4302401 – Mecânica Estatística

Aspectos Básicos

de

Mecânica Quântica

Referências: Reif, Sec. 9.1; Salinas: Secs. 8.0 e 8.1

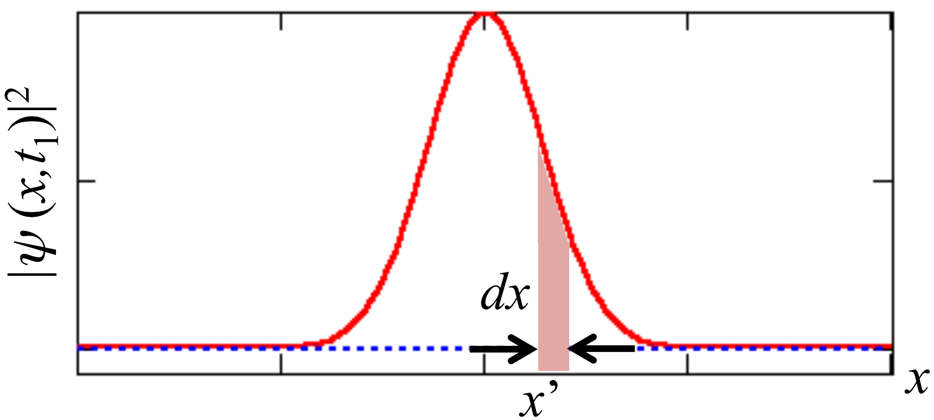
– Em Mecânica Quântica (MQ), o estado de uma partícula é descrito pelo seu *spin* e pela sua *função de onda*. Por simplicidade, nos concentraremos, por hora, em partículas sem spin.

– **Densidade de Probabilidade:** Sendo $\mathbf{r}$ a posição da partícula, sua função de onda será denotada por $\psi(\mathbf{r}, t)$. Ao contrário da Mecânica Clássica (MC), a MQ não permite obter a trajetória da partícula, $\mathbf{r}(t)$. A informação contida na função de onda é mais limitada: a probabilidade dP de observar a partícula, em um dado instante t, no volume $d^3\mathbf{r}$ em torno da posição $\mathbf{r}$, é dada por:

$$dP = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \, d^3\mathbf{r}$$

Assim, o módulo ao quadrado da função de onda (em geral uma função complexa) define a *densidade de probabilidade* de observar a partícula em uma dada região, $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d^3\mathbf{r})$, no instante t.

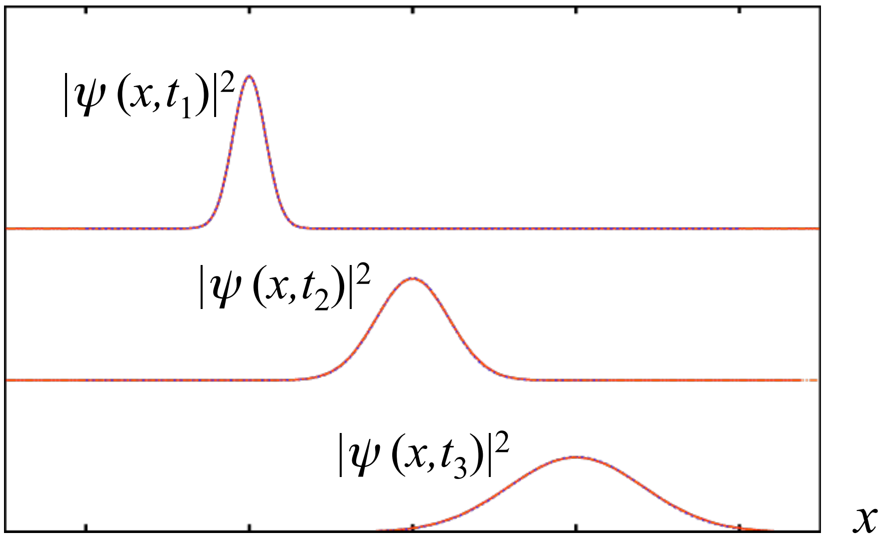
– **Exemplo:** Vamos considerar, por simplicidade, o movimento unidimensional de uma partícula, cuja função de onda é $\psi(x,t)$. O gráfico abaixo ilustra a densidade de probabilidade em $t = t_1$:



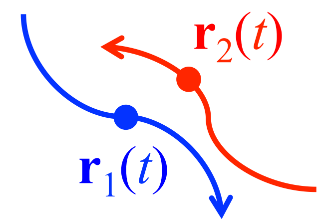
Caso o experimento de detectar a partícula no instante t_1 seja repetido um grande número de vezes, a distribuição dos resultados estará em acordo com a distribuição $|\psi(x,t_1)|^2$.

