diversas, e.g. energia, momento linear, momento angular, etc, e respostas a perturbações descritas por uma energia potencial de interação.

Clássicamente variáveis dinâmicas são funções de estado do sistema dinâmico, i.e. então completamente definidas para um dado estado completamente caracterizado por um ponto do espaço de fases do sistema dinâmico, $\Gamma(t)$.

Em Mecânica Quântica o estado está caracterizado por uma função de onda, e as variáveis dinâmicas são expressas como operadores hermitianos atuando sobre o espaço de Hilbert das possíveis funções de onda, $\psi(t)$. Ainda um estado específico do sistema sendo considerado, i.e. o conhecimento preciso da função de onda não define todos os valores que viriam ou serem obtidos por medidas de cada observável. Somente quando ψ é autofunção do operador associado ao correspondente observável, digamos A , i.e. $A\psi = a\psi$, onde a é um número real, é que podemos afirmar que a medida de A nos dará um valor único, a , quando o sistema está no estado ψ . Como já notamos, em Mecânica Quântica podemos fazer predições em relação aos valores que tomam as variáveis dinâmicas do sistema no sentido de termos uma média sobre o ensemble puro do sistema, i.e.

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \langle \psi | A | \psi \rangle = \text{Tr} \{ A \mathcal{P}_\psi \} = \\ &= \int \prod_{i=1}^{\nu N} dq_i A(q_1, \dots, q_{\nu N}; p_1, \dots, p_{\nu N}) \psi(q_1, \dots, q_{\nu N}) \psi^*(q'_1, \dots, q'_{\nu N}; t) \Big|_{q=q'} \end{aligned}$$

onde $\mathcal{P}_\psi = |\psi\rangle \langle \psi|$ é o operador estatístico do ensemble puro, ou matriz densidade do sistema.

O ensemble estatístico misto, ou ensemble de Gibbs, é a média sobre todas as possíveis réplicas independentes correspondendo a todos os estados do sistema (ensembles puros) consistentes com as condições de vínculo macroscópicas impostas sobre

o sistema. Assim, o operador estatístico de Gibbs associado é definido por,

$$\rho(t) = \sum_j w_j \mathcal{P}_{v_j}$$

onde $\sum_j w_j = 1$, com os w_j representando as correspondentes probabilidades de achar, no instante t , ao sistema no estado puro $\mathcal{P}_{v_j} = |v_j\rangle\langle v_j|$, e

$$\begin{aligned} \langle A|t\rangle &= Tr \{A\rho(t)\} = \sum_j w_j Tr \{A\mathcal{P}_{v_j}\} = \\ &= \sum_j w_j \langle v_j|A|v_j\rangle \quad , \end{aligned}$$

com, evidentemente, $Tr \{\rho(t)\} = \sum w_j = 1$

Escolhida uma base¹ no espaço dos estados do sistema, como pode ser a que diagonaliza o Hamiltoniano H (e um conjunto de observáveis simultâneos) teremos, chamando de \tilde{n} ao conjunto de números quânticos que caracterizam os autoestados do sistema,

$$\mathcal{P}_{v_j} = \sum_{\tilde{n}, \tilde{n}'} a_{\tilde{n}}^{(j)}(t) a_{\tilde{n}'}^{(j)*}(t) |\varphi_{\tilde{n}}\rangle\langle\varphi_{\tilde{n}'}|$$

e

$$\rho(t) = \sum_{\tilde{n}, \tilde{n}'} \langle \tilde{n} | \rho(t) | \tilde{n}' \rangle |\varphi_{\tilde{n}}\rangle\langle\varphi_{\tilde{n}'}|$$

com, na base escolhida, os elementos de matriz de ρ dados por

$$\langle \tilde{n} | \rho(t) | \tilde{n}' \rangle = \sum_j w_j a_{\tilde{n}}^{(j)}(t) a_{\tilde{n}'}^{(j)*}(t) \quad ,$$

e introduzindo o postulado de fases aleatórias ρ é diagonal, i.e.

$$\rho(t) = \sum_{\tilde{n}} p_{\tilde{n}}(t) \mathcal{P}_{v_{\tilde{n}}}$$

¹ Ortonormal

com $\rho_n(t) = \langle \tilde{n} | \rho(t) | \tilde{n} \rangle$, e assim

$$\langle A | t \rangle = Tr \{ A \rho(t) \} = \sum_{\tilde{n}} \langle \tilde{n} | \rho | \tilde{n} \rangle \langle \tilde{n} | A | \tilde{n} \rangle .$$

Como mostramos ρ satisfaz a equação de Liouville-Dirac

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} + i\mathcal{L}\rho(t) = 0, \quad \text{com } i\mathcal{L}\rho = \frac{1}{i\hbar} [\rho, H]$$

e no caso de equilíbrio $[\rho, H] = 0$.

A mais, em Mecânica Quântica não todas as autofunções do hamiltoniano são autoestados “possíveis” do sistema dinâmico. No caso de partículas idênticas temos uma restrição que limita as funções de estado no sentido de que devem possuir uma simetria dada:

Para o caso de partículas com spin definido a função será

- i) Simetria se os autovalores do momento angular intrínseco são zero ou inteiros,
- ii) Antisimétrica se os autovalores do momento angular intrínseco são semi-inteiros.

Temos visto como obter os diferentes operadores estatísticos de Gibbs a partir da construção do ensemble microcanônico, quando usamos o princípio de iguais probabilidades a priori. Podemos escrever ele numa forma geral lembrando que, se o sistema está em contato com reservatórios com os quais pode intercambiar as grandezas P_j , $j = 1, 2, \dots, n$ (e.g. energia, momento linear, momento angular, número de partículas, volume, etc) termos que

$$\rho = Z^{-1}(F_1, \dots, F_n; \alpha_1, \dots, \alpha_n) \exp \left\{ - \sum_{j=1}^n F_j P_j \right\}$$

onde

$$Z(F_1, \dots; \alpha_1, \dots) = Tr \left\{ \exp \left[- \sum_{j=1}^n F_j P_j \right] \right\} ,$$

assegura a normalização de ρ , e os parâmetros F_1, F_2, \dots, F_n são definidos por

$$Q_j = Tr \{ P_j \rho \} \quad ,$$

onde Q_j é o valor médio da grandeza P_j no estado macroscópico caracterizado pelos valores $F_1, \dots; \alpha_1, \dots$, com os F_j sendo os valores de equilíbrio com os reservatórios.

O ensemble canônico corresponde a $P_1 = H, F_1 = \beta = 1/kT, \alpha_1 = V, \alpha_l = N_l$ ($l = 2, 3, \dots$, r.i.e. r espécies químicas diferentes);

O grande canônico a $P_1 = H, P_2 = N, F_1 = \beta = 1/kT, F_l = -\beta\mu_l = -\mu_l/kT, l = 1, 2, 3, \dots, r-1, \alpha_1 = V$, etc

A identificação dos parâmetros F_j como variáveis termodinâmicas intensivas, e de Z ligado com um potencial termodinâmico segue-se, como vimos, do estudo de processos termodinâmicos adiabáticos e a comparação de coeficientes diferenciais.

Em geral, chamado,

$$\ln Z (F_1, \dots; \alpha_1, \dots) = \phi (F_1, \dots; \alpha_1, \dots)$$

se tem que

$$Q_j = -\frac{\partial \phi}{\partial F_j} \quad (= \partial \ln Z / \partial F_j)$$

e

$$F_j = \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial Q_j}$$

onde $\mathcal{I} = -Tr \{ \rho \ln \rho \} = \phi + \sum_{j=1}^n F_j Q_j$.

Em todos os ensembles $k\mathcal{I}$ é a entropia S do sistema expressa nas variáveis $Q_1, Q_2, \dots, Q_n; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$, e ϕ é menos um potencial termodinâmico (função de $F_1, F_2, \dots, F_n; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$) dividido por kT . Assim

- i) Canônico, $F(T, V, N_1, \dots) = -kT \ln Z(T, V, N_1, \dots) \equiv -kT \phi(T, V, N_1, \dots)$,
 ii) Grand-canônico, $\mathcal{J}(T, V, \mu_1, \dots) = -kT \ln Z(T, V, \mu_1, \dots) \equiv -kT \phi(T, V, \mu_1, \dots)$,
 iii) Petit-canônico, $G(T, p, N_1, \dots) = -kT \ln Z(T, p, N_1, \dots) \equiv -kT \phi(T, p, N_1, \dots)$
 etc.

A mais se tem que ,

$$\begin{aligned} \langle P_j^2 \rangle - \langle P_j \rangle^2 &= \langle (P_j - \langle P_j \rangle)(P_j - \langle P_j \rangle) \rangle = \\ &= \frac{\partial^2}{\partial F_j^2} \ln Z(F_1, \dots; \alpha_1, \dots) = -\frac{\partial Q_j}{\partial F_j} \end{aligned}$$

e,

$$\begin{aligned} C_{jl} &= \langle (P_j - \langle P_j \rangle)(P_l - \langle P_l \rangle) \rangle = \frac{\partial^2}{\partial F_j \partial F_l} \ln Z(F_1, \dots; \alpha_1, \dots) = \\ &= -\frac{\partial Q_j}{\partial F_l} = -\frac{\partial Q_l}{\partial F_j} = C_{lj} \quad . \end{aligned}$$

Na fase na qual o hamiltoniano é diagonal, no caso canônico teremos

$$Z(T, V, N_1, \dots) = \sum_n e^{-E_n/kT}$$

onde E_n são os autovalores da energia. Exceto casos simples tal cálculo é muito dificultoso por duas razões: a primeira é a própria determinação dos autovalores E_n em sistemas de muitas partículas com interação (o problema de N corpos), e a segunda é a realização da soma: conseqüentemente se faz necessário desenvolver métodos que facilitem o cálculo, ou pelo menos, como é usualmente o caso, que permitam introduzir aproximações satisfatórias. Isto se refere não somente ao cálculo de propriedades termodinâmicas, mas também à determinação de respostas (processos cinéticos) a perturbações mecânicas; nos ocuparemos do assunto futuramente.

Finalmente lembremos que foi demonstrado o princípio de Nernst ou terceira lei que estabelece que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left\{ \begin{array}{c} S \\ C_V \end{array} \right\} = 0$$

Isto é indicação de que a Mecânica Estatística clássica falha a temperaturas perto do zero absoluto; em particular já vimos na primeira parte que outras indicações são dadas pelo cálculo das propriedades termodinâmicas de gases de osciladores harmônicos e de rotadores rígidos, quando $T \lesssim \theta$, onde a temperatura θ era definida por $k\theta = \hbar\omega$ e $k\theta = \hbar^2/2I$ respectivamente.

Deixando a demonstração detalhada para um Apêndice, anteciparemos o resultado que permite prever o domínio de valores de temperatura que justificam o uso do cálculo clássico, ou, em outras palavras, os critérios que proporcionem as condições que validem o uso do tratamento mecânico-estatístico clássico. Para tal fim consideraremos o cálculo da função de partição no caso do ensemble canônico

$$Z(T, V, N) = \text{Tr} \{ e^{-\beta\mathcal{H}} \} = \sum_{\tilde{n}} \langle \tilde{n} | e^{-\beta\mathcal{H}} | \tilde{n} \rangle \quad (7.107)$$

onde os $|\tilde{n}\rangle$ formam um conjunto completo de autofunções com a simetria requerida por cada caso, e seja o Hamiltoniano do sistema dado por

$$\mathcal{H} = - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \equiv \tau + v, \quad ,$$

para um sistema de N partículas indistinguíveis.

Como mostra-se no Apêndice ao final deste capítulo,

$$Z(T, V, N) = Z_{\text{clássico}}(T, V, N) + R \quad (7.108)$$

onde R contém efeitos puramente quânticos que são de dois tipos:

- 1) Modificações do valor clássico devidas às presenças do potencial de interação entre as partículas, e independentes da simetria da função de onda.
- 2) Modificações devidas à simetria da função de onda e que não se anulam ainda na ausência de interação.

Temos respectivamente,

$$\frac{R_1}{Z_{\text{Clássico}}} = \frac{1}{\int \pi d^3 r_j e^{-\beta v}} \int \prod_{j=1}^N d^3 r_j e^{-\beta v(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} \times \left\{ -\frac{\hbar^2 \beta^2}{12m} \sum_j (\nabla_j^2 v - \right.$$

$$\left. -\frac{1}{2} \beta |\nabla_j v|^2 \pm \sum_{j \neq k} e^{-|r_{jk}|^2/2\Lambda_T^2} \frac{1}{2} \beta \vec{r}_{jk} \cdot \nabla_j v + \dots \right\} \quad (7.109)$$

e

$$\frac{R_2}{Z_{\text{Clássico}}} = \frac{(\pm 1)}{\int \pi d^3 r_j e^{-\beta v}} \int \prod_{j=1}^N d^3 r_j e^{-\beta v(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} \sum_{j \neq k} e^{-|r_{jk}|^2/2\Lambda_T^2} \quad (7.110)$$

onde a sinal positiva corresponde ao caso de bósons e a sinal negativa ao caso de férmions, e

$$\Lambda_T^2 = \frac{\hbar^2}{mkT} \quad , \quad (7.111)$$

introduz Λ_T o chamado comprimento de onda térmico.

Evidentemente, $v = 0$ implica $R_1 = 0$, porém

$$R_2(v = 0) = \Lambda_T^{-3N} \frac{(\pm 1)}{N!} \int \prod_{j=1}^N d^3 r_j \sum_{j \neq k} e^{-|r_{jk}|^2/2\Lambda_T^2} \quad (7.112)$$

que é diferente de zero. Lembramos que $Z_{\text{clássico}} = V^N / \Lambda_T^{-3N} N!$.

Quais as condições para desprezar R_1 e R_2 ? No caso de R_1 é que

$$\left| \frac{\hbar^2}{m} \beta^2 \nabla^2 v \right| \ll 1 \quad \text{ou} \quad |\nabla^2 v| \ll \frac{kT}{\Lambda_T^2} \quad (7.113)$$

e

$$\frac{\hbar^2}{m} \int^3 |\nabla v|^2 \ll 1 \quad , \text{ ou } \quad |\nabla v|^2 \ll \left(\frac{kT}{\Lambda_T} \right)^2 \quad , \quad (7.114)$$

(onde $v = v(\vec{r})$ onde \vec{r} é a posição relativa de duas partículas).

Analisando Fourier $v(\vec{r})$,

$$v(\vec{r}) = \int d^3q \, v(\vec{q}) \, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (7.115)$$

temos

$$|\nabla^2 v| = \int d^3q \, q^2 |v(\vec{q})| \quad , \quad (7.116)$$

e

$$|\nabla v|^2 = \int d^3q \, q^2 |v(\vec{q})|^2 \quad . \quad (7.117)$$

Assim as desigualdades acima verificam-se se o potencial varia no espaço ao longo de distâncias grandes comparadas com o comprimento de onda térmico Λ_T . Em outras palavras se na análise Fourier do potencial inter-partículas predominam as amplitudes com $q\Lambda_T \ll 1$.

Quanto ao termo independente do potencial, ele será desprezível se o expoente é grande, ou seja se o valor quadrático médio da distância entre partículas é muito maior que o comprimento de onda térmico, i.e.

$$\overline{|\vec{r}_{jk}|^2} \gg \Lambda_T^2 \quad (7.118)$$

Aproximando este valor pelo quadrado da distância média entre partículas $(V/N)^{1/3} = n^{-1/3}$ obtemos alternativamente que

$$n\Lambda_T^3 \ll 1 \quad . \quad (7.119)$$

Isto é verificado a muito altas temperaturas ou muito baixas densidades, quando então as funções de partição clássica e quântica diferem pouco.

Observemos que neste último caso (com $v = 0$) a função de partição pode aproximar-se por

$$Z \simeq Z_{clássica} [1 \pm f_1] \equiv Z_{cin.} \cdot Z_{pe} \quad (7.120)$$

onde

$$f_1 = \frac{1}{V^N} \int \prod_{j=1}^N d^3 r_j \sum_{j \neq k} e^{-|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^2 / 2\Lambda_T^2} \quad (7.121)$$

$$Z_{clássica} = Z_{cinética} = \frac{V^N}{\Lambda_T^{3N} N!} \quad (7.122)$$

$$Z_{pe} = 1 \pm f_1 \equiv \frac{1}{V^N} \int \prod d^3 r_j e^{-\partial v_{st}^{(\pm)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} \quad (7.123)$$

com

$$v_{st}^{(\pm)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = -kT \sum_{i \neq j} \ln \left[1 \pm e^{-|\vec{r}_{ij}|^2 / 2\Lambda_T^2} \right] \quad (7.124)$$

que define uma pseudo-energia potencial a que estaria submetido o sistema clássico por efeitos de correções quânticas. Este potencial estatístico é positivo (repulsivo) no caso de fermions e negativo (atractivo) no caso de bosons; vide Figura 7.2. Tipicamente, com $v_{st}^{(\pm)}(\vec{r}_{ij}) = -kT \sum_{i \neq j} \ln \left[1 \pm e^{-|\vec{r}_{ij}|^2 / 2\Lambda_T^2} \right]$,

Valores típicos de Λ_T (em cm)

	10 000 k	300 k	1k
Elétron	$\sim 3 \times 10^{-8}$	$\sim 1.0 \times 10^{-6}$	$\sim 3 \times 10^{-4}$
H		$\sim 1.6 \times 10^{-17}$	$\sim 4.8 \times 10^{-15}$
He		$\sim 8.0 \times 10^{-18}$	$\sim 2.4 \times 10^{-15}$
Ar		$\sim 8.9 \times 10^{-19}$	$\sim 2.7 \times 10^{-16}$
massa de 1 kg	$\sim 8.1 \times 10^{-46}$	$\sim 2.7 \times 10^{-44}$	$\sim 8.0 \times 10^{-42}$

($\hbar^2/k = 8.05 \times 10^{-39}$ erg sec^{2/0}k)

Table 7.1: Valores típicos de Λ_T (em cm)

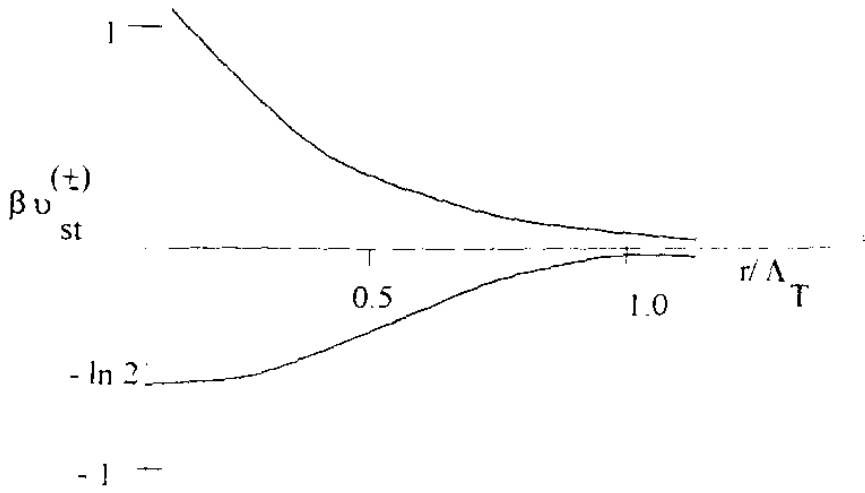


Figura 7.2:

Matriz densidade de uma partícula numa caixa

A Hamiltoniana em coordenadas cartesianas é

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right), \quad (7.125)$$

cujas autofunções são $\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, com autovalores

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (7.126)$$

Impondo condições periódicas de contorno

$$k_\alpha = \frac{2\pi}{L_\alpha}n_\alpha, \quad n_\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (7.127)$$

onde L_x, L_y, L_z são as dimensões da caixa paralelepípedo.

