

2021-1, "STATPHYS", AULA 20

OBJETIVOS: GASES QUÂNTICOS
IDEAIS

VIMOS QUE SISTEMAS DE N PARTÍCULAS QUÂNTICAS INDISTINGUÍVEIS, BÓSONS OU FÉRMIONS, ADMITEM ESTADOS ESPECIAIS DESCRITOS POR CONJUNTOS DE NÚMEROS DE OCUPAÇÃO,

$$|\{n_i\}\rangle = |n_0, n_1, \dots\rangle,$$

ONDE n_k É O NÚMERO DE PARTÍCULAS NO k -ÉSIMO ESTADO ϕ_k DE PARTÍCULA ÚNICA,

$$H^{(1)} \phi_k = \epsilon_k \phi_k.$$

SURPREENDENTEMENTE, PODEMOS OBTER VÁRIOS RESULTADOS INTERESSANTES ANDA SEM EXPLICITARMOS $H^{(1)}$, ϕ_k E ϵ_k .

EM PRINCÍPIO, OS ESTADOS $|\{n_i\}\rangle$ NÃO SÃO OS ÚNICOS ESTADOS POSSÍVEIS: PODERÍAMOS CONSIDERAR SUPERPOSIÇÕES DELES, O QUE NOS LEVARIA A UM CONTÍNUO DE ESTADOS. PORÉM, QUANDO ADOTAMOS FASES ALEATÓRIAS A PRIORI, VIMOS QUE, PODEMOS CALCULAR A FUNÇÃO DE PARTIÇÃO DO SISTEMA ATRIBUINDO OS PESOS DE BOLTZMANN APENAS AOS AUTOESTADOS DE ENERGIA "ELEMENTARES" (NÃO SUPERPOSTOS).

ASSIM, CADA MICROESTADO É UM CONJUNTO $\{n_i\}$. NO ENSEMBLE CANÔNICO,

$\sum_i n_i = N$ É CONSTANTE, MAS A ENERGIA

$\sum_i n_i \epsilon_i = E$ É VARIÁVEL. TEMOS

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i n_i \epsilon_i}$$

ONDE A "LINHA" NO SOMATÓRIO INDICA QUE DEVE-SE RESPEITAR A NATUREZA DAS PARTÍCULAS E O VÍNCULO EM N .

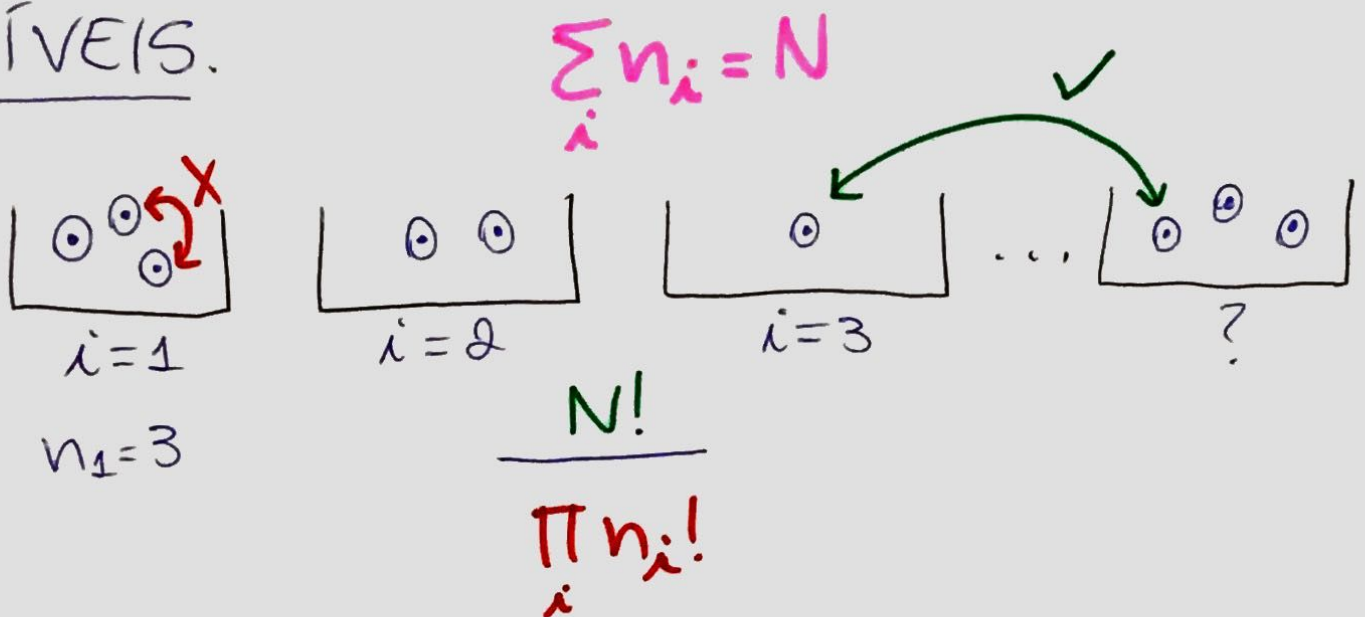
ESSE PROBLEMA NÃO ADMITE UMA "SOLUÇÃO DIRETA" NO ENSEMBLE CANÔNICO, NEM PARA BÓSONS, NEM PARA FÉRMIONS.

