

### Lista 3: Mecânica Estatística Quântica

SFI5704 - Mecânica Estatística (1/2025)

Prof. Victor L. Quito

12 de abril de 2025

- ① \* O Hamiltoniano para um elétron em um campo magnético  $\vec{B}$  é

$$\mathcal{H} = -\mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B}, \quad \text{onde} \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \text{e} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

são os operadores de spin de Pauli, e  $\mu_B$  é o magneton de Bohr.

- (a) No ensemble canônico quântico, calcule a matriz densidade para quando  $\vec{B}$  está na direção  $z$ .
- (b) Repita o cálculo assumindo que  $\vec{B}$  aponta na direção  $x$ .
- (c) Calcule a energia média em cada um dos casos acima.

- ② \* Considere um rotor em duas dimensões com Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\theta^2}, \quad \text{com} \quad 0 \leq \theta < 2\pi.$$

- (a) Encontre os autovalores e os autoestados do sistema.
- (b) Escreva a expressão para a matriz densidade  $\langle \theta' | \rho | \theta \rangle$  em um ensemble canônico de temperatura  $T$ , e avalie seus limites de baixa e alta temperatura.

- ③ Moléculas de hidrogênio podem existir nos estados orto e para.

- (a) Os dois elétrons do  $H_2$  no estado para formam um singlete (estado antissimétrico). O momento angular orbital pode assumir apenas valores pares:

$$\mathcal{H}_p = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell + 1), \quad \ell = 0, 2, 4, \dots$$

Calcule a função de partição rotacional do para-hidrogênio e avalie os limites de baixa e alta temperatura.

- (b) No orto-hidrogênio os elétrons estão em um estado simétrico triplamente degenerado:

$$\mathcal{H}_o = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell + 1), \quad \ell = 1, 3, 5, \dots$$

Calcule a função de partição rotacional do orto-hidrogênio e avalie os limites de baixa e alta temperatura.

- (c) Para um gás em equilíbrio com  $N$  moléculas de hidrogênio, calcule a função de partição total. Dica: Some as contribuições das frações  $N_p$  de para-hidrogênio e  $N_o = N - N_p$  de orto-hidrogênio. Desconsidere os modos vibracionais.
- (d) Escreva a expressão para a contribuição rotacional à energia interna  $\langle E_{\text{rot}} \rangle$  e comente sobre os limites de baixa e alta temperatura. Observação: Devido à baixa taxa de transições entre orto- e para-hidrogênio, na maioria das circunstâncias a mistura não está em equilíbrio.

4 \* Considere um único oscilador harmônico com Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2}, \quad \text{com} \quad p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq}.$$

- (a) Encontre a função de partição  $Q$  a uma temperatura  $T$  e calcule a energia média  $\langle \mathcal{H} \rangle$ .
- (b) Escreva a expressão formal da matriz densidade canônica  $\rho$  em termos dos autoestados  $\{|n\rangle\}$  e dos níveis de energia  $\{\epsilon_n\}$  do Hamiltoniano  $\mathcal{H}$ .
- (c) Mostre que, para um operador geral  $A(x)$ ,

$$\frac{\partial}{\partial x} \exp[A(x)] \neq \frac{\partial A}{\partial x} \exp[A(x)], \quad \text{a menos que} \quad \left[ A, \frac{\partial A}{\partial x} \right] = 0,$$

enquanto que, em todos os casos,

$$\frac{\partial}{\partial x} \text{tr} \{ \exp[A(x)] \} = \text{tr} \left\{ \frac{\partial A}{\partial x} \exp[A(x)] \right\}.$$

- (d) Note que a função de partição calculada no item (a) não depende da massa  $m$ , isto é,  $\partial Q / \partial m = 0$ . Use essa informação, juntamente com o resultado do item (c), para mostrar que:

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{m\omega^2 q^2}{2} \right\rangle.$$

(e) Usando os resultados dos itens (d) e (a) (ou de alguma outra forma, se preferir) calcule  $\langle q^2 \rangle$ .

(f) Na representação em coordenadas, calcule  $\langle q' | \rho | q \rangle$  no limite de alta temperatura. Uma possibilidade é usar o resultado:

$$\exp(\beta A) \exp(\beta B) = \exp \left[ \beta(A + B) + \beta^2[A, B]/2 + \mathcal{O}(\beta^3) \right].$$

(g) Em baixas temperaturas,  $\rho$  é dominada pelos estados de baixa energia. Use a função de onda do estado fundamental para avaliar o comportamento de  $\langle q' | \rho | q \rangle$  no limite  $T \rightarrow 0$ .

(h) Calcule a expressão exata para  $\langle q' | \rho | q \rangle$ .

⑤ Calcule a matriz densidade  $\rho$  na representação do momento e estude suas propriedades principais para:

(a) uma partícula livre.

(b) um oscilador harmônico simples.

⑥ \* Calcule a matriz densidade e a função de partição de um sistema de partículas livres, utilizando a função de onda não simetrizada em vez da função de onda simetrizada. Mostre que, seguindo este procedimento, não se encontra o fator de correção de Gibbs ( $1/N!$ ) nem uma correlação espacial entre as partículas.

⑦ Mostre que, na primeira aproximação, a função de partição de um sistema de  $N$  partículas não interagentes e indistinguíveis é dada por

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Z_N(V, T), \quad (1)$$

onde

$$Z_N(V, T) = \int \exp \left\{ -\beta \sum_{i < j} v_s(r_{ij}) \right\} d^{3N} r, \quad (2)$$

sendo  $v_s(r)$  o potencial estatístico

$$v_s(r) = -k_B T \ln \left[ 1 \pm \exp \left( -2\pi \frac{r^2}{\lambda_T^2} \right) \right]. \quad (3)$$

Determine, portanto, a correção de primeira ordem para a equação de estado desse sistema.

⑧ \* Determine os valores do discriminante de degeneração  $n\lambda_T^3$  para hidrogênio, hélio e oxigênio em CNTP. Faça uma estimativa das faixas de temperatura respectivas onde a magnitude dessa quantidade se torna comparável a 1 e, portanto, os efeitos quânticos tornam-se importantes.

⑨ Mostre que a função de partição quântica de um sistema de  $N$  partículas interagentes se aproxima da forma clássica

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta\mathcal{H}(p,q)}, \quad (4)$$

à medida que o comprimento de onda térmico médio  $\lambda_T$  se torna muito menor que: (i) a distância média entre partículas  $(V/N)^{1/3}$  e (ii) um comprimento característico  $r_0$  do potencial interpartícula.