Calculemos a matriz de densidade canônica

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{Z} \sum_{\vec{k}} e^{-\beta\mathcal{H}} \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) \varphi_{\vec{k}}^*(\vec{r}') = \frac{1}{Z} \sum_{\vec{k}} e^{-\beta\varepsilon_{\vec{k}}} \frac{1}{V} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}. \quad (7.128)$$

Transformando a soma em integral

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) &= \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} f\left(\frac{2\pi}{L_x}n_x, \frac{2\pi}{L_y}n_y, \frac{2\pi}{L_z}n_z\right) = \\ &\cong \int dx \int dy \int dz f\left(\frac{2\pi}{L_x}x, \dots\right) = \\ &= \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} \int dk_x dk_y dk_z f(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k f(\vec{k}), \end{aligned} \quad (7.129)$$

com $k_\alpha = \frac{2\pi}{L_\alpha}x$. etc. Usando este resultado em (7.128) obtemos

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{1}{Z} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{V} = \\ &= \frac{1}{Z} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left[\vec{k} - i(\vec{r} - \vec{r}') \frac{m}{\hbar^2 \beta} \right]^2} e^{-\frac{m}{2\hbar^2 \beta} (\vec{r} - \vec{r}')^2} = \\ &= \frac{1}{Z} \frac{1}{(2\pi)^3} e^{-\frac{mkT}{2\hbar^2} (\vec{r} - \vec{r}')^2} \int d^3\mathcal{K} e^{-\beta \hbar^2 \mathcal{K} / 2m} \end{aligned} \quad (7.130)$$

como $\mathcal{K} = \vec{k} - i(\vec{r} - \vec{r}') \frac{m\mathcal{K}T}{\hbar^2}$.

Porém

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk_x dk_y dk_z e^{-ak_x^2} e^{-ak_y^2} e^{-ak_z^2} = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^{3/2}, \quad (7.131)$$

com $a = \beta \hbar^2 / 2m$.

Finalmente

$$\langle \vec{r}' | \rho | \vec{r} \rangle = \frac{1}{Z} \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2\Lambda_T^2} (\vec{r} - \vec{r}')^2}, \quad (7.132)$$

onde

$$\Lambda_T^2 = \frac{\hbar^2}{mkT} \quad (\text{gr erg erg}^{-2} \text{sec}^{-2} = \text{cm}^2)$$

é o chamado comprimento de onda térmico.

Por outro lado

$$Z = \text{Tr} \{ e^{-\beta \mathcal{H}} \} = Z \int d^3r \rho(\vec{r}, \vec{r}') = V \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (7.133)$$

e então

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{V} e^{-\frac{1}{2\Lambda_T^2}(\vec{r}-\vec{r}')^2} . \quad (7.134)$$

Passando a um sistema de coordenadas de centro de massa e coordenada relativa

$$\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r} + \vec{r}') \quad , \quad \vec{\xi} = \vec{r} - \vec{r}' \quad , \quad (7.135)$$

temos

$$\rho(\vec{R}, \vec{\xi}) = \frac{1}{V} e^{-\frac{\xi^2}{2\Lambda_T^2}} . \quad (7.136)$$

o termo diagonal $\vec{r} = \vec{r}'$ é

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \rho(\vec{r}, 0) = \frac{1}{V} , \quad (7.137)$$

que é a densidade constante das partículas livres.

Na coordenada relativa temos um pacote de onda de largura Λ_T ,que no limite de T grande ($\beta \rightarrow 0$) tende a uma função delta ($\Lambda_T \rightarrow 0$) correspondendo à partícula pontual da mecânica clássica.

A energia média é (para a partícula individual)

$$\langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} kT , \quad (7.138)$$

que podemos obter pelo cálculo

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H} \rangle &= \int d^3\xi \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\xi^2 \right) \rho(R, \xi) = \\ &= \frac{1}{V} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \int d^3\xi \nabla_\xi^2 e^{-\xi^2/2\Lambda^2} = \\ &= \frac{1}{V} \left(+\frac{\hbar^2}{2m} \right) \int d^3\xi \left[\frac{3}{\Lambda^2} - \frac{\xi^2}{\Lambda^4} \right] e^{-\xi^2/2\Lambda^2} = \frac{3}{2} kT , \end{aligned} \quad (7.139)$$

Obs: Transformando Fourier a variável ξ , com $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, temos

$$\begin{aligned} \rho(\vec{R}, \vec{p}) &= \frac{1}{V} \int \frac{d^3\xi}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\xi}} e^{-\xi^2/2\Lambda_T^2} = \\ &= \frac{1}{V} (m/2\pi kT)^{3/2} e^{-p^2/2mkT}, \end{aligned} \quad (7.140)$$

que é a distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Podemos mostrar que na representação de coordenadas

$$\langle q | e^{-\beta\mathcal{H}} | q' \rangle \equiv e^{-\beta\mathcal{H}(q, -i\hbar\frac{\partial}{\partial q})} \delta(q - q') \quad . \quad (7.141)$$

De fato, consideremos a solução da equação de Schrodinger

$$\mathcal{H}\left(q, -i\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right) \varphi_{\tilde{n}}(q) = E_{\tilde{n}} \varphi_{\tilde{n}}(q) \quad . \quad (7.142)$$

e então o elemento de matriz $\langle q | e^{-\beta\mathcal{H}} | q' \rangle$ pode ser escrito

$$\begin{aligned} &\sum_{\tilde{n}, \tilde{n}'} \langle q | \tilde{n} \rangle \langle \tilde{n} | e^{-\beta\mathcal{H}} | \tilde{n}' \rangle \langle \tilde{n}' | q' \rangle = \\ &= \sum_{\tilde{n}} \langle q | \tilde{n} \rangle e^{-\beta E_{\tilde{n}}} \langle \tilde{n} | q' \rangle = \sum_{\tilde{n}} e^{-\beta E_{\tilde{n}}} \langle q | \tilde{n} \rangle \langle \tilde{n} | q' \rangle = \\ &= \exp\left\{-\beta\mathcal{H}\left(q, -i\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\right\} \sum_{\tilde{n}} \langle q | \tilde{n} \rangle \langle \tilde{n} | q' \rangle = \\ &= \exp\left\{-\beta\mathcal{H}\left(q, -i\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\right\} \delta(q - q') \quad , \end{aligned} \quad (7.143)$$

onde usamos a completicidade da base formada com os autoestados do Hamiltoniano.

Aplicamos ao caso da partícula livre:

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}') = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} \quad , \quad (7.144)$$

e então

$$\langle \vec{r} | e^{\beta\hbar^2\nabla^2/2m} | \vec{r}' \rangle = e^{\beta\hbar^2\nabla^2/2m} \delta(\vec{r} - \vec{r}') =$$

$$\begin{aligned}
&= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{\beta\hbar^2\kappa^2/2m} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} = \\
&= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{-\beta\hbar^2k^2/2m} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} = \\
&= \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{mkT}{2\hbar^2}(\vec{r}-\vec{r}')^2\right] , \tag{7.145}
\end{aligned}$$

que coincide com o resultado obtido por cálculo direto nos exemplos.

Observemos que o resultado obtido é independente da fase escolhida, sendo somente necessário provar a completicidade, i.e. que dado $\{\phi_n(q)\}$ verifica-se

$$\sum_n \phi_n(q) \phi_n^*(q') = \delta(q - q') . \tag{7.146}$$

Por outro lado, no caso do oscilador linear

$$\frac{1}{2^n n!} \sum_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi) e^{-\xi'^2/2} H_n(\xi') = \delta(\xi - \xi') , \tag{7.147}$$

onde $\xi = x/\Lambda$ e $\Lambda^2 = \hbar/m\omega$.

Então

$$\begin{aligned}
e^{-\beta\mathcal{H}}\delta(\xi - \xi') &= \sum_n e^{-(n+\frac{1}{2})\beta\hbar\omega} \varphi_n(\xi) \varphi_n^*(\xi') = \\
&= e^{-\frac{1}{2}(\xi^2 + \xi'^2)} \sum_n \frac{e^{-(n+\frac{1}{2})\beta\hbar\omega}}{2^n n!} H_n(\xi) H_n(\xi') , \tag{7.148}
\end{aligned}$$

e recuperamos o resultado calculado nos exercícios, i.e.

$$\begin{aligned}
\frac{1}{Z} \langle \xi | e^{-\beta\mathcal{H}} | \xi' \rangle &= \frac{1}{Z} [2\pi Sh(\beta\hbar\omega)]^{-1/2} \times \\
&\exp\left\{-\frac{1}{4}(\xi + \xi')^2 Th\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) + \frac{1}{4}(\xi - \xi')^2 Cth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)\right\} \tag{7.149}
\end{aligned}$$

como

$$Z = \frac{1}{2} \left[Sh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \right]^{-1} . \tag{7.150}$$

Exemplo: Oscilador harmônico na representação de momento.

A distribuição de momentos de uma partícula, cujas autofunções na representação de coordenada são $\varphi_n(\vec{r})$ estão dadas pela transformada Fourier

$$a_n(\vec{p}) = \mathcal{P} \varphi_n(\vec{r}) = \int \frac{d^3r}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} \varphi_n(\vec{r}) \quad (7.151)$$

A equivalência das representações se dá pela transformação

$$\begin{aligned} \vec{r} &\rightarrow \vec{r} & \mathcal{P} \vec{r} \mathcal{P}^{-1} &= -i\hbar \nabla_{\vec{p}} \\ \vec{p} &\rightarrow \vec{p} & \mathcal{P} \vec{p} \mathcal{P}^{-1} &= -i\hbar \nabla \end{aligned} \quad (7.152)$$

Vejamos como se transforma a hamiltoniana no caso do oscilador harmônico. Definimos $\xi = x/\Lambda = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$; $\pi = \frac{\Lambda}{\hbar} p$; $\Lambda^2 = \hbar/m\omega$. Então

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m} p^2 &= \frac{\hbar^2}{2m\Lambda^2} \pi^2 = \frac{1}{2} \hbar\omega \pi^2 \quad , \\ \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 &= \frac{1}{2} m\omega^2 \Lambda^2 \xi^2 = \frac{1}{2} \hbar\omega \xi^2 \quad , \\ \mathcal{H}(x, p) &= \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 = \frac{1}{2} \hbar\omega \left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right] \quad . \end{aligned} \quad (7.153)$$

A equação de Schrödinger é

$$\frac{1}{2} \left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right] \varphi(\xi) = \varepsilon \varphi(\xi) \quad , \text{ com } \varepsilon = E/\hbar\omega \quad (7.154)$$

Agora

$$\varphi(\xi) = \int \frac{d\pi}{\sqrt{2\pi}} e^{i\xi\pi} a(\pi) \quad , \quad (7.155)$$

e substituindo acima

$$\int \frac{d\pi}{\sqrt{2\pi}} e^{i\xi\pi} \frac{1}{2} \left[\pi^2 - \frac{d^2}{d\pi^2} \right] a(\pi) = \varepsilon \int \frac{d\xi}{\sqrt{2\pi}} e^{i\xi\pi} a(\pi) \quad , \quad (7.156)$$

ou seja

$$\frac{1}{2} \left[-\frac{d^2}{d\pi^2} + \pi^2 \right] a(\pi) = \varepsilon a(\pi) \quad , \quad (7.157)$$

que tem a mesma forma que a equação na forma representação de coordenadas. Os autovalores são evidentemente $n + \frac{1}{2}$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$), e as autofunções devem ser

$$a(\pi) = \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} e^{-\pi^2/2} H_n(\pi) \quad , \quad (7.158)$$

lembrando que $\pi = (\Lambda/\hbar)p$ e $\Lambda^2 = \hbar^2/m\omega$ (Λ é o comprimento de onda de de Broglie de uma partícula de energia $\hbar\omega$). O desenho, para ilustração, do módulo quadrado de a_2 é mostrado na Figura: 7.3.

Na representação de momento as matrizes densidade dos estados puros são

$$\langle \pi | \mathcal{P}_n | \pi' \rangle = a_n(\pi) a_n^*(\pi') \quad (7.159)$$

e a probabilidade de achar o oscilador no estado $|n\rangle$ com momento no intervalo $(p, p + dp)$ é

$$\langle \pi | \mathcal{P}_n | \pi' \rangle = |a_n(\pi)|^2 = \langle \xi | \mathcal{P}_n | \xi \rangle_{\xi=\pi} \quad (7.160)$$

Para ilustração mostramos na Figura: 7.3 o módulo de a_2 , e onde p_M é o máximo momento no movimento clássico $p_M^{(n)} = \sqrt{2mE_n}$.

A medida que o número quântico n aumenta, o número de nodos n aumenta em quanto diminuem as amplitudes dos picos intermediários e aumenta a amplitude dos picos extremos.

Lembremos que a curva é similar no caso da probabilidade de achar a coordenada no intervalo $(x, x + dx)$, e o máximo valor clássico da amplitude é $x_M = \sqrt{2E_n/m\omega^2}$ ($x_M/\Lambda = \varepsilon_n$)

Para n grande então a probabilidade tende a um valor grande para $x = x_M$ e $p = p_M$. No primeiro caso devemos interpretar como que o oscilador permanece mais

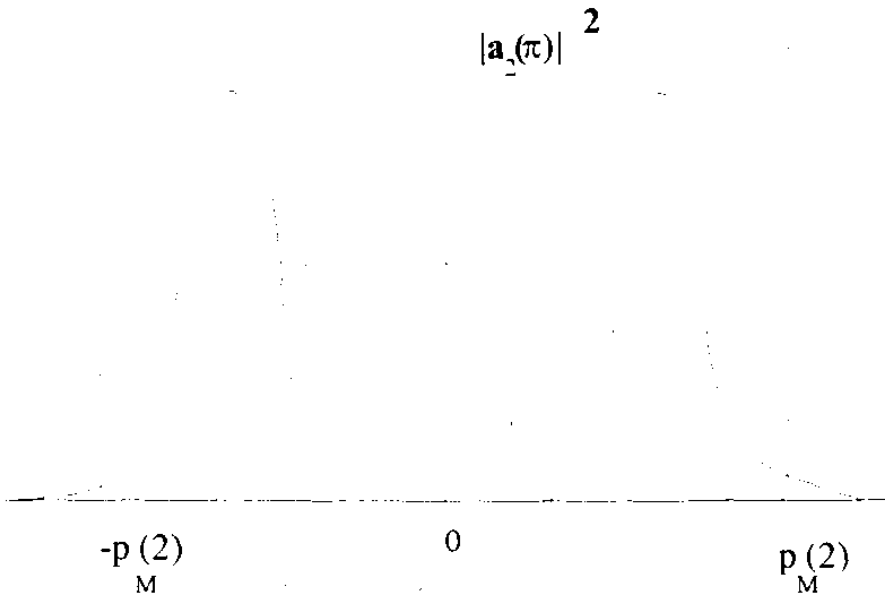


Figura 7.3:

tempo nos pontos de retorno clássicos onde a velocidade é nula, e no segundo caso vemos que a probabilidade é maior na situação em que a aceleração é nula.

Se aproximamos a d.q.m. pela distância entre picos temos²

$$\begin{aligned} \Delta\xi\Delta\pi &\simeq \xi_M\pi_M = \frac{x_M}{\Lambda} \frac{\Delta p_M}{h} = \frac{x_M p_M}{h} = \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2E_n}{m\omega^2}} \sqrt{2mE_n} = \frac{2E_n}{h\omega} = 2n + 1 \end{aligned} \quad (7.161)$$

Consideremos agora o ensemble canônico, $\rho = e^{-\beta(H-F)}$. Na representação de coordenadas tínhamos que

$$\begin{aligned} \langle \xi | \rho | \xi' \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \langle \xi | n \rangle \langle n | \mathcal{P}^{-\beta H} | n \rangle \langle n | \xi' \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})} \varphi_n(\xi) \varphi_n^*(\xi') = \\ &= \frac{1}{Z} \left[\frac{1}{2\pi Sh(\beta\hbar)} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{1}{4} (\xi + \xi')^2 Th \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} (\xi - \xi')^2 Cth \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \right\} \end{aligned} \quad (7.162)$$

² Calculado $\Delta x \Delta p = (n + \frac{1}{2}) \hbar = \frac{x_n p_n}{2}$

A mais

$$Z = \text{Tr} \{ e^{-\beta \mathcal{H}} \} = \frac{1}{2} C_{sch} \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \quad (7.163)$$

Na representação de momento como vimos

$$\langle \pi | \hat{\rho} | \pi' \rangle = \langle \xi | \hat{\rho} | \xi' \rangle_{\xi \rightarrow \pi} \quad (7.164)$$

e então

$$\langle \pi | \rho | \pi' \rangle = \sum_n \langle \pi | n \rangle \langle n | \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z} | n \rangle \langle n | \pi' \rangle = \langle \xi | \rho | \xi' \rangle \quad (7.165)$$

O elemento diagonal é

$$\langle \pi | \rho | \pi \rangle = T h^{1/2} \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \exp \left\{ -\pi^2 T h \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \right\} \quad (7.166)$$

No limite clássico $\beta \hbar \omega \ll 1$.

$$\langle \pi | \rho | \pi \rangle \simeq \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \pi^2} \quad (7.167)$$

Lembrando que $|\pi\rangle = \sqrt{h/\Lambda} |p\rangle$, então

$$\langle p | \rho | p \rangle = \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)^{1/2} \frac{\Lambda}{h} e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \frac{\Lambda^2}{h^2} p^2} = \left(\frac{1}{2mkT} \right)^{1/2} e^{-\beta p^2 / 2m} \quad (7.168)$$

$$[m\omega^2/kT] = \text{gr sec}^{-2} \text{ erg}^{-2} = \text{cm}^{-2} \quad ; \quad [1/2mkT] = \text{gr}^{-1} \text{ erg}^{-1}$$

Apêndice o Capítulo VII: Olímite Clássico.

O límite Clássico. Estabelecemos os critérios que nos proporcionem as condições para justificar o uso de um tratamento Mecânico-estatístico clássico.

Para tal fim consideremos a função de partição no caso do ensemble canônico,

$$Z(T, V, N) = \text{Tr} \{ e^{-\beta \mathcal{H}} \} = \sum_{\nu} \langle \nu | e^{-\beta \mathcal{H}} | \nu \rangle ,$$

onde os $|\nu\rangle$ formam um conjunto completo de funções com a simetria requerida pelo sistema. Escreveremos para a Hamiltoniana

$$\mathcal{H} = - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N v(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \equiv T + \mathcal{V} ,$$

correspondendo a um sistema de N partículas interagindo entre elas via um potencial \mathcal{V} que depende da coordenada relativa de pares delas. Como o cálculo do traço não depende da escolha das funções de fase escolhemos

$$\varphi_{\vec{k}_j}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp \{ i \vec{k}_j \cdot \vec{r}_j \} ,$$

e

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (\pm 1)^p \mathcal{P} \prod_{j=1}^N \varphi_{\vec{k}_j}(\vec{r}_j) ,$$

onde a sinal + corresponde ao caso de bosons, a sinal - ao caso de fermions, \mathcal{P} é o operador que indica as permutações das coordenadas $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j$, e p é o número de permutações realizadas nesse conjunto. A mais $1/\sqrt{N!}$ assegura a normalização da função de onda se as φ estão normalizadas; temos deixado de lado as coordenadas e índices de spin por simplicidade porém não devemos esquecer que estão presentes; podemos considerar como incluído nos índices \vec{k} o spin σ ($\vec{k} \equiv (\vec{k}, \sigma)$), e que as φ são spinores.

Utilizando como usualmente condições periódicas de contorno num paralelepípedo de lados L_α , $\alpha = x, y, z$, temos que

$$k_{j\alpha} = \left(\frac{2\pi}{L_\alpha} \right) n_\alpha, \quad n_\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

No limite termodinâmico os índices \vec{k}_j são praticamente contínuos e assim podemos transformar as somas nos \vec{k} em integrais

$$\sum_{\vec{k}_j} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k.$$

Ao calcular o traço teremos [com $\tilde{k} \equiv (\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N)$]

$$\sum_{\tilde{k}} = \frac{1}{N!} \sum_{\vec{k}_1} \dots \sum_{\vec{k}_N} \rightarrow \frac{V^N}{N!} \int \frac{d^3k_1}{(2\pi)^3} \dots \frac{d^3k_N}{(2\pi)^3},$$

onde $N!$ é acrescentado para levar em conta que qualquer permutação nos \vec{k} em $\tilde{k} \equiv (\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N)$ produz um mesmo estado na réplica correspondente no ensemble, e tais permutações aparecem ao realizar o produto das somas.