PORÉM, EM AMBOS OS CASOS, O ENSEMBLE GRÃO CANÔNICO PERMITE A OBTENÇÃO DE SOLUÇÕES. FISICAMENTE, COMO HÁ EQUI-VALÊNCIA DE ENSEMBLES NO LIMITE TERMODINÂMICO, NÃO ESTAREMOS FUGINDO DO PROBLEMA ORIGINAL, MAS SIM RESOLVENDO-O. MATEMATICAMENTE, A FUNÇÃO DE GRANDE PARTIÇÃO FAZ O PAPEL DE UMA FUNÇÃO GERADORA DA SEQUÊNCIA DE FUNÇÕES DE PARTIÇÃO DE DIFERENTES QUANTIDADES DE PARTÍCULAS.

ANTES, CONTUDO, VAMOS "INVENTAR" 03

UM GÁS QUE ADMITE SOLUÇÃO NO ENSEMBLE CANÔNICO. NA VERDADE, ESSA SOLUÇÃO CORRESPONDE A UM CERTO REGIME DE GASES REAIS.

TRATA-SE DA ESTATÍSTICA DE MAXWELL-BOLTZMANN, DE PARTÍCULAS DISTINGUÍVEIS.



$$Z_N = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i n_i \epsilon_i} = \sum_{\{n_i\}} \prod_i (e^{-\beta \epsilon_i})^{n_i} =$$

$$= \sum_{\{n_i\}} \frac{N!}{\prod_i n_i!} \left[\prod_i (e^{-\beta \epsilon_i})^{n_i} \right] \cdot \delta_{N, \sum_i n_i} =$$

$$= \left(\sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \right)^N$$

MULTINOMIAL!

LEMBRETE BINOMIAL

$$(a_1 + a_2)^N = \sum_{n_1, n_2} \frac{N!}{n_1! n_2!} a_1^{n_1} a_2^{n_2}$$

SE $Z_1 \equiv \sum_i e^{-\beta E_i}$ FOR A ^{FUNÇÃO} PARTIÇÃO DE UM CORPO, $Z_N = (Z_1)^N$. MAS ESTE NÃO É O RESULTADO DESEJADO, POIS ELE VIOLA ALGUNS AXIOMAS TERMODINÂMICOS (LEVA AO PARADOXO DE GIBBS, POR EXEMPLO). ISSO É CORRIGIDO AD HOC POR UMA DIVISÃO POR $N!$ QUE CORRIGE A SUPER-ENUMERAÇÃO EM CONDIÇÕES ONDE MÚLTIPLAS OCUPAÇÕES DOS ESTADOS DE UMA PARTÍCULA SÃO RARAS, COMO BAIXAS DENSIDADES E/OU ALTAS TEMPERATURAS. ASSIM, O LIMITE SEMI-CLÁSSICO DE UM GÁS IDEAL DEVE SER DESCRITO PELA ESTATÍSTICA DE MAXWELL-BOLTZMANN

$$Z_N^{MB} = \frac{Z_1^N}{N!},$$

$$Z_1 = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

OK, E OS CASOS AUTENTICAMENTE QUÂNTICOS?