Exemplo: $\tilde{k} \equiv (\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ e dois níveis $\varepsilon_1, \varepsilon_2$.

$$\psi_{\tilde{k}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \left[\varphi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_1) \varphi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_2) \pm \varphi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_2) \varphi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_1) \right]$$

$$\begin{aligned} \sum_{\tilde{k}} \left\langle \tilde{k} \left| A \right| \tilde{k} \right\rangle &= \frac{1}{2!} \sum_{k_1=1,2} \sum_{k_2=1,2} \langle k_1 k_2 | A | k_1 k_2 \rangle = \\ &= \frac{1}{2!} \{ \langle 1, 1 | A | 1, 1 \rangle + \langle 1, 2 | A | 1, 2 \rangle + \langle 2, 1 | A | 2, 1 \rangle + \langle 2, 2 | A | 2, 2 \rangle \}. \end{aligned}$$

Os termos diagonais ou são nulos no caso de fermions, ou são duas vezes o mesmo estado no caso de bosons, e os fora da diagonal são iguais $\langle 1, 2 | A | 1, 2 \rangle = \langle 2, 1 | A | 2, 1 \rangle$ e assim está justificado o fator $1/2!$.

Conseqüentemente

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{(N!)^2} \frac{V^N}{(2\pi)^{3N}} \int \prod d\vec{k}_j \int \prod d\vec{r}_j \sum_{\mathcal{P}\mathcal{P}'} (\pm 1)^{p+p'} \\ &\quad \cdot \mathcal{P} \prod_j \frac{e^{-i\vec{k}_j \cdot \vec{r}_j}}{V^{N/2}} e^{-\beta\mathcal{H}_{\mathcal{P}'}} \prod_j \frac{e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}_j}}{V^{N/2}} = \\ &= \frac{1}{N!} \int d\Gamma \sum_{\mathcal{P}\mathcal{P}'} (\pm 1)^{p+p'} e^{-i\mathcal{P} \sum \vec{k}_j \cdot \vec{r}_j} e^{-\beta\mathcal{H}} e^{i\mathcal{P}' \sum \vec{k}_j \cdot \vec{r}_j}, \end{aligned}$$

onde $d\Gamma = \prod d\vec{p}_j \prod d\vec{r}_j / N! (2\pi\hbar)^{3N}$, com $\vec{p} = \hbar \vec{k}$.

Observaremos também que

$$\sum_{\mathcal{P}\mathcal{P}'} (\pm 1)^{p+p'} e^{-i\mathcal{P} \vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-\beta\mathcal{H}} e^{i\mathcal{P}' \vec{k} \cdot \vec{r}} = N! \sum_{\mathcal{P}} (\pm 1)^p e^{-i\mathcal{P} \vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-\beta\mathcal{H}} e^{i\mathcal{P} \vec{k} \cdot \vec{r}}.$$

Vejamos de novo o caso de duas partículas quando

$$\begin{aligned} &e^{-i(k_1 r_1 + k_2 r_2)} A e^{i(k_1 r_1 + k_2 r_2)} \pm e^{-i(k_2 r_1 + k_1 r_2)} A e^{i(k_1 r_1 + k_2 r_2)} \\ &\pm e^{-i(k_1 r_1 + k_2 r_2)} A e^{i(k_2 r_1 + k_1 r_2)} + e^{-i(k_2 r_1 + k_1 r_2)} A e^{i(k_2 r_1 + k_1 r_2)} \end{aligned}$$

é o termo da esquerda. Se $\vec{k}_1 = \vec{k}_2$ os termos diagonais são nulos no caso de fermions e duplos no caso de bosons. Os termos não diagonais $\vec{k}_1 \neq \vec{k}_2$ tem a propriedade

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}_1 \vec{k}_2 | A | \vec{k}_1 \vec{k}_2 \rangle &= \langle \vec{k}_2 \vec{k}_1 | A | \vec{k}_2 \vec{k}_1 \rangle, \\ \langle \vec{k}_2 \vec{k}_1 | A | \vec{k}_1 \vec{k}_2 \rangle &= \langle \vec{k}_1 \vec{k}_2 | A | \vec{k}_2 \vec{k}_1 \rangle, \end{aligned}$$

e neste caso é justificado escrever $2! e^{-i(k_1 r_1 + k_2 r_2) - i(k_2 r_1 + k_1 r_2)} A e^{i(k_1 r_1 + k_2 r_2)}$. Observemos que aparece um fator $N!$ que justamente cancela o $N!$ de $\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{1}{N!} \prod_j \sum_{\vec{k}_j}$

Consideremos agora a função

$$u \left(\begin{matrix} r, k; \beta \\ \sim \sim \end{matrix} \right) = e^{-\beta\mathcal{H}} e^{i \sum \vec{k}_i \cdot \vec{r}_i}$$

que satisfaz a equação

$$\frac{\partial u}{\partial \beta} = -\mathcal{H}u ,$$

com a condição inicial $u \left(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{k}; 0 \right) = e^{i \sum \vec{k}_j \cdot \vec{r}_j}$.

Procuramos resolver usando a função de prova $u \left(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{k}; \beta \right) = e^{-\beta \mathcal{H}_c} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} w \left(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{k}; \beta \right)$, com $w \left(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{k}; 0 \right) = 1$, e onde $\mathcal{H}_c = \mathcal{H}_c \left(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{p} \right)$ é o hamiltoniano clássico do sistema com $\vec{p} = \hbar \vec{k}$.

Levada à equação acima temos

$$\frac{\partial u}{\partial \beta} = -\mathcal{H}_c u + e^{-\beta \mathcal{H}_c} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{\partial w}{\partial \beta} = -\mathcal{H}u .$$

Multiplicando os dois lados por $e^{\beta \mathcal{H}_c} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}}$ e reordenando obtemos

$$\frac{\partial w}{\partial \beta} = \mathcal{H}_c w - e^{\beta \mathcal{H}_c} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}} \mathcal{H} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-\beta \mathcal{H}_c} w .$$

Evidentemente os termos envolvendo a energia potencial cancelam no membro da direita, e só restam os de energia cinética que podemos trabalhar assim

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-\beta \mathcal{H}_c} w &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} [e^{-\beta \mathcal{H}_c} w] = \\ &= \sum \frac{\hbar^2 k_j^2}{2m} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} [e^{-\beta \mathcal{H}_c} w] - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_j e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} \nabla_j^2 [e^{-\beta \mathcal{H}_c} w] - \\ &\quad - \frac{i \hbar^2}{m} \sum_j e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} \left(\vec{k}_j \cdot \nabla_j \right) [e^{-\beta \mathcal{H}_c} w] . \end{aligned}$$

O termo de energia cinética $\sum_j p_j^2/2m$ cancela com contribuição do primeiro termo na equação para w , e

$$\frac{\partial w}{\partial \beta} = e^{\beta v(\vec{r})} \left\{ \frac{i \hbar}{m} \sum_j \left(\vec{p}_j \cdot \nabla_j \right) e^{\beta v} w + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 e^{-\beta v} w \right\} .$$

Integrando

$$w\left(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{k}; \beta\right) = 1 + \int_0^\beta dx e^{xv} \left(\frac{i\hbar}{m}\right) \sum_j (\vec{p}_j \cdot \nabla_j) e^{-xv} w\left(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{k}; x\right) + \\ + \int_0^\beta dx e^{xv} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 e^{-xv} w\left(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{k}; x\right),$$

onde usamos que $w\left(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{k}; 0\right) = 1$. Procuremos resolver esta equação integro-diferencial pelo método iterativo.

$$w^{(0)}\left(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{k}; \beta\right) = 1 \text{ (condição inicial)}$$

$$w^{(1)}\left(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{k}; \beta\right) = 1 + \int_0^\beta dx e^{xv} \left(\frac{i\hbar}{m}\right) \sum_j (\vec{p}_j \cdot \nabla_j) e^{-xv} + \int_0^\beta dx e^{xv} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 e^{-xv} +$$

...

$$= 1 - \frac{i\hbar}{2m} \beta^2 \sum_j (p_j \nabla_j) v + \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ -\frac{1}{2} \beta^2 \sum_j \nabla_j^2 v + \frac{1}{3} \left| \sum_j \nabla_j v \right|^2 + \dots \right\}.$$

Para completar contribuições até \hbar^2 devemos incluir o termo em primeira ordem em \hbar numa ordem superior de iteração obtendo

$$\int_0^\beta dx e^{xv} \left(\frac{i\hbar}{m}\right) \sum_j \vec{p}_j \cdot \nabla_j e^{-xv} \int_0^x dy e^{yv} \left(\frac{i\hbar}{m}\right) \sum_j \vec{p}_j \cdot \nabla_j e^{-yv} = \\ = \frac{\hbar^2}{m^2} \int_0^\beta dx e^{xv} \left(\frac{i\hbar}{m}\right) \sum_j p_j \nabla_j e^{-xv} \frac{x^2}{2} \sum_j p_j \nabla_j v = \\ = \frac{\hbar^2}{m^2} \left| \sum_j \vec{p}_j \cdot \nabla_j v \right|^2 \frac{\beta^3}{6}.$$

Reemplazando na função de partição

$$Z = \int d\Gamma \sum_{\mathcal{P}} (\pm 1)^{\mathcal{P}} e^{-i\mathcal{P} \cdot \underset{\sim}{k} \cdot \underset{\sim}{r}} u\left(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{k}; \beta\right) = \\ = \int d\Gamma \sum_{\mathcal{P}} (\pm 1)^{\mathcal{P}} e^{-i\mathcal{P} \cdot \underset{\sim}{k} \cdot \underset{\sim}{r}} e^{-\beta \mathcal{H}_c} e^{i\mathcal{P} \cdot \underset{\sim}{k} \cdot \underset{\sim}{r}} w\left(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{k}; \beta\right) = \\ = \int d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}_c} \sum_{\mathcal{P}} (\pm 1)^{\mathcal{P}} e^{-i(\mathcal{P}-1) \cdot \underset{\sim}{k} \cdot \underset{\sim}{r}} \{1 + \hbar w_1 + \hbar^2 w_2 + \dots\},$$

onde $\hbar w_1 + \hbar^2 w_2 + \dots$ representa os diferentes termos em w em potências crescentes de \hbar , \hbar, \hbar^2, \dots

Separando a permutação unitária

$$\begin{aligned} Z &= \int d\Gamma e^{-\beta\mathcal{H}_c} \{1 + w_1 + w_2 + \dots\} + \\ &+ \int d\Gamma \sum_{\mathcal{P} \neq 1} (\pm 1)^{\mathcal{P}} e^{-\beta\mathcal{H}_c} e^{-i(\mathcal{P}-1)k \cdot r} \{1 + w_1 + w_2 + \dots\} \\ &= Z_{\text{Clássica}} + R_{\text{quânticas}} \quad , \end{aligned}$$

onde

$$Z_{\text{Clássica}} = \int d\Gamma e^{-\beta\mathcal{H}_c(\Gamma)} \quad ,$$

e as correções quânticas são

$$\begin{aligned} R_{\text{quânticas}} &= \int d\Gamma e^{-\beta\mathcal{H}_c(\Gamma)} \sum_{n \geq 1} \hbar^n w_n + \\ &+ \int d\Gamma e^{-\beta\mathcal{H}_c(\Gamma)} \sum_{\mathcal{P} \neq 1} (\pm 1)^{\mathcal{P}} e^{-i(\mathcal{P}-1)k \cdot r} \{1 + w_1 + w_2 + \dots\} \quad . \end{aligned}$$

As correções quânticas são de dois tipos

1. Correções associadas com a interação e independentes da simetria da função de onda.
2. Correções devidas à simetria da função de onda e que não se anulam ainda na ausência de interação, i.e. se $v = 0$, $w_1, w_2, \dots = 0$, porém

$$R_q(v=0) = \int d\Gamma e^{-\beta\mathcal{H}_c(\Gamma)} \sum_{\mathcal{P} \neq 1} (\pm 1)^{\mathcal{P}} e^{-i(\mathcal{P}-1)k \cdot r}$$

Veamos o caso (1):

$$\begin{aligned}
 w_1 &= \frac{i}{m} \int_0^\beta dx e^{rx} \sum (\vec{p}_j \cdot \nabla_j) e^{-rx} = \\
 &= \frac{i}{m} \int_0^\beta dx e^{rx} (-x) \sum (\vec{p}_j \cdot \nabla_j) v = \frac{i}{2m} \beta^2 \sum \vec{p}_j \cdot \nabla_j v, \\
 w_2 &= \frac{1}{2m} \left\{ -\frac{1}{2} \beta^2 \sum_j \nabla_j^2 v + \frac{1}{3} \beta^3 \left| \sum_j \nabla_j v \right|^2 + \frac{1}{3m} \beta^3 \sum (\vec{p}_j \cdot \nabla_j)^2 v - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{4m} \beta^4 \sum |\vec{p}_j \cdot \nabla_j v|^2 \right\}.
 \end{aligned}$$

Agora

i) $\int d^{3N} p w_1 = 0$ já que w_1 é ímpar em \vec{p} .

ii) $\int d^{3N} p e^{-\beta \sum_j p_j^2 / 2m} \sum_{j \neq k} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p}_j \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)} w_1 =$
 $= \beta^2 \frac{i}{2m} \sum_j \nabla_j v (2\pi mkT)^{3N/2} (i\hbar) \nabla_j e^{-|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^2 / (4\beta\hbar^2 / 2m)}$ onde usamos que

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-ax^2 + \gamma x} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \gamma} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2 + \gamma x} = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \frac{\partial}{\partial \gamma} e^{-\frac{\gamma^2}{4a}}.$$

Reordenando

$$\begin{aligned}
 &(2\pi mkT)^{3N/2} \beta^2 \frac{\hbar}{2m} \sum_{j \neq k} \frac{(\vec{r}_k - \vec{r}_j) \cdot (\nabla_j v - \nabla_k v)}{2\beta\hbar^2/m} e^{-|\vec{r}_{jk}|^2 / (2\beta\hbar^2/m)} = \\
 &= (2\pi mkT)^{3N/2} \frac{\beta}{\hbar} \sum_{j \neq k} (\vec{r}_k - \vec{r}_j) \cdot (\nabla_j v - \nabla_k v) e^{-|\vec{r}_{jk}|^2 / 2\Lambda_T^2}.
 \end{aligned}$$

iii)

$$\begin{aligned}
 &\int d^3 p e^{-\beta \sum_i p_i^2 / 2m} w_2 = \\
 &= \int d^3 p e^{-\beta \sum_i p_i^2 / 2m} \frac{1}{2m} \left\{ -\frac{1}{2} \beta^2 \sum_j \nabla_j^2 v + \frac{1}{3} \beta^3 \left| \sum_j \nabla_j v \right|^2 + \right. \\
 &\quad \left. \frac{1}{3m} \beta^3 \sum_j [(\vec{p}_j \cdot \nabla_j) v - |\vec{p}_j \cdot \nabla_j v|^2] \right\} =
 \end{aligned}$$

$$= (2\pi mkT)^{3N/2} \left\{ -\frac{\beta^2}{12m} \sum_j \left[\nabla_j^2 v - \frac{1}{2}\beta |\nabla_j v|^2 \right] \right\} .$$

Reunindo estes resultados obtemos finalmente que,

$$R_q = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \int d^3r_1 \cdots d^3r_N e^{-\beta v} \left\{ -\frac{\hbar^2 \beta^2}{12m} \sum_j (\nabla_j^2 v - \frac{1}{2}\beta |\nabla_j v|^2) \pm \sum_{j \neq k} \exp \left\{ -\frac{|\vec{r}_{jk}|^2}{2\Lambda_T^2} \right\} \left[1 + \frac{1}{2}\beta \vec{r}_{jk} \cdot (\nabla_j v - \nabla_k v) + \cdots \right] \right\} .$$

No caso (1) as contribuições quânticas serão desprezíveis quando tipicamente

$$\left| \frac{\hbar^2 \beta^2}{m} \nabla^2 v \right| \ll 1 \quad , \quad \frac{\hbar^2 \beta^3}{m} |\nabla v|^2 \ll 1 .$$

Se o potencial está caracterizado por um conjunto de comprimentos característicos Λ , temos que a condição acima implica que a variação do potencial ao longo de distâncias da ordem do comprimento de onda térmico $\Lambda_T = \hbar/\sqrt{mkT}$ seja pequena, i.e. caso de potenciais suavemente variáveis no espaço. Em outras palavras, no espectro Fourier do potencial devem predominar as componentes de comprimento de onda grande.

No caso (2), i.e. a contribuição que aparece ainda quando $v = 0$ (ou $v = \text{constante}$) será pequena se o expoente é grande, i.e.

$$|\vec{r}_{jk}| \gg \Lambda_T^2$$

Se aproximamos o valor médio $\overline{r^2}$ pelo quadrado da distância entre partículas temos que $n\Lambda_T^3 \ll 1$ onde conseqüentemente,

- a baixas temperaturas ou altas densidades a condição para desprezar as correções quânticas não é verificada, e as formas clássicas e quânticas da função de partição diferem grandemente.

Consideremos agora uma aproximação semi-clássica, i.e. calculemos Z na primeira correção quântica no caso de ausência de potencial ($v = 0$), o que nos permitirá mostrar que os efeitos quânticos podem ser interpretados como resultantes de um pseudopotencial que denominaremos de :

O Potencial Estatístico. Consideremos $v = 0$, quando a correção por efeitos quânticos é

$$Z = Z_{clássica} [1 \pm f_1] \quad ,$$

onde

$$f_1 = \frac{1}{V^N} \int d\tilde{r} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} e^{-|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2 / 2\Lambda_T^2} \quad .$$

Isto nos permite definir um potencial estatístico, i.e. um potencial fictício que incorporado na Hamiltoniana clássica reproduz as correções quânticas derivadas a efeitos de simetria da função de onda na ordem mais baixa. Introduzindo a coordenada relativa $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$

$$1 \pm f_1 = 1 \pm \sum_{i \neq j} \frac{1}{V^N} \int d^3r_{ij} e^{-\vec{r}_{ij}^2 / 2\Lambda_T^2} \equiv \frac{1}{V^N} \int d\tilde{r} e^{-3v_{st}(\tilde{r})} \quad ,$$

e identificamos

$$v_{st}(\tilde{r}) = \sum_{i \neq j} \left\{ -kT \ln \left[1 \pm e^{-|\vec{r}_{ij}|^2 / 2\Lambda_T^2} \right] \right\} \quad ,$$

que é positivo (repulsivo) no caso de fermions, e negativo (atractivo) no caso de bosons, como mostrado na Figura: 7.4, e temos definido

$$v_{st}^{(\pm)} = -kT \ln \left[1 \pm e^{-|\vec{r}_{ij}|^2 / 2\Lambda_T^2} \right]$$

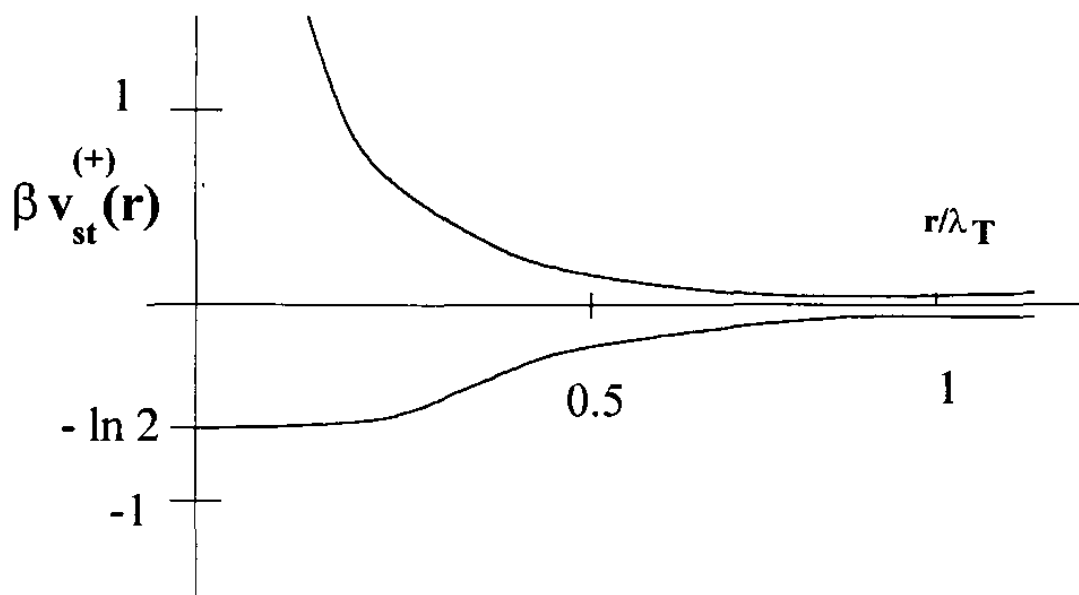


Figura 7.4:



Domingo Barreres, Immensest Theatre of Incessant Approximations III, 1991

Capítulo 8

Os Gases Ideais Quânticos

8.1 Gases Ideais Quânticos

Tendo construído o formalismo requerido para determinar as propriedades macroscópicas de sistemas mecânico quânticos, apliquemos os resultados ao estudo do familiar gás ideal.

Lembremos que os resultados para o caso de partículas indistinguíveis devem diferir de acordo com a simetria da função de onda. Como já estabelecemos partículas de spin inteiro possuem funções de onda simétrica em relação ao intercâmbio de pares de partículas, enquanto que partículas com spin semi-inteiro possuem função de onda antisimétrica. No último caso sendo que para partículas sem interação a função de onda é dada por uma função determinantal, verifica-se o *Princípio de Exclusão de Pauli*: cada estado mecânico-quântico não pode conter mais de uma partícula.

Consideremos um sistema de N partículas num recipiente de volume V , cada uma possuindo um momento total de spin S . Antes de continuar observemos que trataremos do movimento de centro de massa, i.e. da parte translacional da função de partição. Os graus de liberdade rotacional e vibracional são internos, não envolvem

a questão de permutações no espaço, e assim não há distinções na estatística quântica destas contribuições que veremos mais adiante.

Os níveis de energia translacional estão como sabemos caracterizados pelos autovalores do momento linear $\hbar \vec{k}$, degenerados em relação aos $2S + 1$ autoestados de spin. Os autoestados de energias das partículas individuais são

$$\epsilon(\vec{k}, \sigma) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (8.1)$$

e os autoestados individuais

$$\varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{r}, S) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} |S\rangle \equiv |\vec{k}\sigma\rangle, \quad (8.2)$$

com degenerescência $2S + 1$, correspondentes aos valores de spin

$$\sigma = -s, -s + 1, \dots, s - 1, s. \quad (8.3)$$

As funções de onda do sistema todo devem ser contribuições lineares de produtos de funções do tipo (8.2) satisfazendo a correspondente propriedade de simetria ou antisimetria, i.e.

$$\psi_{\vec{k}_1\sigma_1, \dots, \vec{k}_N\sigma_N}(\vec{r}_1s_1, \dots, \vec{r}_Ns_N) = \sum_{\mathcal{P}} (\pm 1)^p \prod_{j=1}^N \varphi_{\vec{k}_j\sigma_j}(\vec{r}_j, S_j) \quad (8.4)$$

Para facilitar o cálculo vamos a caracterizar estas funções de onda de forma diferente, na assim chamada representação de número de ocupação, fazendo a seguinte correspondência

$$\psi_{\vec{k}_1\sigma_1, \dots, \vec{k}_N\sigma_N} \rightarrow |\dots, n_{\vec{k}\sigma}, \dots\rangle \quad (8.5)$$

onde os $n_{\vec{k}\sigma}$ (um para cada possível estado de uma partícula $|\vec{k}\sigma\rangle$) são números inteiros positivos que indicam a frequência com que aparece o estado $|\vec{k}\sigma\rangle$ na função de onda total. Por exemplo para o simples caso de duas partículas e dois estados

a) no caso simétrico para

$$\psi_{1,2}^{(s)}(1, 2) = \frac{1}{2} [\varphi_1(1) \varphi_1(2) + \varphi_2(1) \varphi_2(2) + \varphi_1(1) \varphi_2(2) + \varphi_1(2) \varphi_1(1)] \quad (8.6)$$

temos

$$n_1 = 4/4 = 1 \quad , \quad n_2 = 4/4 = 1$$

já que tanto o estado $|1\rangle$ como o estado $|2\rangle$ aparecem quatro vezes nos quatro termos de (8.6).

b) no caso antisimétrico para

$$\psi_{1,2}^{(As)}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \varphi_2(2) - \varphi_1(2) \varphi_2(1)] \quad (8.7)$$

e similarmente $n_1 = 1, n_2 = 1$

Observemos que no caso (b) os n_j somente podem ser zero ou um, enquanto que no caso (a) podem tomar qualquer valor $0, 1, 2, \dots$, e.g.

$$\psi_{1,2}^{(s)}(1, 2) = \varphi_1(1) \varphi_1(2) \equiv |n_1 = 2, n_2 = 0\rangle \quad . \quad (8.8)$$

Assim a energia total no estado digamos

$$|n_{k_1\sigma_1} = 1, \dots, n_{k_N\sigma_N} = 1, n_{k_{N+1}\sigma_{N+1}} = 0, \dots\rangle \quad , \quad (8.9)$$

é

$$E(\vec{k}_1\sigma_1, \dots, \vec{k}_N\sigma_N) = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon(\vec{k}\sigma) n_{\vec{k}\sigma} = \sum_{j=1}^N \epsilon(\vec{k}_j\sigma_j) n_{\vec{k}_j\sigma_j} \quad (8.10)$$

onde a soma é sobre todos os $\vec{k}\sigma$ e os $n_{\vec{k}\sigma}$ devem satisfazer a condição de vínculo

$$N = \sum_{\vec{k}\sigma} n_{\vec{k}\sigma} \quad , \quad \text{com} \quad \begin{cases} n_{k\sigma} \leq N & \text{p/bosons} \\ n_{k\sigma} = 0 \text{ ou } 1 & \text{p/fermions} \end{cases} \quad (8.11)$$

Calculamos a função de partição canônica:

$$Z(T, V, N) = Tr \{ e^{-\beta \mathcal{H}} \} = \sum_{\nu} \exp \{ -\beta E_{\nu} \} , \quad (8.12)$$

onde ν representa todos os possíveis conjuntos de N valores $\{ \bar{k} \sigma \}$ respeitadas as condições de simetria da função de onda total.

Na representação de número de ocupação teremos

$$Z(T, V, N) = \sum_{\{ \bar{k} \sigma \}} \exp \left\{ -\beta \sum_{\bar{k} \sigma} \epsilon \left(\bar{k} \sigma \right) n_{\bar{k} \sigma} \right\} , \quad (8.13)$$

sujeita à restrição (8.11), e esta restrição aparentemente simples cria enormes complicações de cálculo.

Para superar a dificuldade recorreremos ao resultado de que no limite termodinâmico todos os ensembles são equivalente, e assim em lugar de calcular a função de partição canônica, calcularemos a função de partição grand-canônica

$$Z(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{ n_{\bar{k} \sigma} \}} \exp \left\{ -\beta \sum_{\bar{k} \sigma} \left(\epsilon \left(\bar{k} \sigma \right) - \mu \right) n_{\bar{k} \sigma} \right\} \quad (8.14)$$

que vêm de

$$Z(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Tr \{ e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu N)} \} .$$

A presença da soma sobre N (devida ao acoplamento do sistema com um reservatório de partículas) permite transformar Eq. (8.14) numa expressão manejável.

Para tal fim, observemos que se temos uma expressão do tipo

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\underbrace{n_1, n_2, \dots}_{\sum n_j = N}} a_1^{n_1} a_2^{n_2} \dots a_j^{n_j} \dots ,$$

podemos notar que a mesma está composta de termos da forma

N	
0	todos os n_j nulos e contribue o termos 1,
1	um $n_j = 1$ e outros nulos contribúe $a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_j + \dots$
2	um $n_j = 2$ e os outros nulos contribúe $a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + \dots + a_j^2 + \dots$ dois $n_j = 1$ e os outros nulos contribúe todos os possíveis produtos de pares $a_i a_j$
3	um $n_j = 3$ e os outros nulos contribúe $a_1^3 + a_2^3 + a_3^3 + \dots + a_j^3 + \dots$ um $n_j = 2$, outro igual a 1 e o resto nulo contribúe todos os possíveis produtos $a_i^2 a_j$, três $n_j = 1$, os outros nulos contribúe todos os possíveis produtos triplos $a_i a_j a_k$
...	...

Desta forma vemos que as somas com vínculo seguidas pela soma em N produz um produto de somas sem vínculo

$$\sum_{n_1=0}^{\infty} a_1^{n_1} \sum_{n_2=0}^{\infty} a_2^{n_2} \dots \sum_{n_j=0}^{\infty} a_j^{n_j} \dots ,$$

que contém exatamente todos os termos que podemos formar na tabela acima.

O caso particular em que temos somente dois variáveis a_1 e a_2 resulta em

N	
0	1
1	$a_1 + a_2$
2	$a_1^2 + a_1 a_2 + a_2^2$
3	$a_1^3 + a_1^2 a_2 + a_2^2 a_1 + a_2^3$
4	$a_1^4 + a_1^3 a_2 + a_2^2 a_1^2 + a_2^3 a_1 + a_2^4$

$$\sum_{n_1} a_1^{n_1} + a_2 \sum_{n_1} a_1^{n_1} + a_2^2 \sum_{n_1} a_1^{n_1} + a_2^3 \sum_{n_1} a_1^{n_1} + a_2^4 \sum_{n_1} a_1^{n_1} \dots$$

e

$$\sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{\sum_{n_1} \sum_{n_2} a_1^{n_1} a_2^{n_2}}_{n_1+n_2=N} = \sum_{n_1=0}^{\infty} a_1^{n_1} \sum_{n_2=0}^{\infty} a_2^{n_2}$$

Conseqüentemente, Eq.(8.14) resulta

$$Z(T, V, \mu) = \prod_{\vec{k}, \sigma} \sum_{n_{\vec{k}\sigma}} e^{-\beta[\epsilon(\vec{k}\sigma) - \mu]n_{\vec{k}\sigma}} \quad (8.15)$$

que é produto de séries geométricas de razão $\exp\{-\beta[\epsilon(\vec{k}\sigma) - \mu]\}$, cuja soma depende de que as partículas sejam fermions ou bosons.

I) Sistema de Fermions

Neste caso $n_{\vec{k}\sigma}$ é zero ou um e assim

$$Z_{FD}(T, V, \mu) = \prod_{\vec{k}\sigma} \left[1 + e^{-\beta[\epsilon(\vec{k}\sigma) - \mu]}\right] \quad (8.16)$$

II) Sistema de Bosons

Desde que $n_{\vec{k}\sigma}$ pode tomar qualquer valor inteiro positivo temos que

$$Z_{BE}(T, V, \mu) = \prod_{\vec{k}\sigma} \left[1 + e^{-\beta[\epsilon(\vec{k}\sigma) - \mu]}\right]^{-1} \quad (8.17)$$

O potencial termodinâmico grand-canônico é então

$$-\mathfrak{G}(T, V, \mu) = pV = kT \ln Z(T, V, \mu) = \mp kT \sum_{\vec{k}\sigma} \ln \left[1 \mp e^{-\beta[\epsilon(\vec{k}\sigma) - \mu]} \right] \quad (8.18)$$

onde o sinal negativo no último membro corresponde ao caso de bosons e o positivo ao caso de fermions.

Observamos que no caso de bosons a convergência da série geométrica cuja soma é a Eq.(8.17) requer que a razão da série $e^{-\beta(\epsilon - \mu)}$ seja menor que hum , o que implica, já que ϵ é definida positiva, que o potencial químico μ deve ser negativo, i.e.

$$\mu < 0 \quad , \quad (8.19)$$

limitação que não é necessário no caso de fermions.

Tendo obtido o potencial termodinâmico estamos em condições de avaliar diferentes grandezas termodinâmicas. Duas importantes são a energia interna e o número médio de partículas:

$$U(T, V, \mu) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(T, V, \mu) = \frac{\sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon(\vec{k}\sigma)}{\left[e^{\beta\{\epsilon(\vec{k}\sigma) - \mu\}} \mp 1 \right]} \quad , \quad (8.20)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\langle N \rangle}{V} = n(T, V, \mu) &= +\frac{1}{V} \frac{\partial \ln Z(T, V, \mu)}{\partial(\beta\mu)} = \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}\sigma} \left[e^{\beta\{\epsilon(\vec{k}\sigma) - \mu\}} \mp 1 \right]^{-1} . \end{aligned} \quad (8.21)$$

Podemos também obter os números de ocupação médios ou funções de distribuição:

a) Para bosons

$$\langle n(\vec{k}\sigma) \rangle = \nu(\vec{k}\sigma) = Tr \left\{ n(\vec{k}\sigma) \rho \right\} =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial [\beta \epsilon(\vec{k}, \sigma)]} \ln Z(T, V, \mu) \quad , \quad (8.22)$$

que leva a que

$$\nu(\vec{k}, \sigma) = \left[e^{\beta \{\epsilon(\vec{k}, \sigma) - \mu\}} - 1 \right]^{-1} \quad . \quad (8.23)$$

b) Para fermions,

$$\begin{aligned} \langle n(\vec{k}, \sigma) \rangle &= f(\vec{k}, \sigma) = Tr \left\{ n(\vec{k}, \sigma) \rho \right\} = \\ &= -\frac{\partial}{\partial [\beta \epsilon(\vec{k}, \sigma)]} \ln Z(T, V, \mu) \quad , \end{aligned} \quad (8.24)$$

produzindo

$$f(\vec{k}, \sigma) = \left[e^{\beta \{\epsilon(\vec{k}, \sigma) - \mu\}} + 1 \right]^{-1} \quad . \quad (8.25)$$

Notemos que se $\epsilon(\vec{k}, \sigma)$ independe do índice de spin [cf. Eq. (8.1)] as funções de distribuição dadas acima dependem somente de \vec{k} , ou mais precisamente da energia $\epsilon(\vec{k}, \sigma)$. A mais, está claro que enquanto $\nu(\vec{k}, \sigma)$ pode tomar qualquer valor entre zero e infinito (o último no limite termodinâmico), $f(\vec{k})$ pode tomar valores entre zero e um consistentemente com o princípio de Pauli.

Consideremos em continuação os casos de fermions primeiro e depois de bosons.

8.1.1 Sistemas de Fermions.

Para o caso de um gás ideal de fermions tínhamos achado que

$$f(\epsilon_{\vec{k}\sigma}; T, \mu) = \left[e^{\beta \{\epsilon_{\vec{k}\sigma} - \mu\}} + 1 \right]^{-1} \quad , \quad (8.26)$$

$$U(T, V, \mu) = \sum_{\vec{k}, \sigma} \epsilon_{\vec{k}\sigma} f(\epsilon_{\vec{k}\sigma}; T, \mu) \quad , \quad (8.27)$$

$$N(T, V, \mu) = \sum_{\vec{k}, \sigma} f(\epsilon_{\vec{k}\sigma}; T, \mu) \quad , \quad (8.28)$$

e o potencial termodinâmico é

$$-\mathfrak{S}(T, V, \mu) = pV = kT \ln Z(T, V, \mu) = kT \sum_{\vec{k}\sigma} \ln \left[1 + e^{-\beta[\epsilon_{\vec{k}\sigma} - \mu]} \right] \quad (8.29)$$

Como $\mathfrak{S} = U - TS - \mu N$; $F = U - TS$; $G = U - TS + pV = \mu N$, temos que a energia livre pode ser escrita como

$$F(T, V, N) = N\mu - kT \sum_{\vec{k}\sigma} \ln \left[1 + e^{-\beta[\epsilon_{\vec{k}\sigma} - \mu]} \right] \quad (8.30)$$

As três equações acima permitem tratar das seguintes situações:

1. Para T , V e μ dados, i.e. contato com reservatórios de energia e partículas (ensemble grand-canônico), (A) proporciona a função de distribuição dos estados de partículas individuais, com ela podemos calcular a energia média (B), e o número médio de partículas (C).
2. Quando T , V , e N são dados, i.e. contato com reservatório térmico somente (ensemble canônico), então μ segue (como função de T e N) da Eq. (8.28); em continuação (8.26) e (8.27) proporcionam a função de distribuição e a energia média.
3. Quando E , V , e N são dados, i.e. sistema isolado (ensemble microcanônico), podemos determinar T e μ a partir do conjunto de equações (8.27) e (8.28).

Desta forma podemos passar da descrição num ensemble, originariamente o grand-canônico, para descrição num outro (canônico - o usual - e o microcanônico; também para o petit canônico usando a Eq.(8.29) que liga a pressão com T , V , e μ).

No limite termodinâmico, no que se verifica - como vimos - a equivalência dos ensembles, como as dimensões da caixa que contém as partículas tende a infinito, a separação dos níveis de energia $\epsilon_{\vec{k}\sigma}$ tende para zero, e podem ser considerados como

praticamente contínuos. Assim $\epsilon_{\vec{k}\sigma} = \hbar^2 k^2 / 2m$ é uma função contínua de k e com base nisto podemos transformar as somas sobre \vec{k} em integrais, como segue

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk d\Omega k^2, \quad (8.31)$$

onde V é o volume da caixa e, em coordenadas esféricas, Ω é o ângulo sólido. Definindo o novo sistema de coordenadas $(\epsilon, \varphi, \theta)$, a partir de $\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$ temos que

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \int d\epsilon d\Omega \bar{g}(\epsilon), \quad (8.32)$$

onde $\bar{g}(\epsilon)$ é a quantidade,

$$\bar{g}(\epsilon) = \frac{V}{(2\pi)^3} \left| \frac{\partial \epsilon_{\vec{k}\sigma}}{\partial \vec{k}} \right|_{\epsilon_{\vec{k}\sigma} = \epsilon} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\sqrt{2}}{\hbar^3} m^{3/2} \sqrt{\epsilon}, \quad (8.33)$$

tendo sido usado que

$$\begin{aligned} k^2 dk d\Omega &= \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \frac{m}{\hbar^2} \frac{d\epsilon}{k} d\Omega = \\ &= \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \frac{m}{\hbar^2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m\epsilon}} d\epsilon d\Omega = \\ &= \frac{\sqrt{2}}{\hbar^3} m^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon d\Omega. \end{aligned} \quad (8.34)$$

A densidade de estados $\bar{g}(\epsilon) d\epsilon$ é uma medida do número de estados $\vec{k}\sigma$ compreendidos entre as energias ϵ e $\epsilon + d\epsilon$, por unidade de ângulo sólido e por spin.