VAMOS DENOTAR POR Ξ A GRANDE FUNÇÃO DE PARTIÇÃO. A FUGACIDADE É $z \equiv e^{\beta\mu}$

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma} + \beta\mu N_{\sigma}} \\ &= \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i n_i \epsilon_i + \beta\mu \sum_i n_i} = \sum_{\sigma} z^{N_{\sigma}} e^{-\beta E_{\sigma}} = \\ &= \sum_{\{n_i\}} \prod_i z^{n_i} (e^{-\beta \epsilon_i})^{n_i} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \left[\sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}} \right] \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N \cdot Z_N \end{aligned}$$

$N_{\sigma} \rightarrow N$

$$= \left[\sum_{n_1=0} z^{n_1} (e^{-\beta \epsilon_1})^{n_1} \right].$$

$$\cdot \left[\sum_{n_2=0} z^{n_2} (e^{-\beta \epsilon_2})^{n_2} \right] \cdot \dots = \prod_i \left\{ \sum_n (z e^{-\beta \epsilon_i})^n \right\}.$$

DE AGORA EM DIANTE, PRECISAMOS DEFINIR A ESTATÍSTICA CONSIDERADA.

- FÉRMIONS, $n_i \in \{0, 1\}$

$$\Xi^{FD} = \prod_i (1 + z e^{-\beta \epsilon_i})$$

- BÓSONS, $n_i = 0, 1, 2, \dots$

SE $\mu < \min_i \epsilon_i$ (OU $\mu < 0$ SE A

ENERGIA DO ESTADO FUNDAMENTAL FOR
 $\epsilon_0 = 0$), \rightarrow GEOMÉTRICA, RAZÃO $g e^{-\beta \epsilon_i}$

$$\sum_{n=0}^{\infty} (g e^{-\beta \epsilon_i})^n = \frac{1}{1 - g e^{-\beta \epsilon_i}}$$

$$\parallel e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}$$

E

$$\langle E \rangle^{BE} = \sum_i \left(\frac{1}{1 - g e^{-\beta \epsilon_i}} \right)$$

COMO ASSIM, "SE $\mu < 0$ "? O POTENCIAL QUÍMICO NÃO É FIXADO PELO BANHO? REALMENTE, UM μ ARBITRÁRIO PODERIA GERAR "ANOMALIAS/SINGULARIDADES" NO SISTEMA. MAS, MUITAS VEZES, PENSAMOS EM μ VARIÁVEL, "CANONICAMENTE".

• MAXWELL-BOLTZMANN: COMO FICA MB NO GRÃO CANÔNICO?

$$\langle E \rangle^{MB} = \sum_{N=0}^{\infty} g^N z_N^{MB} = \sum_{N=0}^{\infty} g^N \frac{z_1^N}{N!} = e^{g z_1} = e^{g \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}}$$

$$\therefore \langle E \rangle^{MB} = \sum_i g e^{-\beta \epsilon_i}$$

$$\text{COMO } e^{\alpha\beta} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{\alpha}{N}\right)^{\beta N}$$

$$= \lim_{x \rightarrow 0^+} (1 + \alpha x)^{\beta/x},$$

NOTE QUE, EM GERAL,

$$\Xi = \prod_i (1 - a z e^{-\beta \epsilon_i})^{-1/a},$$

ONDE

$$a = \begin{cases} +1, & \text{BE} \\ 0, & \text{MB} \\ -1, & \text{FD} \end{cases}.$$

É FUNDAMENTAL, PORTANTO, A RELA-

ÇÃO $U - TS - \mu N$

$$-PV = \bar{\Phi} = -k_B T \log \Xi \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \bar{\Phi} = -k_B T \left(-\frac{1}{a}\right) \sum_i \log(1 - a z e^{-\beta \epsilon_i}).$$

HÁ UMA SUTILEZA IMPORTANTE. SE $\bar{\Phi} = \bar{\Phi}(T, V, \mu)$

$$d\bar{\Phi} = -SdT - PdV - N d\mu.$$

PORÉM, ENQUANTO $z = e^{\beta\mu}$ É CONVENIENTE, "A PRESENÇA DE β MEXE COM dT ":

$$z = e^{\mu/k_B T} \Rightarrow dz = e^{\mu/k_B T} \left\{ \frac{1}{k_B T} d\mu - \frac{\mu}{k_B T^2} dT \right\}$$

$$= z \left\{ \frac{1}{k_B T} d\mu - \frac{1}{T} \log z dT \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow d\mu = \frac{k_B T}{z} dz + k_B \log z dT.$$