Conseqüentemente, nesta representação, segue-se que

$$f(\epsilon) = \frac{1}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1)}, \quad (8.35)$$

$$U(T, V, \mu) = \int d\epsilon g(\epsilon) \epsilon f(\epsilon), \quad (8.36)$$

$$N(T, V, \mu) = \int d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon), \quad (8.37)$$

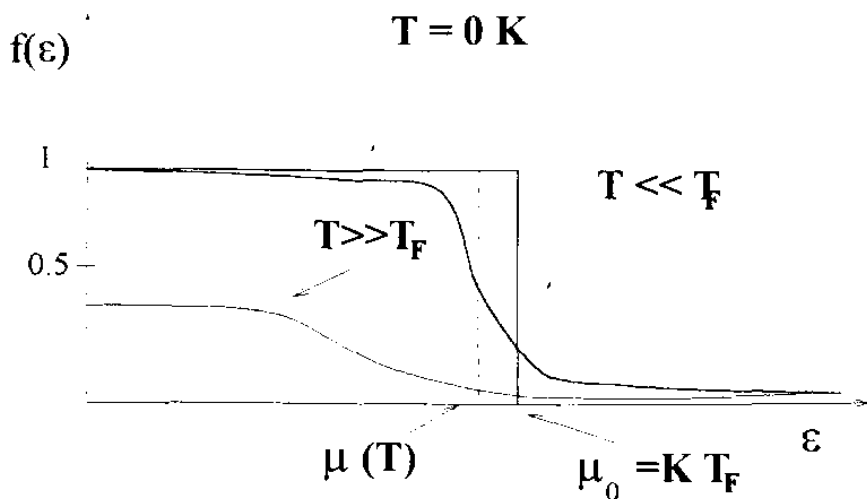


Figura 8.1:

onde

$$g(\epsilon) = 4\pi (2S + 1) \bar{g}(\epsilon) \quad , \quad (8.38)$$

levando em conta a soma sobre os estados de spin e a degenerescência em spin dos níveis de energia, assim como o fator 4π da integração sobre Ω . Além mais,

$$F(T, V, N) = N\mu - kT \int d\epsilon g(\epsilon) \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}] \quad . \quad (8.39)$$

Vemos que a função de distribuição $f(\epsilon)$, dita de Fermi-Dirac, aparece nas expressões para cálculo de valores médios. Ela é função da temperatura e do potencial químico - e através deste último do volume e número de partículas. Sua forma característica é descrita, sob diferentes situações, na Figura 8.1

A temperatura de 0°K , $f(\epsilon)$ está dada pela função degrau $\theta(\mu_0 - \epsilon)$, onde μ_0 é o potencial químico à temperatura zero. Isto é manifestação do princípio de Pauli: no estado fundamental estarão ocupados individualmente todos os estados de mais

baixas energias entre $\epsilon = 0$ e $\epsilon = \mu_0$, nos quais estão distribuídas as N partículas. A temperaturas não nulas há estados excitados ocupados. Foi definida uma temperatura característica do sistema T_F como a medida em graus Kelvin do potencial termodinâmico a temperatura zero. A energia $\epsilon = \mu_0$ é também dominada de energia de Fermi, ϵ_F , e corresponde à energia do último nível ocupado (no estado fundamental a temperatura zero) que então é denominado de nível de Fermi. O lugar geométrico que no espaço- \vec{k} corresponde a energia ϵ_F (ou μ_0) - no caso do gás ideal uma esfera - é chamada de superfície de Fermi.

Vejamos agora algumas formulas assintóticas de cálculo no limite $T \ll T_F$. Para isso observemos primeiro que nos cálculos de valores médios a função de distribuição $f(\epsilon)$ vai acompanhada, baixo o sinal de integração em energia, da função densidade de estados $g(\epsilon)$ e de alguma outra função da energia, digamos $\psi(\epsilon)$, na forma

$$\int d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) \psi(\epsilon) \equiv \int d\epsilon f(\epsilon) \phi(\epsilon) \quad , \quad (8.40)$$

onde escrevemos $\phi(\epsilon) = g(\epsilon) \psi(\epsilon)$, que tem a propriedade de ser zero para $\epsilon = 0$ [cf. Eq. (8.33)].

Vamos mostrar os seguintes resultados: Seja $\phi(\epsilon)$ na Eq.(8.40) uma função contínua e diferenciável em $\epsilon = \mu$, e de variação lenta no intervalo $|\epsilon - \mu| \sim kT$. Então se verifica que

$$\int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon) \phi(\epsilon) = \int_0^\mu d\epsilon \phi(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{\partial \phi}{\partial \epsilon} \Big|_\mu + \dots \quad (8.41)$$

ou, definindo

$$\phi(\epsilon) = \frac{d}{d\epsilon} \Phi(\epsilon) \quad \text{ou} \quad \Phi(\epsilon) = \int^\epsilon d\epsilon' \Phi(\epsilon') \quad ,$$

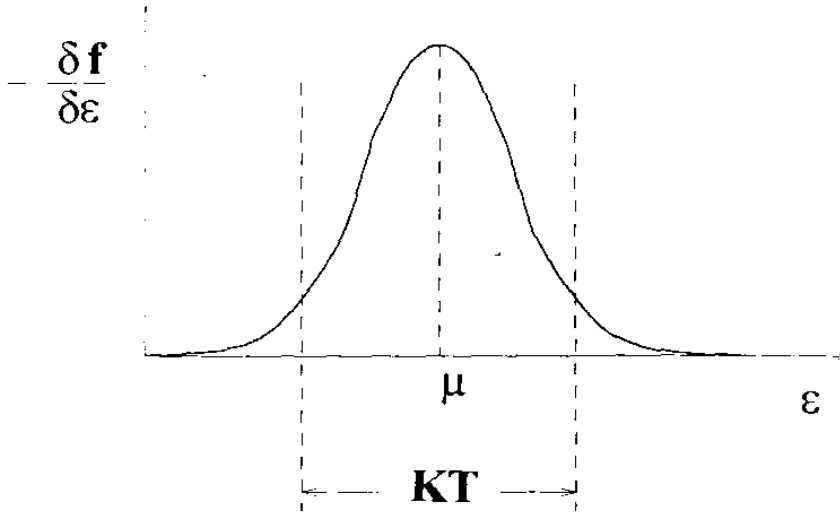


Figura 8.2:

temos a forma alternativa

$$-\int_0^{\infty} d\epsilon \Phi(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial \epsilon} = \Phi(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \epsilon^2} \Big|_{\mu} + \dots \quad (8.42)$$

Vejamos a demonstração; para isso consideramos a integral

$$I = \int_0^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) \frac{\partial \Phi}{\partial \epsilon} = f(\epsilon) \Phi(\epsilon) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} d\epsilon \Phi(\epsilon) \frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon}, \quad (8.43)$$

onde usamos integração por partes e o anulamento da parte integrada nos limites, já que $f(\infty) = 0$ e $\Phi(0) = 0$.

Mas, podemos ver que

$$-\frac{\partial}{\partial \epsilon} f(\epsilon) = \beta \frac{e^{\beta(\epsilon-\mu)}}{[e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1]^2} = \beta f(\epsilon) [1 - f(\epsilon)], \quad (8.44)$$

que é uma função na forma de sino na região $|\epsilon - \mu| \simeq kT$ (onde Figura 8.2).

Podemos observar que no limite $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) esta função se reduz a uma

função delta centrada na energia de Fermi, i.e.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) = \delta(\epsilon - \epsilon_F) \quad [\text{ou } \delta(\epsilon - \mu_0)] . \quad (8.45)$$

Neste caso temos,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \int_0^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) \frac{d\Phi}{d\epsilon} = \Phi(\mu_0) \quad (8.46)$$

Consideremos agora temperaturas maiores que zero; expandindo em série de Taylor $\Phi(\epsilon)$ ao redor de $\epsilon = \mu$, teremos

$$\Phi(\epsilon) = \Phi(\mu) + (\epsilon - \mu) \left. \frac{d\Phi}{d\epsilon} \right|_{\mu} + \dots , \quad (8.47)$$

que substituída na integral I produz termos da forma

$$\Phi(\mu) \int_0^{\infty} d\epsilon \frac{df}{d\epsilon} = \Phi(\mu) f(\epsilon) \Big|_0^{\infty} = -\Phi(\mu) , \quad (8.48)$$

$$\int_0^{\infty} d\epsilon (\epsilon - \mu)^n \frac{df}{d\epsilon} \simeq 0 , \quad \text{se } n \text{ for impar} , \quad (8.49)$$

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} d\epsilon (\epsilon - \mu)^n \frac{df}{d\epsilon} &= -\beta \int_0^{\infty} d\epsilon \frac{(\epsilon - \mu)^n e^{\beta(\epsilon - \mu)}}{[e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1]^2} = \\ &= -(kT)^n \int_0^{\infty} dx \frac{x^n e^x}{[e^x + 1]^2} = -2(kT)^n n! (1 - 2^{-n+1}) \zeta(n) , \end{aligned} \quad (8.50)$$

onde temos introduzido $x = \beta(\epsilon - \mu)$, n é par, e $\zeta(n)$ é a função zeta de Riemann,

i.e.

$$\zeta(n) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-n} .$$

Em particular

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}; \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}; \quad \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945} .$$

Assim

$$I = \int_0^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) \frac{d\Phi}{d\epsilon} \simeq$$

$$\simeq \Phi(\mu) + \sum_{r=1}^{\infty} 2(1 - 2^{1-2r}) \zeta(2r) \frac{\partial^{2r}}{\partial \epsilon^{2r}} \Big|_{\mu} \Gamma(2r - 1) (kT)^{2r}, \quad (8.51)$$

que em primeira ordem reproduz a Eq.(8.41), e também a Eq.(8.42).

Aplicamos este resultado para obter propriedades a baixas temperaturas num gás ideal de fermions de spin 1/2. Nesse caso

$$g(\epsilon) = 4\pi \times 2 \times \bar{g}(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon}, \quad (8.52)$$

A temperatura zero temos; ,

$$N = \int_0^{\infty} d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) = \int_0^{\mu} d\epsilon g(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} \mu_0^{3/2} \quad (8.53)$$

ou seja:

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} n^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (8.54)$$

Como $\mu_0 = \epsilon_F$, e sendo k_F o rádio da esfera de energia constante ϵ_F (a superfície de Fermi) temos que

$$\mu_0 = \epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = kT_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (8.55)$$

com este resultado podemos escrever em forma compacta

$$g(\epsilon) = \frac{3}{2} \frac{N}{\mu_0^{3/2}} \sqrt{\epsilon}, \quad (8.56)$$

e a densidade de estados no nível de Fermi, que tem importante papel na definição de diversas propriedades físicas, é

$$g(\epsilon) = \frac{3N}{2\epsilon_F} \quad (8.57)$$

Vejamos agora o caso $kT \ll \mu_0$; então

$$N = \int_0^{\infty} d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) = \frac{3}{2} N \mu_0^{-3/2} \int_0^{\infty} d\epsilon \sqrt{\epsilon} f(\epsilon) \simeq$$

$$\begin{aligned}
&\simeq \frac{3}{2} N \mu_0^{-3/2} \int_0^\mu d\epsilon \sqrt{\epsilon} + \frac{3}{2} N \mu_0^{-3/2} \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{\partial \sqrt{\epsilon}}{\partial \epsilon} \Big|_\mu + \dots = \\
&= \frac{3}{2} N \mu_0^{-3/2} \frac{3}{2} \mu^{3/2} + \frac{3}{2} N \mu_0^{-3/2} \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\mu}} + \dots = \\
&= \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^{3/2} \left[N + \frac{\pi^2}{8} N \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right] . \tag{8.58}
\end{aligned}$$

De (8.58) obtemos que

$$\begin{aligned}
\mu(T) &\simeq \mu_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right]^{-2/3} \simeq \\
&\simeq \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] , \tag{8.59}
\end{aligned}$$

onde usamos que $kT \ll \mu$ para reter termos só até segunda ordem e aproximar kT/μ por kT/μ_0 .

A energia interna resulta:

$$U(T, V, N) = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) \epsilon = \frac{3}{2} N \mu_0^{-3/2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{3/2} f(\epsilon), \tag{8.60}$$

onde usando (8.41) com $\phi(\epsilon) = \epsilon^{3/2}$ obtemos,

$$\begin{aligned}
U(T, V, N) &= \frac{3}{5} N \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^{3/2} \mu \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \simeq \\
&\simeq \frac{3}{2} N \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] \equiv U_0(N, V) + \tilde{U}(T, V, N), \tag{8.61}
\end{aligned}$$

que tem duas contribuições, U_0 a energia de ponto zero, e correções devidas a temperaturas finitas, i.e. \tilde{U} .

O calor específico resulta

$$\begin{aligned}
C_V(T) &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{2} k^2 \frac{T}{\mu_0} N \mu_0 = \\
&= \frac{\pi^2}{3} k^2 g(\epsilon_F) T \equiv \gamma T , \tag{8.62}
\end{aligned}$$

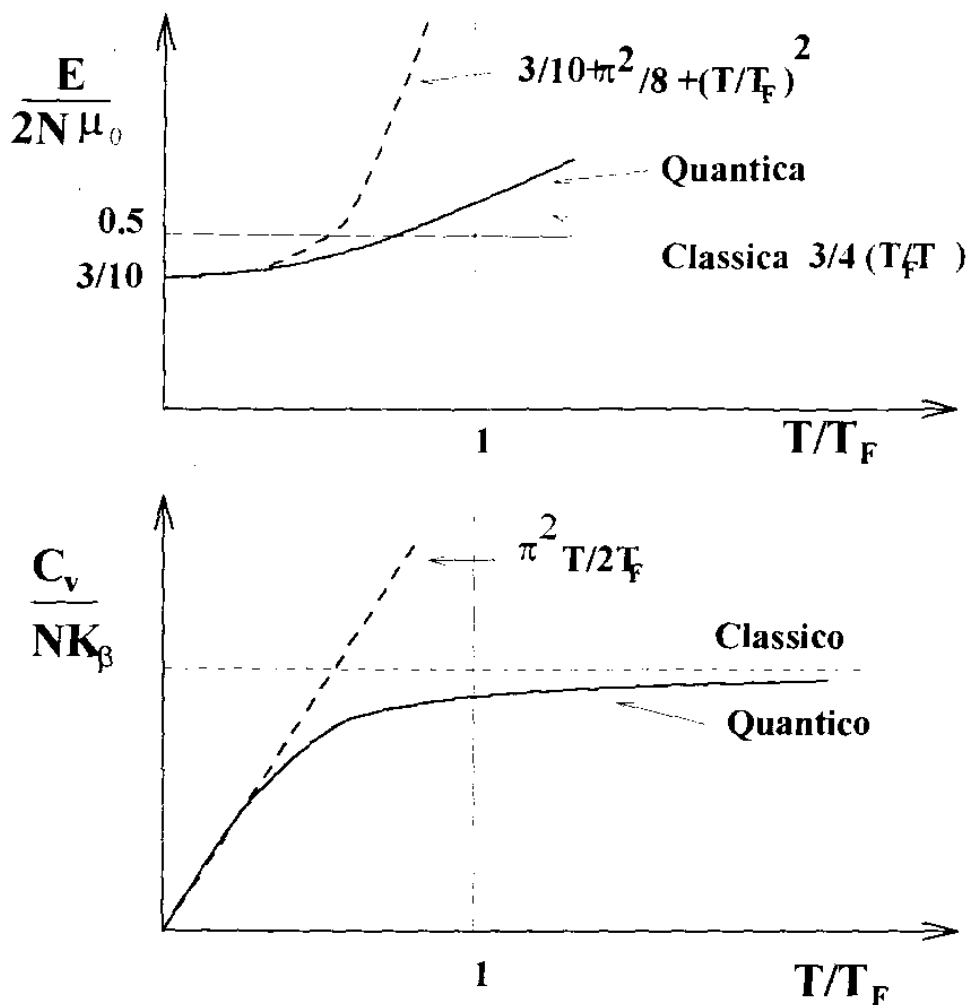


Figura 8.3:

que é zero a temperatura zero (princípio de Nernst), e cresce linearmente com a temperatura, com o coeficiente de proporcionalidade γ dependente da densidade de estados no nível de Fermi.

Graficamente energia e calor específico são ilustradas na Figura 8.3.

Quando começa a manifestar-se o comportamento nitidamente quântico que o teorema de Nernst antecipa a baixas temperaturas?

De acordo aos nossos resultados na seção sobre o limite clássico, sendo que no

caso não há potencial, deveremos ter, por inversão do critério então estabelecido, comportamento quântico quando

$$\bar{r} \ll \frac{\hbar}{\sqrt{mk_B T}} ,$$

onde \bar{r} é a distância média entre fermions. Se escrevemos $V = N\bar{r}^3$, então $\bar{r} = n^{-1/3}$, e a expressão acima pode modificar-se para

$$\Lambda_T n^{1/3} \gg 1 , \quad (\Lambda_T = \hbar/\sqrt{mk_B T})$$

ou seja, quando o comprimento de onda térmico Λ_T é muito maior que a distância média entre partículas. Podemos transformar esta relação assim

$$\frac{1}{\Lambda_T^2} = \frac{mk_B T}{\hbar^2} \ll n^{2/3} = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{(3\pi^2)^{2/3}} \mu_0$$

e com definição $k_B T_F = \mu_0$, temos aproximadamente

$$T \ll T_F \quad (\text{Obs. } 2/(2\pi^2)^{2/3} \sim 0.2)$$

Conseqüentemente a densidade constante, ao diminuir a temperatura o sistema entra no domínio quântico. A temperatura zero a função número de ocupação resulta a função degrau de Heanside

$$T = 0 , \quad f(\epsilon) = \theta(\mu_0 - \epsilon) .$$

da Figura 8.4 (vide também a Figura 8.1).

As partículas tendem a distribuir-se de forma de minimizar a energia, mas, por causa do princípio de exclusão de Pauli, não há acumulação no mais baixo nível de energia. A medida que a temperatura tende a zero, a distribuição energeticamente

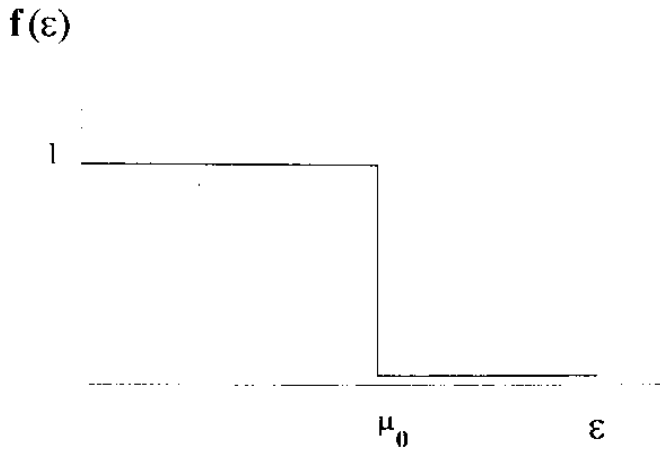


Figura 8.4:

mais favorável consiste na ocupação de sucessivos níveis de energia de partículas individuais, começando pelos de mais baixa energia e terminando no nível μ_0 , quando completa-se a acomodação de todas as partículas. Um gás de fermions tem então uma considerável energia de ponto-zero, que como temos visto equivale a $\frac{3}{5}N\mu_0$. Para um gás com uma concentração de 10^{23} fermions/ cm^3 se pode calcular que $\mu_0 \sim 5$ eV, ou $T_F \sim 10000$ K, e temos que por partícula a energia de ponto zero é da ordem de 3 eV.

O mais importante sistema ao qual aplica-se o conceito de gás ideal de fermions é ao sistema de elétrons itinerantes num metal. Os elétrons mais externos dos átomos metálicos estão fracamente ligados e podem ser idealizados como movimentando-se livremente entre a rede cristalina. Para a totalidade dos metais a temperatura de Fermi é muito alta (como exemplificado acima) e o comportamento destes elétrons de

condução é sempre quântico.

Porém tenhamos em mente que os elétrons tem carga e assim interagem através de um potencial coulombiano forte e de longo alcance ($\sim 1/r$). Assim certamente estão longe de constituir na matéria condensada um gás ideal. Voltaremos mais adiante sobre este tópico para mostrar como, numa apropriada representação aproximada, podemos aplicar - com devidas modificações - os resultados do gás ideal de fermions de spin 1/2.

Vejamos agora outras propriedades do gás ideal de fermions a baixas temperaturas. Começemos pela equação de estado; da Eq.(8.29) temos que

$$\begin{aligned} pV &= kT \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)}] = \\ &= \frac{3NkT}{2\mu_0^{3/2}} \int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)}] . \end{aligned} \quad (8.63)$$

Integrando por partes,

$$\begin{aligned} pV &= \frac{3NkT}{2\mu_0^{3/2}} \frac{2}{3} \epsilon^{3/2} \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)}] \Big|_0^\infty + \\ &+ \frac{3NkT}{2\mu_0^{3/2}} \beta \frac{2}{3} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{3/2} [1 + e^{\beta(\epsilon-\mu)}]^{-1} = \\ &= \frac{2}{3} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) = \frac{2}{3} U(T, V, N) . \end{aligned} \quad (8.64)$$

Este resultado é completamente geral (mesma expressão se tem no caso clássico); no limite de baixas temperaturas, usando a Eq.(8.61) obtemos que

$$\begin{aligned} pV &\simeq \frac{2}{5} N\mu_0 + \frac{\pi^2}{6} N\mu_0 \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 = \\ &= \frac{2}{5} N\mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] , \end{aligned} \quad (8.65)$$

onde vemos que existe uma pressão associada a energia de ponto zero (resultante do princípio de exclusão de Pauli), e o outro termo dependente da temperatura (cresce quadraticamente com ela neste limite).

A compressibilidade resulta

$$\mathcal{K} = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{1}{V} \frac{\partial p}{\partial V}, \quad (8.66)$$

mas

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} (pV) &= V \frac{\partial p}{\partial V} + p = \frac{2}{5} N \frac{\partial \mu_0}{\partial V} - \frac{\pi^2}{6} N (kT)^2 \frac{1}{\mu_0^2} \frac{\partial \mu_0}{\partial V} = \\ &= \frac{2}{5} N \mu_0 \frac{\partial \ln \mu_0}{\partial V} - \frac{\pi^2}{6} N (kT)^2 \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial \ln \mu_0}{\partial V}. \end{aligned} \quad (8.67)$$

com $\ln \mu_0 = -\frac{2}{3} \ln V + \dots$

$$\frac{\partial \ln \mu_0}{\partial V} = -\frac{2}{3V}, \text{ e então} \quad (8.68)$$

$$V^2 \frac{\partial p}{\partial V} + pV = -\frac{4}{15} N \mu_0 + \frac{\pi^2}{9} (kT)^2 \frac{1}{\mu_0}, \quad (8.69)$$

$$\begin{aligned} V^2 \frac{\partial p}{\partial V} &= -\frac{2}{3} N \mu_0 - \frac{\pi^2}{18} N (kT)^2 \frac{1}{\mu_0} = \\ &= -\frac{2}{3} N \mu_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (8.70)$$

Da Eq.(8.70) obtemos $\partial p / \partial V$, que substituído na Eq.(8.66) proporciona

$$\mathcal{K} \simeq \left\{ \frac{2}{3} n \mu_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \right\}^{-1}, \quad (8.71)$$

ou

$$\mathcal{K} \simeq \frac{3}{2n\mu_0} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right], \quad (8.72)$$

com, evidentemente, um termo de ponto zero e outro dependente da temperatura.

Para a energia livre de Hemholtz obtemos

$$\begin{aligned}
 F &= \mu N - pV \simeq \mu N - \frac{2}{5}N\mu_0 - \frac{\pi^2}{6}N\mu_0 \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \simeq \\
 &\simeq N\mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right] - \frac{2}{5}N\mu_0 - \frac{\pi^2}{6}N\mu_0 \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 = \\
 &= \frac{3}{5}N\mu_0 - \frac{1}{4}N\mu_0 \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 = \frac{3}{5}N\mu_0 \left[1 - \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right] \quad (8.73)
 \end{aligned}$$

contendo o termo de energia de ponto zero, e o termo dependente da temperatura envolvendo $\tilde{U}(T)$ e $-TS$. Calculemos então a entropia

$$S(T, V, N) = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2}N\mu_0 \frac{T}{T_F^2} = N \frac{\pi^2}{2}k \left(\frac{T}{T_F}\right), \quad (8.74)$$

satisfazendo a temperatura zero o principio de Nernst. A partir da Eq.(8.74) para a entropia recuperamos a expressão para o calor específico da Eq. (8.62), i.e.

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = N \frac{\pi^2}{2}k \left(\frac{T}{T_F}\right) = \gamma T \quad (8.75)$$

- O limite clássico (Altas temperaturas e baixas densidades, i.e. $\Lambda_T n^{1/3} \ll 1$).

Da expressão para o número de partículas temos que

$$\begin{aligned}
 \frac{N}{V} &= \frac{1}{V} \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) [e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1]^{-1} = \\
 &= \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 [Z^{-1} e^{\beta p^2/2m} + 1]^{-1}, \quad (8.76)
 \end{aligned}$$

onde temos passado para integração na variável momento p e definimos $Z = \exp\{\beta\mu\}$.

Introduzindo a variável $x^2 = \beta p^2/2m$ resulta que

$$n = \Lambda_T^{-3} \psi(Z), \quad (8.77)$$

onde

$$v(Z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 [Z^{-1} e^{x^2} + 1]^{-1} =$$

$$= Z - 2^{-3/2} Z^2 + 3^{-3/2} Z^3 - 4^{-3/2} Z^4 + \dots \quad , \quad (8.78)$$

e a Eq.(7.64) é uma forma alternativa da Eq.(8.58). Então, de (8.77) obtemos

$$\Lambda_T^3 n = Z - 2^{-3/2} Z^2 + \dots \quad , \text{ e por iteração}$$

$$Z = \Lambda_T^3 n + 2^{-3/2} (\Lambda_T^3 n)^2 + \dots \quad (8.79)$$

Mas $\beta\mu = \ln Z$ e então, para $\Lambda_T^3 n \ll 1$ (o limite clássico)

$$\begin{aligned} f(\epsilon) &= [e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1]^{-1} = [Z^{-1} e^{\beta\epsilon} + 1]^{-1} \simeq \\ &\simeq [(\Lambda_T^3 n)^{-1} e^{\beta\epsilon} + 1]^{-1} \simeq n \Lambda_T^3 e^{-\beta\epsilon} \quad , \end{aligned} \quad (8.80)$$

que é a distribuição de velocidades de Maxwell. A mais

$$\begin{aligned} \mu &= kT \ln Z \simeq kT \ln (\Lambda_T^3 n) = \\ &= -kT \ln \left[\left(\frac{mkT}{h^2} \right)^{3/2} / n \right] = -\frac{3}{2} kT \ln \left(\frac{T}{T_F} \right) \quad , \end{aligned} \quad (8.81)$$

é o potencial químico no limite clássico, negativo e crescentemente negativo com temperaturas crescentes.

Por outro lado a equação de estado resulta:

$$\begin{aligned} pV &= kT \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \ln [1 + Z e^{-\beta\epsilon}] = \frac{2}{3} U(T, V, \mu) = \\ &= \frac{2}{3} \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \epsilon [1 + Z^{-1} e^{\beta\epsilon}]^{-1} = \\ &= \frac{2}{3} V \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{p^2}{2m} [1 + Z^{-1} e^{\beta p^2/2m}]^{-1} = \\ &\simeq kT (V/\Lambda_T^3) [Z - 2^{-5/2} Z^2 + \dots] \quad , \end{aligned} \quad (8.82)$$

ou

$$pV = [NkT / (\Lambda_T^3 n)] [Z - 2^{-5/2} Z^2 + \dots] \simeq$$

$$\simeq NkT \left[1 + 2^{-5/2} (\Lambda_T^3 n) + \dots \right] , \quad (8.83)$$

i.e. a equação do gás ideal clássico mais correções em potências crescentes de $\Lambda_T^3 n$ ($\ll 1$).

Elétrons em Sólidos.(um breve comentário)

Ao redor de 1928 Sommerfeld mostrou que as propriedades termodinâmicas e de transporte dos metais podiam ser entendidas invocando a estatística de Fermi-Dirac. Mais tarde, corrigidas por Wilson de forma a incluir o efeito da rede cristalina de íons passou a constituir as bases da moderna teoria da matéria condensada. Funcionando bem, um certo paradoxo surge aqui. Porque o modelo do gás ideal funciona tão bem quando aplicado aos elétrons, se sabemos que estes interagem entre eles através de forças Coulombianas (forte e de longo alcance, e conseqüentemente não é um gás ideal?.

A resposta foi dada por Fermi, Landau, Debye e outros com base em que por causa da própria interação, os elétrons móveis produzem efeitos de polarização que blindam à interação Coulombiana de longo alcance. Estes elétrons acompanhados da “nuvem” de polarização formam um sistema das chamadas quasi-partículas fracamente interagentes.

Como sabemos, no tratamento do sólido a aproximação de Born-Oppenheimer permite - num tratamento cartesiano reducionista - separar o estudo da dinâmica das partes eletrônicas e iônicas. Como descrito no gráfico (vide Figura:8.5), os íons - uma vez descritos num sistema de coordenadas normais - podem ser tratados na aproximação harmônica (sua termodinâmica estatística será esboçada na seção seguinte

sobre bosons). Os estados eletrônicos, como já mencionado, tratados na aproximação de quasi-partículas de Landau. Vamos descrever sumariamente como realizar esta aproximação.

Por causa da interação Coulombiana não podemos escrever a função de onda eletrônica como um único determinante de funções de uma partícula, com estas funções sendo as soluções na teoria de bandas, i.e. soluções da equação de Schroedinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_L(\vec{r}) \right] \varphi_{n\vec{k}\sigma}^0(\vec{r}, s) = \epsilon_{n\vec{k}\sigma}^0 \varphi_{n\vec{k}\sigma}^0(\vec{r}, s) \quad ,$$

onde V_L é a energia de interação entre o elétron e os íons. (n, \vec{k}, σ) , como sabido, são os índices de banda, n , de pseudo-momentum \vec{k} formando valores sobre a primeira zona de Brillouin, e o índice de spin σ). Devemos introduzir a interação Coulombiana, e como esta acopla a dinâmica de todas as partículas, a função de onda deve ser uma série infinita de funções determinantis construídas com as φ^0 . Porém, por causa dos argumentos avançados previamente, podemos esperar uma reformulação do problema em termos de uma nova representação que substitua os elétrons por novas entidades fracamente interagentes: as quasi-partículas de Landau.

Vamos fazer uma muito sucinta descrição da introdução desta, chamada na literatura, aproximação de elétrons individuais [Ao leitor interessado sugerimos os textos: F. Seitz, *Modern Theory of Solids* (Mc Graw-Hill, New York, 1940); L.Hedin and S. Linquist, *Solid State Physics Series*, vol. 23 (Academic New York, 1969); M. Cohen, em *Proc. Inst. School of Physics, Enrico Fermi, Course 37*, W. Marshall, editor (Academic, New York, 1967)].

A forma de aproximação mais simples de todas é a chamada Aproximação de

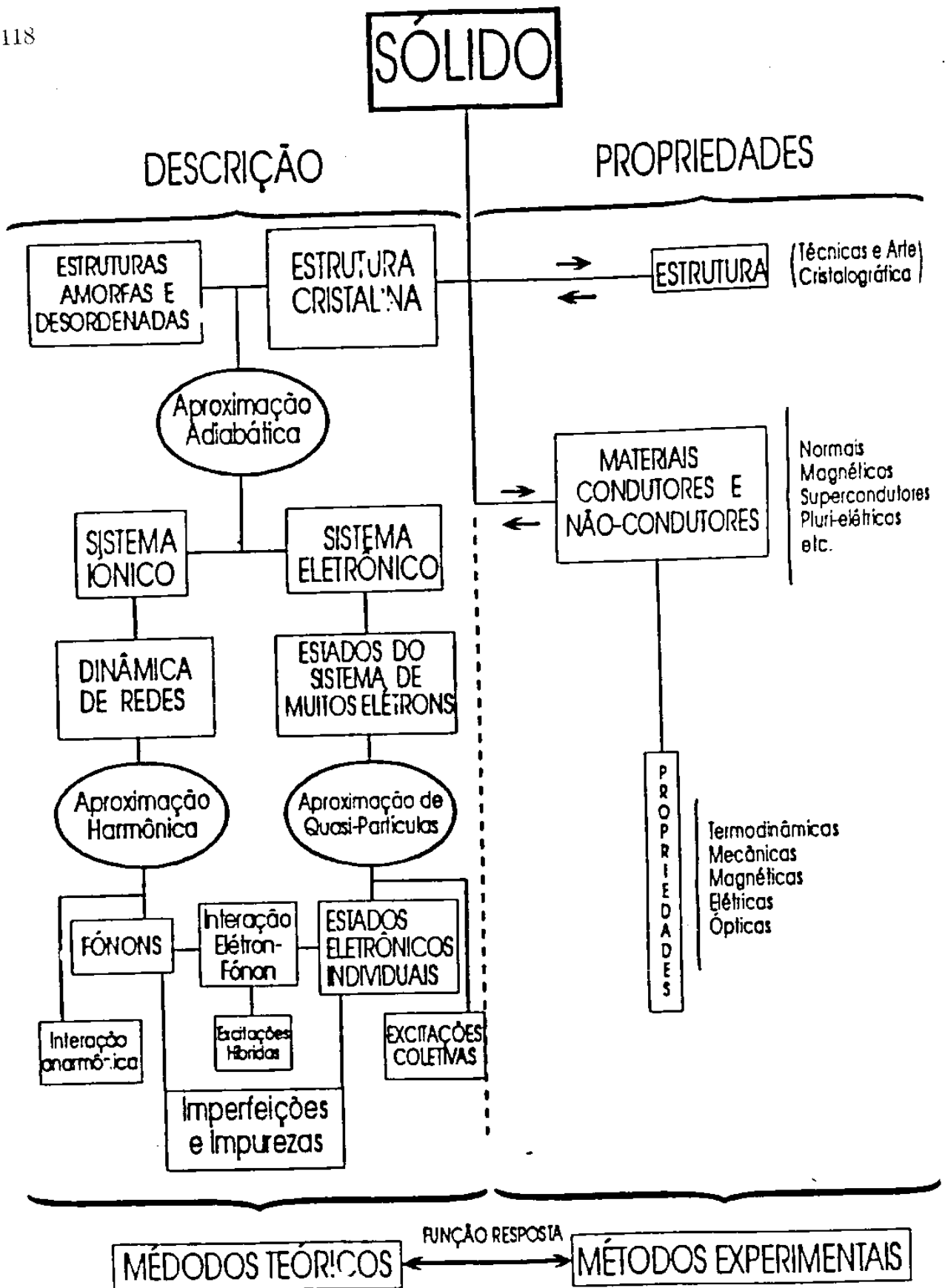


Figura 8.5: Esquema geral do estudo de sistemas em estado sólido

Hartree-Fock. Nela usa-se o Ansatz de impor uma única função de onda determinantal com funções de uma quasi-partícula $\varphi_{n\vec{k}\sigma}$ na forma

$$\Psi_{n_1\vec{k}_1\sigma_1, \dots, n_N\vec{k}_N\sigma_N}(\vec{r}_1s_1, \dots, \vec{r}_Ns_N) = \det \left\| \varphi_{n\vec{k}\sigma}(\vec{r}, s) \right\| . \quad (8.84)$$

As funções φ são seguidamente determinadas por um método variacional (Schroedinger-Ritz) consistente em escolher aquelas que minimizam a energia

$$E\{\varphi\} = \langle \det \left\| \varphi_{n\vec{k}\sigma} \right\| |H| \det \left\| \varphi_{n\vec{k}\sigma} \right\| \rangle , \quad (8.85)$$

para obter que elas satisfazem uma equação tipo Schroedinger não linear, i.e.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_L(\vec{r}) + V^H(\vec{r}) + A(\vec{r}) \right] \varphi_{n\vec{k}\sigma}(\vec{r}, s) = \epsilon_{n\vec{k}\sigma} \varphi_{n\vec{k}\sigma}(\vec{r}, s) , \quad (8.86)$$

onde

$$V^H(\vec{r})\varphi_{n\vec{k}\sigma} = \sum_{n'\vec{k}'\sigma'} n_{n'\vec{k}'\sigma'} \int d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left| \varphi_{n'\vec{k}'\sigma'}(\vec{r}', s') \right|^2 \varphi_{n\vec{k}\sigma} , \quad (8.87)$$

$$A(\vec{r})\varphi_{n\vec{k}\sigma} = \sum_{n'\vec{k}'\sigma'} n_{n'\vec{k}'\sigma'} \int d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{n'\vec{k}'\sigma'}(\vec{r}', s') \varphi_{n\vec{k}\sigma}(\vec{r}', s') \varphi_{n'\vec{k}'\sigma'}(\vec{r}', s') . \quad (8.88)$$

Aqui V^H é o potencial de Hartree que, como se vê, pode ser interpretado como o potencial de interação tipo Coulombiano entre a quasi-partícula no estado $|n\vec{k}\sigma\rangle$ e a densidade de carga media de todas as outras quasi-partículas. A é o chamado potencial de troca (observe sua expressão) que é dependente do spin sendo o responsável pelas propriedades magnéticas do sistema (paramagnetismo, ferromagnetismo de Heisenberg, antiferromagnetismo de Weil, etc). Por estas razões, a aparição de V^H e A se designa como aproximação de campo médio.

Deve observar-se a presença dos números de ocupação $n_{n, \vec{k}, \sigma}$ indicando os estados presentes na função de onda determinantal. Assim as autoenergias do problema são funcionais destas quantidades, $\epsilon_{\vec{n}, \vec{k}, \sigma} \left\{ n_{n, \vec{k}', \sigma'} \right\}$, i.e. a energia dos níveis de partículas individuais dependem da ocupação destes níveis, por isso é que também o método envolve um cálculo auto-consistente. Observar que as Eqs. (8.86) são não-lineares e acoplam todos os estados em número de N .

Como dito esta é a mais elementar das aproximações de campo médio; nela, vide Eq.(8.87), a interação não é blindada (vide Apêndice seguinte) e requer então aprimoramento para incluir esse efeito e os efeitos de correlação entre elétrons que a aproximação de campo médio ignora. A solução mais apropriada do problema está na arte da teoria de Estados Eletrônicos na matéria condensada.

Apêndice: O Potencial Coulombiano Blindado no Gás de Elétrons

Consideremos um gás de elétrons móveis na presença de um fundo positivo, rígido, este último para assegurar a neutralidade de carga e estabilizar o sistema. Uma carga $e^* \delta(\vec{r})$, é colocada na origem, que, na ausência dos elétrons, produz na posição \vec{r} um potencial Coulombiano e^*/r . Porém os elétrons estão presentes e a presença de e^* deve induzir uma densidade de carga inhomogênea neles, digamos, $-e n(\vec{r})$ em relação à carga uniforme original $-e n_0$.

Assim, em cada ponto \vec{r} devemos ter um potencial $\varphi(\vec{r})$ satisfazendo a equação de Poisson

$$\nabla^2 \varphi(\vec{r}) = 4\pi e \delta n(\vec{r}) - 4\pi e^* \delta(\vec{r}) \quad , \quad (8.89)$$

onde $\delta n(\vec{r}) = n(\vec{r}) - n_0$.

Vamos admitir que, na posição \vec{r} , cada elétron tem a energia

$$\epsilon(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\varphi(\vec{r}) \quad . \quad (8.90)$$

composta da contribuição de energia cinética e a contribuição de energia potencial $-e\varphi(\vec{r})$, e uma distribuição de Fermi-Dirac local

$$f_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left[1 + \exp \left\{ \beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\varphi(\vec{r}) - \mu \right) \right\} \right]^{-1} \quad . \quad (8.91)$$

Então

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{e} \quad \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}(\vec{r}) = n_0 \quad , \quad (8.92)$$

e

$$\begin{aligned} \delta n(\vec{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} (f_{\vec{k}}(\vec{r}) - f_{\vec{k}}) \simeq -e\varphi(\vec{r}) \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} = \\ &= e\varphi(\vec{r}) \frac{1}{V} \int_0^\infty d\epsilon \bar{g}(\epsilon) \left| \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right| = \varphi(\vec{r}) / 4\pi e \Lambda_0^2 \quad , \end{aligned} \quad (8.93)$$

onde temos usado que $\partial f / \partial \epsilon$ é negativa, e temos definido

$$\frac{1}{\Lambda_0^2} = 4\pi e^2 \frac{1}{V} \int_0^\infty d\epsilon \bar{g}(\epsilon) \left| \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right| \quad , \quad (8.94)$$

com Λ_0 tendo dimensões de cm.