ASSIM, SE $\tilde{\Phi} = \tilde{\Phi}(T, V, z)$,

$$d\tilde{\Phi} = -(S + \bar{N}k_B \log z) dT - PdV - \frac{\bar{N}k_B T}{z} dz.$$

POR EXEMPLO, $\left(\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial T}\right)_{V, \mu} = -S \neq \left(\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial T}\right)_{V, z}$.

$$\bar{N} = -\left(\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \mu}\right)_{T, V} = (-k_B T/a) \sum_i \frac{\partial z / \partial \mu}{1 - az e^{-\beta E_i}} =$$

$$= -\frac{k_B T}{a} \sum_i \frac{1}{k_B T} \cdot \frac{(-a) z e^{-\beta E_i}}{1 - az e^{-\beta E_i}} = \sum_i \frac{1}{z^{-1} e^{\beta E_i} - a}$$

$$\therefore \bar{N} = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} - a}.$$

CLARAMENTE, \bar{n} É A SOMA DOS NÚMEROS MÉDIOS DE OCUPAÇÃO DE CADA ESTADO DE PARTÍCULA ÚNICA,

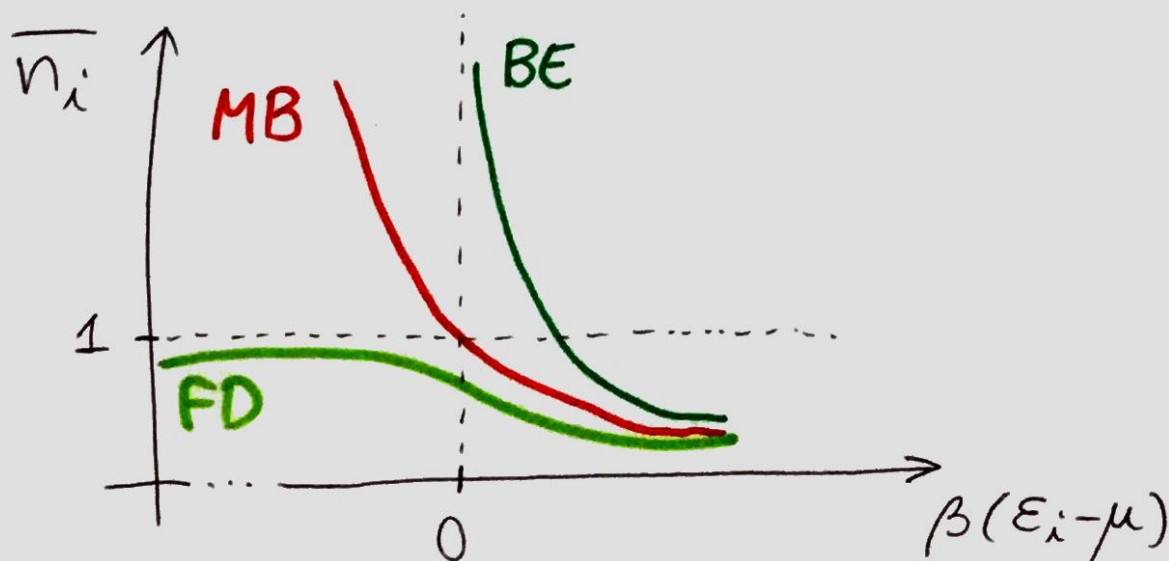
$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - a}$$

EXPLICITAMENTE, REPRESENTAM-SE AS DISTRIBUIÇÕES DE FERMI-DIRAC E DE BOSE-EINSTEIN RESPECTIVAMENTE COMO

$$f(\epsilon) = \langle n \rangle_{FD} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}$$