A transformada de Fourier da equação de Poisson é

$$\begin{aligned} -q^2 \varphi(\vec{q}) &= -4\pi e^* + 4\pi e \delta n(\vec{q}) = \\ &= -4\pi e^* + \frac{\varphi(\vec{q})}{\Lambda_0^2} \quad , \end{aligned} \quad (8.95)$$

ou seja

$$\varphi(\vec{q}) = 4\pi e^* / \left(q^2 + \frac{1}{\Lambda_0^2} \right) \quad , \quad (8.96)$$

e também

$$-e \delta n(\vec{q}) = -e^*/V (1 + \Lambda_0^2 q^2) \quad (8.97)$$

Esta última expressão nos diz que, como esperado, a carga induzida tem sinal oposta à carga colocada.

As antitransformadas Fourier do potencial e da carga induzida são

$$\varphi(\vec{r}) = -e^* \frac{e^{-r/\Lambda_0}}{r} \quad (8.98)$$

$$-e \delta n(\vec{r}) = -e^* \frac{e^{-r/\Lambda_0}}{4\pi \Lambda_0^2 r} \quad (8.99)$$

Vemos assim que o potencial tem a forma de um potencial de curto alcance, da ordem de Λ_0 , em lugar do potencial Coulombiano de longo alcance. A mais, a carga de polarização está concentrada ao redor da carga presente e o seu valor total é

$$\int d^3r [-e \delta n(\vec{r})] = -eV \delta n(\vec{q} = 0) = -e^* \quad (8.100)$$

i.e. igual a contrária a e^* . A interpretação do efeito é mais ou menos imediata: uma carga positiva ($e^* > 0$) atrai elétrons nas suas imediações, enquanto que uma negativa ($e^* < 0$) os repel. Como resultado total, uma carga de prova à distância r “vê” uma carga efetiva na origem formada pela carga presente alterada pela carga de polarização. Como a maior parte da carga de polarização, como vimos está concentrada numa região das dimensões de Λ_0 em torno de e^* , fora dessa região o potencial é praticamente nulo (isto é ilustrado na Figura 8.6).

Calculamos agora Λ_0 , primeiro no caso de $T = 0 \text{ K}$. Temos,

$$\frac{1}{\Lambda_0^2} = 4\pi\epsilon^2 \frac{1}{V} \int_0^\infty d\varepsilon \bar{g}(\varepsilon) \left| \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right| = 4\pi e^2 \frac{1}{V} \int_0^\infty d\varepsilon \bar{g}(\varepsilon) \delta(\varepsilon - \varepsilon_F) =$$

$$= 4\pi e^2 \bar{g}(\varepsilon_F) N = 3\pi e^2 n / \varepsilon_F = 3\pi e^2 n / kT_F \quad , \quad (8.101)$$

o que nos diz que $\Lambda_0^2 \sim n^{-1/3}$

No limite clássico,

$$\frac{1}{\Lambda_0^2} = 4\pi e^2 \frac{1}{V} \int_0^\infty d\varepsilon \bar{g}(\varepsilon) f(\varepsilon) = \frac{4\pi n e^2}{kT} \quad , \quad (8.102)$$

e $\Lambda_0^2 \sim kT/n^{1/2}$

Vejamos alguns valores: seja

$$n \sim 10^{23} \text{ cm}^{-3} \quad , \text{ com } \varepsilon_F \sim 1 \text{ eV} \rightarrow \Lambda_{FT} \sim 3 \times 10^{-9} \text{ cm}$$

(FT são iniciais de Fermi - Thomas a quem se deve o tratamento quântico). Este seria o caso de um metal.

Num semiconductor dopado, digamos que temos $n = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $T = 300K$,
 $\rightarrow \Lambda_{DH} \sim 10^{-6} \text{ cm}$ (DH são iniciais de Debye-Hückel a quem se deve o tratamento clássico)

Vejamos agora a conexão com as equações de Maxwell. De

$$\text{div } \vec{D}(\vec{r}) = -4\pi e^* \delta(\vec{r}) \quad , \quad (8.103)$$

$$\text{div } \vec{E}(\vec{r}) = -4\pi e^* \delta(\vec{r}) + 4\pi e \delta n(\vec{r}) \quad , \quad (8.104)$$

e

$$\vec{D}(\vec{r}) = \int d^3r' \epsilon(\vec{r} - \vec{r}') \vec{E}(\vec{r}') \quad , \quad (8.105)$$

onde ϵ é a constante dielétrica local, tomando a transformada Fourier obtemos

$$-i\vec{q} \cdot \vec{D}(\vec{q}) = \epsilon(\vec{q}) \left[-i\vec{q} \cdot \vec{E}(\vec{q}) \right] = -4\pi e^* \quad ,$$

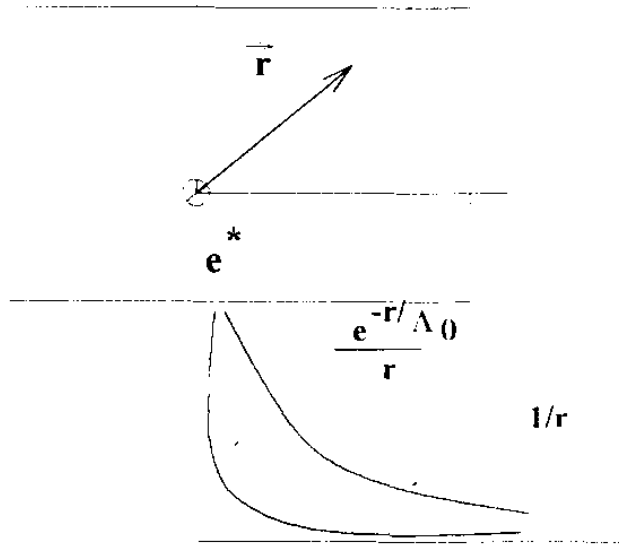


Figura 8.6:

$$-i \vec{q} \cdot \vec{E}(\vec{E}) = -4\pi e^* + 4\pi e \delta n(\vec{q}) \quad (8.106)$$

Dividindo ambas expressões obtemos

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{q})} = 1 - \frac{e \delta n(\vec{q})}{e^*} = 1 - \frac{1}{1 + \Lambda_0^2 q^2} \quad (8.107)$$

ou

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{q})} = \frac{1 + \Lambda_0^2 q^2 - 1}{1 + \Lambda_0^2 q^2} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\Lambda_0^2 q^2}} \quad (8.108)$$

e

$$\epsilon(\vec{q}) = 1 + \frac{1}{\Lambda_0^2 q^2} \quad (8.109)$$

Como a interação Coulombiana e^*/r tem a transformada

$$\mathcal{F}_{coulomb}(\vec{q}) = 4\pi e^*/q^2 \quad (8.110)$$

o potencial Coulombiano efetivo, num médio de constante dielétrica $\epsilon(\vec{q})$ é

$$\begin{aligned}\varphi_{eff}(\vec{q}) &= \frac{\varphi_{coulomb}(\vec{q})}{\epsilon(\vec{q})} = \\ &= \frac{4\pi e^*}{q^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{\Lambda_0^2 q^2}} = \frac{4\pi e^*}{q^2 + \frac{1}{\Lambda_0^2}},\end{aligned}\tag{8.111}$$

que coincide com o φ obtido na análise anterior.

8.1.2 Sistema de Bosons

Neste caso temos as fórmulas básicas,

$$\nu(\epsilon) = \frac{1}{[e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1]} \quad , \quad (8.112)$$

$$U(T, V, \mu) = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \epsilon \nu(\epsilon) \quad , \quad (8.113)$$

$$N(T, V, \mu) = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \nu(\epsilon) \quad , \quad (8.114)$$

$$\mathcal{J}(T, V, \mu) = -kT \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \ln [1 - e^{-\beta(\epsilon-\mu)}] \quad , \quad (8.115)$$

$$F(T, V, N) = N\mu + kT \int_0^\infty d\epsilon \bar{g}(\epsilon) \ln [1 - e^{-\beta(\epsilon-\mu)}] \quad (8.116)$$

Como vimos $pV = -\mathcal{J}$, e assim

$$\begin{aligned} pV &= -kT \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \ln [1 - e^{-\beta(\epsilon-\mu)}] = \\ &= -kT \frac{V}{4\pi^2} (2s+1) \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \frac{2}{3} \epsilon^{3/2} \ln [1 - e^{-\beta(\epsilon-\mu)}] \Big|_0^\infty + \\ &+ kT \frac{V}{4\pi^2} (2s+1) \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \frac{2}{3} \beta \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{3/2} [e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1]^{-1} = \\ &= \frac{2}{3} \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \epsilon \nu(\epsilon) = \frac{2}{3} U \quad , \quad (8.117) \end{aligned}$$

ou seja $pV = (2/3)U$, mesmo resultado que para fermions e no caso clássico, em cada um, claro, colocando a correspondente expressão para U .

No caso de bosons não temos expressões assintóticas para baixas temperaturas simples como foi no caso dos fermions. Consideremos, em continuação, antes de passar para casos particulares, o limite clássico, o que faremos simultaneamente para bosons e fermions.

Gases Ideais de Fermions e de Bosons: (Limite Semiclássico).

No caso do gás ideal de fermions e de bosons, temos que o número total de partículas é dado por¹

$$N = (2s + 1) \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\sqrt{\epsilon}}{[e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1]} \quad (8.118)$$

Esta expressão implicitamente determina o potencial químico μ do gás em termos da temperatura T e da densidade n .

As vezes é interessante definir o número de partículas com energias no intervalo $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ que é

$$dN(\epsilon) = (2s + 1) \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1} d\epsilon \quad (8.119)$$

Introduzindo a variável $x = \beta\epsilon$ podemos alternativamente escrever

$$n = (2s + 1) \frac{(mkT)^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{e^{x-\beta\mu} \pm 1} \quad (8.120)$$

O potencial grande-canônico, ou, por outras, a equação de estado é

$$-\mathcal{J}(T, V, \mu) = pV = \pm (2s + 1) \frac{Vm^{3/2}kT}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1}, \quad (8.121)$$

que integrando por partes produz

$$pV = \frac{2}{3} (2s + 1) \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1} \quad (8.122)$$

Observando que $\epsilon^{3/2} = \epsilon\sqrt{\epsilon}$ e $g(\epsilon) = (2s + 1) \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \sqrt{\epsilon}$, e que

$$U(T, V, \mu) = \int_0^\infty dN(\epsilon) \sqrt{\epsilon} = \int_0^\infty d\epsilon \epsilon g(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1}, \quad (8.123)$$

temos nos dois casos, como já vimos, que

$$pV = \frac{2}{3}U \quad (8.124)$$

¹ O sinal superior se refere a fermions e o inferior a bosons: o mesmo em todas as expressões desta seção.

Novamente, com $x = \beta\epsilon$ obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{J} = -pV &= -\frac{2}{3}(2s+1) \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2}h^3} (kT)^{5/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{e^{x-\beta\mu} \pm 1} \equiv \\ &\equiv T^{5/2} V f(\beta\mu) \quad , \end{aligned} \quad (8.125)$$

que nos diz que \mathcal{J} é uma função homogênea de ordem 5/2 em μ e T . Assim

$$S = \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial T} \quad \text{e} \quad N = -\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mu} \quad (8.126)$$

são funções homogêneas de ordem 3/2, e S/N é homogênea de ordem zero, i.e. , como

$S \sim T^{3/2} g_1(\beta\mu)$ e $N \sim T^{3/2} g_2(\beta\mu)$, então

$$\frac{S}{N} = \phi(\beta\mu) \quad . \quad (8.127)$$

Isto nos diz que em processos adiabáticos (isoentrópico $S = \text{constante}$) a quantidade

$$\beta\mu = \text{Constante} \quad . \quad (8.128)$$

Então

$$\frac{n}{T^{3/2}} = \frac{N}{V} \frac{1}{T^{3/2}} = g(\beta\mu) = \text{const.} \quad , \quad (8.129)$$

e assim, para N fixo, em processo adiabático

$$VT^{3/2} = \text{constante} \quad , \quad (8.130)$$

e usando a expressão para pV

$$pV^{5/3} = \text{constante} \quad . \quad (8.131)$$

Estas expressões são idênticas à relação clássica de Poisson $pV^\gamma = \text{constante}$, com $\gamma = C_p/C_v = 5/3$ no gás ideal clássico. No caso quântico o valor 5/3 não tem relação com os calores específicos.

Consideremos agora aproximarmos ao limite clássico, lembrando que implica

$$e^{-\beta\mu} = e^{\beta|\mu|} \gg 1, \quad (8.132)$$

com

$$\mu \rightarrow -kT \ln \left[\left(\frac{mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{1}{n} \right] = -kT \ln \left(\frac{T}{\theta_t} \right)^{3/2}, \quad (8.133)$$

e onde $k_B\theta_t = 2\pi h^2 n^{2/3}/m$. Neste limite

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{e^{x-\beta|\mu|} \pm 1} &\simeq \int_0^\infty dx x^{3/2} e^{-x-\beta|\mu|} (1 \mp e^{-x-\beta|\mu|}) = \\ &= \frac{3}{4} \sqrt{\pi} e^{-\beta|\mu|} \left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{-\beta|\mu|} \right), \end{aligned} \quad (8.134)$$

e com este resultado obtemos

$$\mathcal{J} = -pV \simeq -(2s+1) \frac{Vm^{5/2} (kT)^{5/2}}{(2\pi)^{3/2} \hbar^3} e^{-\beta|\mu|} \left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{-\beta|\mu|} \right). \quad (8.135)$$

Na primeira contribuição desta expressão, usando o limite clássico de μ produz precisamente o resultado clássico; o seguinte termo é então uma correção de origem quântica. Podemos alternativamente escrever:

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_{clássico} \pm (2s+1) \frac{Vm^{3/2} (kT)^{5/2}}{16\pi^{3/2} \hbar^3} e^{-2\beta|\mu|}, \quad (8.136)$$

e obter os resultados

$$F(T, V, N) = F_{clássico} \pm \frac{\pi^{3/2}}{2(2s+1)} \frac{N^2 \hbar^3}{VT^{1/2} m^{3/2}}, \quad (8.137)$$

$$\begin{aligned} pV &= NkT \left[1 \pm \frac{\pi^{3/2}}{2(2s+1)} \frac{N\hbar^3}{V(mkT)^{3/2}} \right] = \\ &= NkT \left[1 \pm \frac{0.18}{2s+1} n \Lambda_T^3 \right] \end{aligned} \quad (8.138)$$

$$C_V = Nk \left[\frac{3}{2} \mp \frac{0.09}{2s+1} n \Lambda_T^3 \right]. \quad (8.139)$$

Mais uma vez fica claro que o limite clássico é esperado quando $\Lambda_T n^{1/3} \ll 1$.

Vejamos em continuação casos particulares de estatística de Bose- Einstein, quais são vibrações iônicas e radiação de corpo negro.

Vibrações da Rede Cristalina: (Distribuição de Planck)

Os átomos num sólido vibram ao redor das suas posições de equilíbrio com pequenas amplitudes. Essas vibrações se propagam na forma de ondas

$$A_{\mu \vec{q}} = \exp \{ i (\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_{\mu q} t) \} ,$$

onde $\omega_{\mu q} = s_{\mu} q$ é a relação de dispersão frequência- vetor de onda, (modelo de Debye) e μ é a polarização (uma longitudinal, dois transversais).

Vamos calcular propriedades termodinâmicas deste modelo.

A função de partição do modo $\mu \vec{q}$ é

$$Z_{q\mu} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})\beta \hbar \omega_{q\mu}} = \left[2 \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_{q\mu} \right) \right]^{-1} ,$$

enquanto a energia livre é

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \prod_{q\mu} Z_{q\mu} = -kT \sum_{q\mu} \ln Z_{q\mu} .$$

Consideremos os níveis de energia como quase contínuos e assim

$$\sum_q \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3q = \frac{V}{(2\pi)^3} \int q^2 dq d\Omega .$$

De $\omega_{q\mu} = s_{\mu} q$, obtemos $q^2 = \omega^2/s^2$, $dq = d\omega/s$, e então

$$\sum_{q\mu} \rightarrow \sum_{\mu} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\omega d\Omega \frac{\omega^2}{s_{\mu}^3} \equiv \sum_{\mu} \int \frac{d\Omega}{4\pi} \int d\omega g_{\mu}(\omega) .$$

Os limites de integração são zero e ω_D , a frequência tal que

$$\sum_{\mu} \int d\omega g_{\mu}(\omega) = 3N \quad (\text{implica } \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega_D^3}{s^3} = 3N)^* .$$

onde N é o número de átomos. ^{*2}

A energia livre resulta

$$F = kT \sum_{\mu} \int d\omega g_{\mu}(\omega) \ln 2 \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) ,$$

enquanto energia interna é por sua vez dada por

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{q\mu} \ln \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_{q\mu} \right) = \\ &= \sum_{q\mu} \frac{1}{2} \hbar \omega_{q\mu} \cosh \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_{q\mu} \right) = \\ &= \sum_{q\mu} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_{q\mu} + \hbar \omega_{q\mu} \nu(\omega_{q\mu}) \right] = \sum_{q\mu} \hbar \omega_{q\mu} \left(\nu(\omega_{q\mu}) + \frac{1}{2} \right) , \end{aligned}$$

com $\nu(\omega) = [e^{\beta \hbar \omega} - 1]^{-1}$

A capacidade calorífica a volume constante é

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial U}{\partial \beta} = k \sum_{\mu} \int_0^{\omega_D} d\omega g_{\mu}(\omega) \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{[e^{\beta \hbar \omega} - 1]^2} \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 ,$$

e usando que $g(\omega) \propto \omega^2$ segue-se que

$$C_V \propto \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 (\beta \hbar \omega)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{[e^{\beta \hbar \omega} - 1]^2} ,$$

e definindo $x = \beta \hbar \omega$ e $\theta_D = \hbar \omega_D / k$, com $d\omega = dx / \beta \hbar$, $\omega^2 = x^2 / \beta^2 \hbar^2$, temos

$$C_V \propto \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} dx x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \equiv \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 f \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$$

Vejamos casos limites:

² Se tomamos todas as velocidades s_{μ} iguais, e $\omega_D^3 = 6\pi^2 s^3 n$

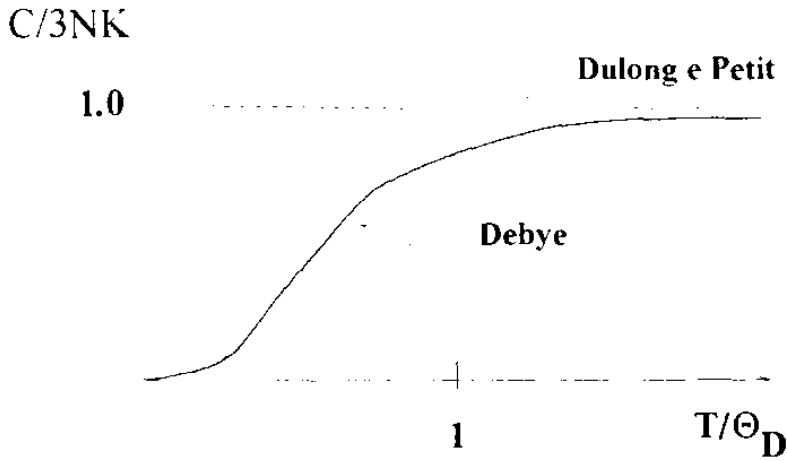


Figura 8.7:

a) $T \gg \theta_D$, $x_D \ll 1$

$$\int_0^{x_D} dx x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \simeq \int_0^{x_D} dx [f(x_D) + (x - x_D) f'(x_D) + \dots] \simeq \int_0^{x_D} dx f(x_D) + 0 (x_D^2)^* = x_D^5 \frac{e^{x_D}}{[e^{x_D} - 1]^2} \simeq x_D^3 ,$$

e $C_V = \text{Const.}$ (que é $3Nk$) ^{*3}

b) A baixas temperaturas, $T \ll \theta_D$, $x_D \gg 1$

$$C_V \propto \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 f(\infty) \sim T^3 ,$$

resultados ilustrados na Figura 8.7

Modelo de Einstein.

Não há dispersão de frequências, i.e. $\omega_{q\mu} = \omega_\mu$ independente de q . Então $g(\omega) =$

$3N\delta(\omega - \omega_0)$ e

$$C_V = 3Nk \int d\omega \delta(\omega - \omega_0) (3h\omega)^2 \frac{e^{3h\omega}}{[e^{3h\omega} - 1]^2} =$$

$$3 \int_0^{x_D} dx (x - x_D) f'(x_D) = f'(x_D) \int_{x_D}^{\infty} d\xi \xi = -f'(x_D) \frac{x_D^2}{2}$$

$$= 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} + 1)^2}, \text{ com } \hbar\omega_0 = k\theta_E.$$

a) Altas temperaturas, $\theta_E/T \ll 1$, e temos que

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{1}{(\theta_E/T)^2} = 3Nk;$$

b) Baixas temperaturas, $\theta_E/T \gg 1$, resultando em que

$$C_V \propto \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\theta_E/T}$$

que é uma manifestação da existência de um “gap” no espectro de excitações.

Influência da Energia de Ponto Zero a Baixas Temperaturas.

Dada a dependência do calor específico de um sólido a volume constante com a temperatura, nos casos clássicos e quânticos, mostra-se que a área compreendida entre ambas curvas corresponde à energia de ponto zero (vide Figura 8.8). De fato:

A energia interna é

$$U = \int_0^{\omega_D} d\omega \mathcal{D}(\omega) \left[\hbar\omega\nu(\omega) + \frac{1}{2}\hbar\omega \right] = \int_0^{\omega_D} d\omega \mathcal{D}(\omega) u(\omega),$$

onde $u(\omega) = \frac{1}{2}\hbar\omega + \hbar\omega\nu(\omega)$, e $\nu(\omega) = 1/[e^{\beta\hbar\omega} - 1]$. No limite clássico $U \rightarrow 3NkT$

ou

$$U_{\text{clássico}} \rightarrow kT \int_0^{\omega_D} d\omega \mathcal{D}(\omega),$$

já que $\nu(\omega) \rightarrow kT/\hbar\omega$.

Calculemos agora $\int_0^\infty (C_\infty - C_V) dT$, onde $C_\infty = \frac{\partial U_{\text{clássico}}}{\partial T} = k \int_0^{\omega_D} d\omega \mathcal{D}(\omega)$, e

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \int_0^{\omega_D} d\omega \mathcal{D}(\omega) \frac{\partial u(\omega)}{\partial T}.$$

Assim

$$\int_0^\infty (C_\infty - C_V) dT = \int_0^\infty dT \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\partial}{\partial T} [kT - u(\omega)] \mathcal{D}(\omega) =$$

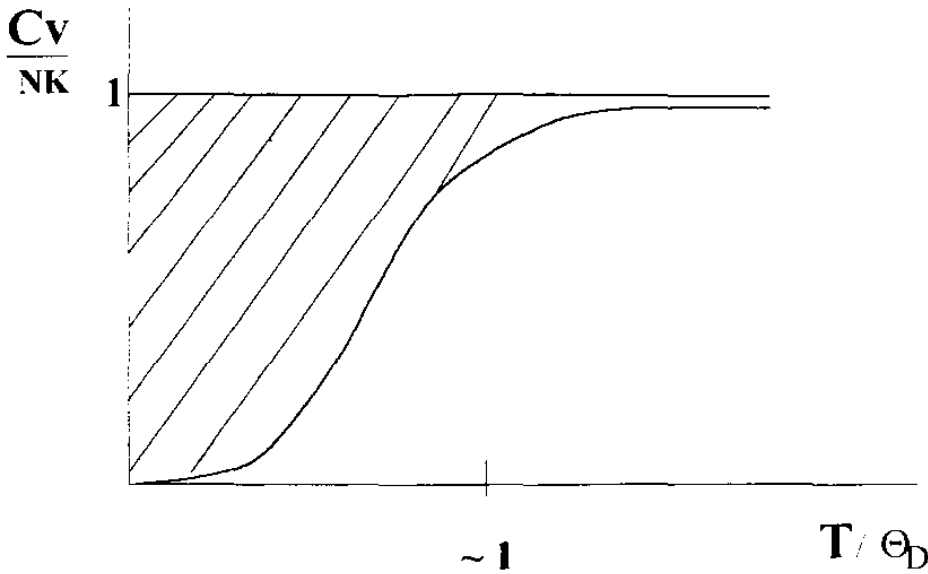


Figura 8.8:

$$\begin{aligned} \int_0^{\omega_D} d\omega [kT - u(\omega, T)]_{T=0}^{T=\infty} \mathcal{D}(\omega) &= \int_0^{\omega_D} d\omega u(\omega, 0) \mathcal{D}(\omega) = \\ &= \int_0^{\omega_D} d\omega \mathcal{D}(\omega) \frac{1}{2} h\omega, \end{aligned}$$

que é a energia de ponto zero dos N osciladores harmônicos.

- Caso da radiação de Corpo Negro: sem entrar em detalhes resumimos os resultados:

$$dN(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta h\omega} - 1}$$

é o número defótons no intervalo $(\omega, \omega + d\omega)$, e

$$d\varepsilon(\omega) = \frac{Vh}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta h\omega} - 1}$$

é a fração de energia $d\varepsilon = h\omega dN$ nesse intervalo. Vejamos casos limites:

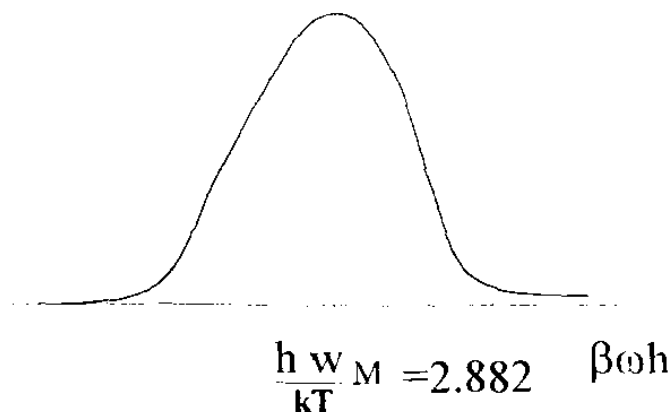
$\varepsilon(\omega)$ 

Figura 8.9:

a) $\hbar\omega \ll kT$; $\beta\hbar\omega \ll 1$

$$d\varepsilon(\omega) \simeq \frac{V\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \frac{kT}{\hbar\omega} \sim T\omega^2$$

que é a lei de Jeans-Rayleigh.

b) $\hbar\omega \gg kT$

$$d\varepsilon(\omega) \simeq \frac{V\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} e^{-\beta\hbar\omega} d\omega \sim \omega^3 e^{-\beta\hbar\omega}$$

que é a lei de Wien.

A distribuição espectral é ilustrada na Figura 8.9

Comparação de Resultados Termodinâmicos dos Gases Ideais			
	Gás clássico	Fermi - Dirac	Bose - Einstein
Equação de Estado	$pV = NRT = \frac{2}{3}U$	$pV = \frac{2}{3}U$ $pV \simeq \frac{3N\mu_0}{5} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$ $pV \simeq NkT \{ 1 + 0.18n\Lambda_T^3 \}$	$pV = \frac{2}{3}U$ $pV = NkT + 0.18NkTn\Lambda_T^3$
Energia Interna U	$\frac{3}{2}NkT$	$\frac{3}{5}N\mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$	
Entropia S		$\frac{\pi}{2} \frac{T}{T_F^2}$	
Energia Livre F		$\frac{3}{5}N\mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$	
Calor Específico(V) C_V	$\frac{3}{2}Nk$	$\gamma T = \frac{\pi}{2} \frac{T}{T_F^2}$	$Nk \left[\frac{3}{2} + 0.09n\Lambda_T^3 \right]$
Calor Específico(p) C_p	$\frac{5}{2}Nk$		
Compressibilidade K	$1/p$	$\frac{3}{2n\mu_0} \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$	
Coefficiente de expansão α	$1/T$		

Condensação de Bose-Einstein

A baixas temperaturas um gás de Bose apresenta características bem diferentes de um gás de Fermi. O mais baixo estado de energia pode ser ocupado pelas moléculas do gás a $T = 0$, enquanto que o gás de Fermi apresenta uma grande energia de ponto zero.

Se a temperatura diminui mantendo a densidade constante o potencial químico μ (negativo) diminui em módulo e atinge o valor nulo quando

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mkT)^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2}h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}dx}{e^x - 1}$$

usando o fato de que a integral vale $\Gamma(3/2) \zeta(3/2)^{-1}$, a temperatura a qual $\mu = 0$ é

$$T_0 = \frac{3.31 \hbar^2}{g^{2/3} m} n^{2/3}$$

Para $T < T_0$ não existe solução para potencial negativo. A estas baixas temperaturas o nível $\varepsilon = 0$ que não contribue as integrais por causa de anular-se a densidade de estados, começa a popular-se. Assim que $T \rightarrow T_0$ desdobramos as partículas entre aquelas em número N^* que se distribuem de acordo a

$$\begin{aligned} N^* &= \frac{gm^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\varepsilon/T} - 1} = \\ &= \frac{gV(mT)^{3/2}T}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} = N \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} . \end{aligned}$$

O número restante N_0 de partículas ocupa o estado de momento nulo $\varepsilon = 0$, sendo

$$N_0 = N - N^* = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right] .$$

Estes números, como função de T , estão ilustrados na Figura 8.10

A energia resulta

$$U = \frac{gV(mT)^{3/2}T}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} = 0.13g(m^{3/2}T^{5/2}/\hbar)V .$$

O calor específico é

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{5U}{2T} \sim T^{3/2} ,$$

e a entropia

$$S = \int_0^T dT \frac{C_V}{T} = \frac{2}{3} C_V = \frac{5U}{3T} .$$

¹ Nota: $\int_0^\infty \frac{x^{\alpha-1} dx}{e^x - 1} = \Gamma(\alpha) \zeta(\alpha)$

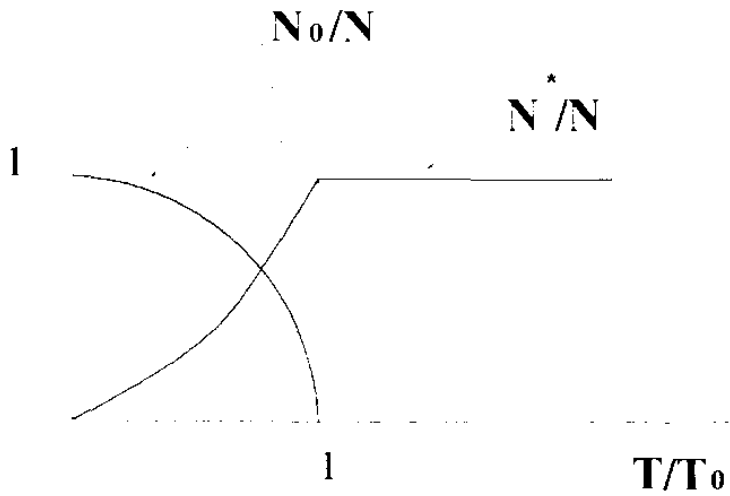


Figura 8.10:

A energia livre é

$$F = U - TS = U - \frac{5}{3}U = -\frac{2}{3}U ,$$

e $G = 0$ já que $\mu = 0$.

Finalmente a pressão resulta

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{2}{3}\frac{\partial U}{\partial V} = 0.09gm^{3/2}h^3T^{5/2} = \frac{2U}{3V} .$$

Para $T < T_0$ a pressão é proporcional a $T^{5/2}$ e independente do volume. Isto é consequência de que as partículas com $\varepsilon = 0$ não possuem momento e assim não contribuem para a pressão.

Voltemos para a expressão da equação de estado do gás ideal

$$\frac{pV}{kT} = -\sum_k \ln [1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}] \equiv -\int_0^\infty d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) [1 - ae^{-\beta\varepsilon}] ,$$

onde $a = e^{\beta\mu}$ é chamada a fugacidade do gás. Como $\mathcal{D}(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$, temos na integral peso nulo para os termos com $\varepsilon = 0$. Porém desde que neste caso a ocupação de cada estado não é limitada, e a muitas baixas temperaturas este estado tenderá a estar fortemente ocupado, nossa transformação de soma em integral deve ser corrigida. Destacamos este estado $\varepsilon = 0$ do resto e reescrevemos

$$\frac{pV}{kT} = - \int_0^\infty d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) [1 - ac^{-\beta\varepsilon}] - \frac{1}{V} \ln(1 - a)$$

assim como também

$$n = \frac{N}{V} = \int_0^\infty d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) [a^{-1}e^{\beta\varepsilon} - 1]^{-1} + \frac{1}{V} \frac{a}{1 - a} .$$

Como $\mathcal{D}(0) = 0$, não precisamos restrições sobre a integral. Evidentemente se $a \ll 1$ como seria no limite clássico, os termos finais nestas equações seriam desprezíveis comparados com o termo principal. No outro limite quando a é grande temos

$$N_0 = \frac{a}{1 - a} \quad \text{e} \quad a = N_0/N_0 + 1$$

Porém

$$\frac{1}{V} \ln(1 - a) = -\frac{1}{V} \ln(N_0 + 1) \sim -\frac{1}{N} \ln N$$

será praticamente desprezível. A outra expressão podemos reescrever como

$$\frac{N - N_0}{V} = \int_0^\infty d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) \nu(\varepsilon) = \frac{2\pi}{\hbar^3} (2mkT)^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{a^{-1}e^x - 1} ,$$

ou em forma compacta

$$\frac{N - N_0}{V} = \frac{1}{\Lambda_T^3} G_{3/2}(a) ,$$

onde $G_n(a) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{a^{-1}e^x - 1}$, e onde a fórmula acima envolvendo $G_{3/2}$ foi obtida após integração por partes, e usando $x = \beta\varepsilon$.

A energia interna resulta

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{pV}{kT} \right) = kT^2 V G_{5/2}(a) \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\Lambda_T^3} =$$

$$= \frac{3}{2} kT \frac{V}{\Lambda_T^3} G_{5/2}(a) \quad ,$$

ou

$$pV = \frac{2}{3} U \quad .$$

Para valores pequenos de a se tem

$$G_n(a) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^n} a^l = a + \frac{a^2}{2^n} + \frac{a^3}{3^n} + \dots$$

Quando $N_0 \ll N$, das equações para o número de partículas e a equação de estado podemos obter a em series de potências de $n\Lambda_T^3$, para obter a expressão virial:

$$pV = NkT \sum_{l=1}^{\infty} a_l (n\Lambda_T^3)^{l-1} \quad ,$$

com $a_1 = 1$.

O calor específico resulta

$$C_V = Nk \sum \frac{3s-3l}{5} a_l (n\Lambda_T^3)^{l-1} \quad ,$$

e no limite clássico recuperamos os resultados conhecidos.

A temperaturas baixas a pode ser obtido da equação

$$\frac{N - N_0}{V} = \frac{1}{\Lambda_T^3} G_{3/2}(a) \quad .$$

A função $G_{3/2}$ tem a característica de ser monótona crescente com a e $G_{3/2}(1) = \zeta(3/2) = 2.612$. Então para $0 \leq a \leq 1$, $G_{3/2}(a) \leq \zeta(3/2)$, e

$$n^* = \frac{N - N_0}{V} \leq \frac{1}{\Lambda_T^3} \zeta(3/2) \quad .$$

Enquanto o número de partículas é menor que este número $N/V < n^*$ praticamente todas as partículas estão nos estados excitados.

Se agora o número de partículas excede este número os estados excitados receberão o número de partículas n^* , e as restantes estarão no estado fundamental em número

$$N_0 = N - \frac{V}{\Lambda_T^3} \zeta(3/2) .$$

Esta acumulação de partículas no estado fundamental é designada por condensação de Bose - Einstein. Ela é de origem puramente quântico, i.e. ocorre ainda na ausência de forças intermoleculares, e se manifesta no espaço de momentos e não de coordenadas.

A condição de aparição da condensação de Bose-Einstein é

$$\frac{N}{V} > T^{3/2} \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} \zeta(3/2) ,$$

ou a N e V constantes a temperatura para

$$T < T_c = \frac{h^2}{2\pi mk} \left[\frac{n}{\zeta(3/2)} \right]^{2/3} .$$

A $T < T_c$ temos coexistência no médio de dois “fluidos”

- Uma *fase normal* de $N^* = N (T/T_c)^{3/2}$ partículas nos estados excitados.
- Uma *fase condensada* $N_0 = N - N^*$ de partículas condensadas no estado fundamental.

Estes números estão ilustrados na Figura:8.10

Para $0 \leq \Lambda_T^3 n \leq 1/2.612$, i.e. $0 \leq T \leq T_c$, se tem $a \simeq 1$, para $\Lambda_T^3 n > 1/2.612$, $a < 1$ e é determinado por

$$G_{3,2}(a) = \Lambda_T^3 n < 2.612 .$$

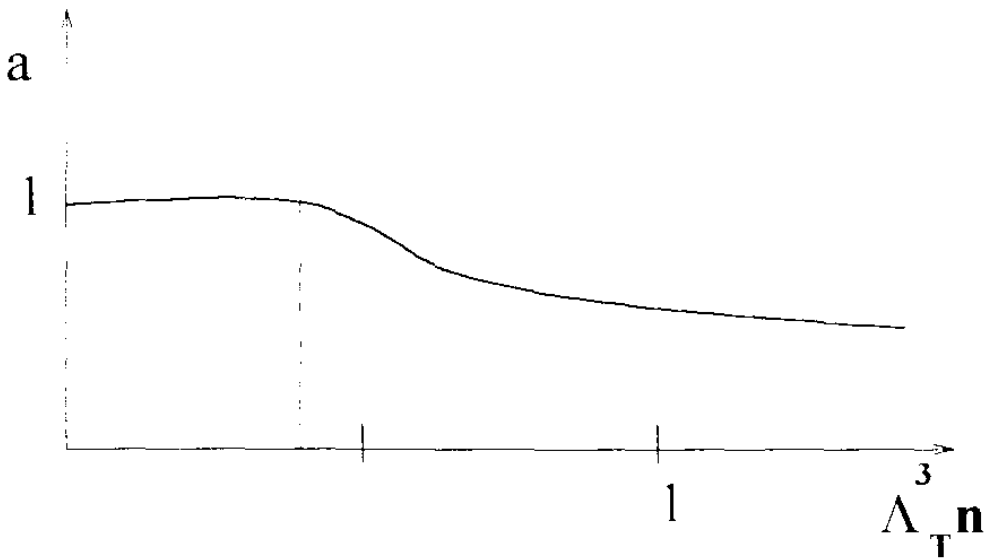


Figura 8.11:

Quando $\Lambda_T^3 n \gg 1$, se tem $G_{3/2}(a) \ll 1$, e $a \ll 1$, e nestas circunstâncias $G_{3/2}(a) \simeq a$. A região clássica corresponde a $a \sim \Lambda_T^3 n$. A dependência de a com $\Lambda_T^3 n$ é mostrada na Figura 8.11.

Vejam as isotermas deste gás de bosons. A T fixo a densidade para condensação é

$$n_C = \zeta(3/2) / \Lambda_T^3 \quad (n_C = N/V = 1/v_C) .$$

Para $n > n_C$, ou $v < v_C$, da expressão para a pressão temos

$$p_0 = \zeta(5/2) \frac{kT}{\Lambda_T^3} \quad (\propto T^{5/2}) .$$

A linha de transição de fases é

$$p_0 v_C^{5/3} = \frac{\hbar^2}{2\pi m} \frac{\zeta(5/2)}{[\zeta(3/2)]^{5/3}} = \text{Constante} ,$$

e a equivalente formula de Clausius-Clapeyron é

$$\frac{dp_0}{dT} = \frac{5}{2} kT \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2) T |v - v_c|} .$$