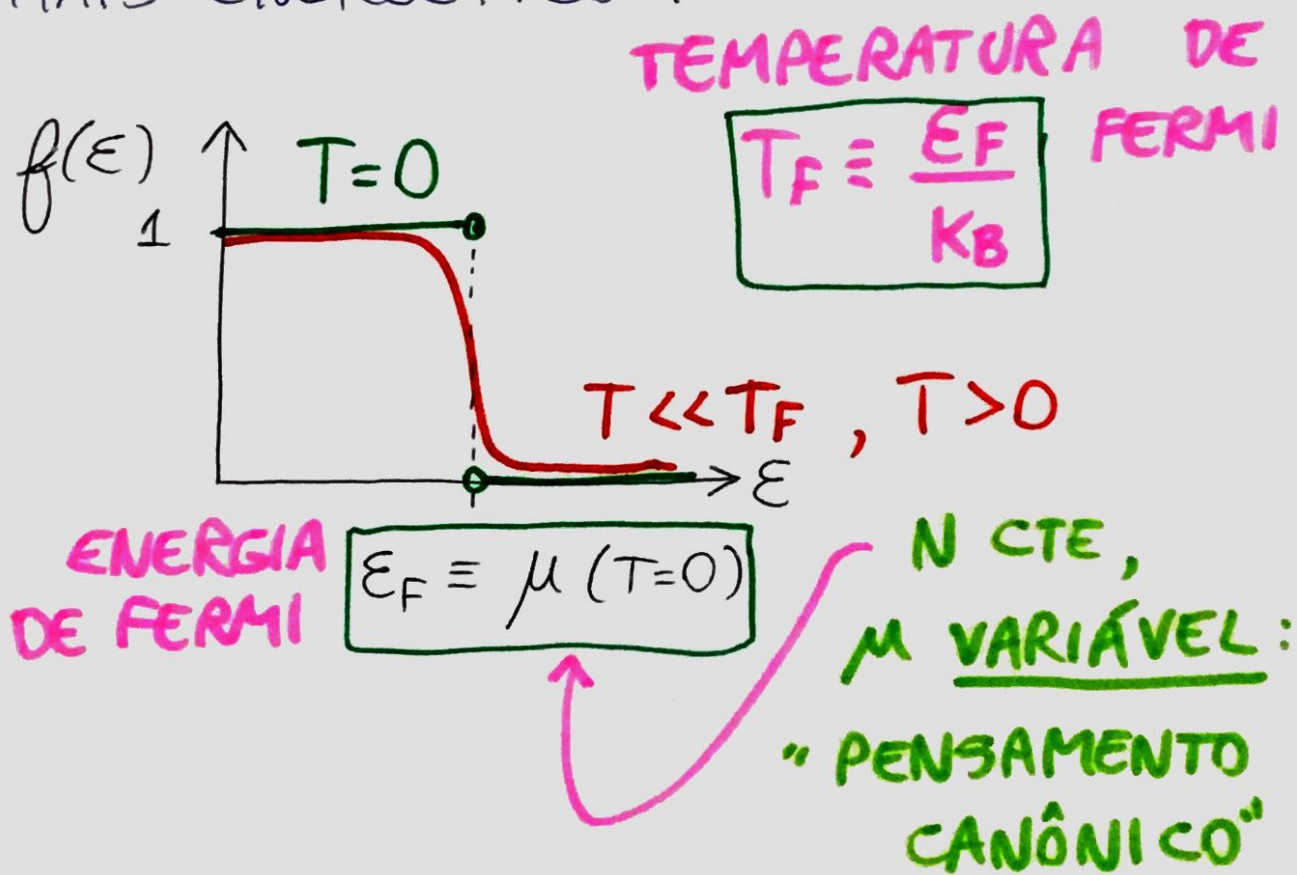
ϵ

$$\langle n \rangle_{BE} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1}$$



GASES IDEAIS DE FÉRMIONS SÃO PECULIARES, MAS... NÃO TEMOS TEMPO. VAMOS APENAS DESTACAR QUE:

(a) A "BAIXAS" TEMPERATURAS, QUASE TODOS OS NÍVEIS DE "BAIXAS" ENERGIAS ESTÃO OCUPADOS, ENQUANTO ESTÃO VAZIOS OS NÍVEIS "MAIS" ENERGÉTICOS.



(b) A SUPERFÍCIE DE FERMI É A FRONTEIRA ENTRE OS ESTADOS VAZIOS E OCUPADOS NO ESPAÇO DE MOMENTO DEFINIDO PELO MOMENTO DE FERMI p_F TAL QUE $\frac{p_F^2}{2m} = \epsilon_F$. 11