$$dP = |\psi(x', t_1)|^2 \, dx$$

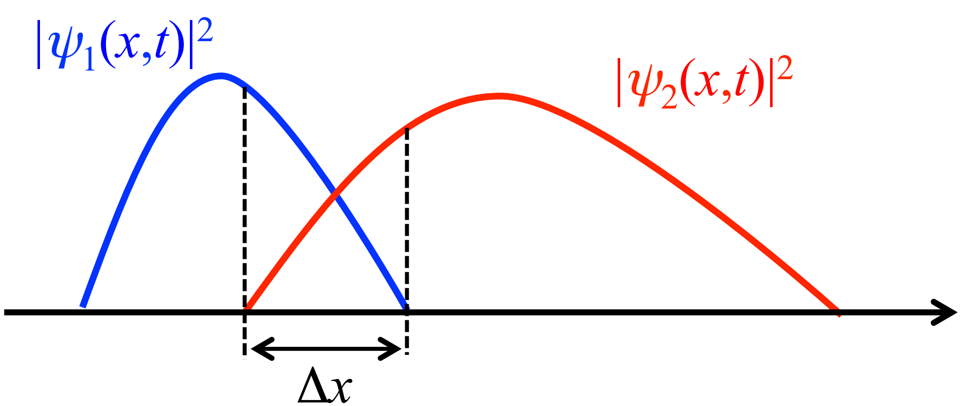
– **Evolução temporal:** no gráfico ao lado, $t_1 < t_2 < t_3$. Em MQ a função de onda, e portanto a densidade de probabilidade, evolui segundo a equação de Schrödinger.



– **Indistinguibilidade:** Na MC, a posição, $\mathbf{r}(t)$, é em princípio uma variável determinística. Assim, mesmo que tenhamos duas partículas do mesmo tipo, podemos distingui-las, pois $\mathbf{r}_1(t) \neq \mathbf{r}_2(t)$.



– A figura abaixo ilustra a densidade de duas partículas quânticas do mesmo tipo no instante t. Será impossível saber qual partícula foi detectada na região Δx, pois: (i) ambas têm densidade de probabilidade não nula nessa região, e (ii) ambas têm as mesmas propriedades físicas (carga, massa, etc.), uma vez que são do mesmo tipo. Assim, na MQ partículas do mesmo tipo são *intrinsecamente indistinguíveis*.



– **Equação de Schrödinger:** As funções de onda são soluções da equação de Schrödinger, mostrada abaixo para uma partícula que se move na direção *x* sob ação da energia potencial *V*(*x*):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)$$

Sendo *V*(*x*) independente do tempo, podemos escrever a solução na forma $\psi(x,t) = \phi(x)\exp(-i\alpha/\hbar)$, onde α é constante:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\phi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\phi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\phi(x) = \alpha\,\phi(x)$$

– Na MQ, a energia cinética é representada por:

$$T \longrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

– Assim, o termo entre colchetes (denominado Hamiltoniana) representa a energia da partícula, permitindo indentificar $\alpha = E$ (soma das energia cinética e potencial):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\phi(x) = \alpha\,\phi(x) = E\phi(x)$$

– Obtemos assim a *equação de Schrödinger independente do tempo*:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\phi(x) = E\phi(x)$$

– Na maioria dos casos, para uma dada energia potencial $V(x)$, há um conjunto discreto de soluções que correspondem a diferentes energias:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\phi_n(x) = E_n\phi_n(x)$$

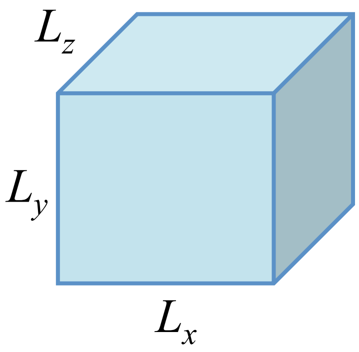
– **Exemplo: Partícula Livre.** Caso $V(x) = 0$, ondas planas, dadas por $\phi_k(x) = A\exp(ikx)$, são soluções:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(ik^2)\right] Ae^{ikx} = E_k\,Ae^{ikx}$$

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

– Como a energia de uma partícula livre é cinética, a expressão acima indica que o quadrado do momento linear seja $p^2 = (\hbar k)^2$.

– Partícula confinada em uma caixa: Sendo nula a probabilidade de encontrar a partícula fora da caixa, é razoável um modelo em que a energia potencial $V(\mathbf{r})$ é nula no interior da caixa e infinita em seu exterior. O volume da caixa é admitido grande o suficiente para que sua forma seja irrelevante. Generalizando a energia cinética para o problema tridimensional:



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}}\,\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\,, & \text{interior} \\ \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0\,, & \text{exterior} \end{cases}$$

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2+k_y^2+k_z^2) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

– Sendo nula a probabilidade fora da caixa, será necessário impor condições de contorno que resultarão em energias e vetores de onda (**k**) discretizados (quantizados). Por conveniência, vamos impor *condições periódicas de contorno*, admitindo que o volume da caixa é grande o suficiente para que a escolha da condição de contorno não seja importante:

$$\phi_{\mathbf{k}}(x,y,z) = \phi_{\mathbf{k}}(x+L_x,y,z) \implies k_x = \frac{2\pi}{L_x}n_x \ , \quad n_x = 0,\pm 1,\pm 2,\cdots$$

$$\phi_{\mathbf{k}}(x,y,z) = \phi_{\mathbf{k}}(x,y+L_y,z) \implies k_y = \frac{2\pi}{L_y}n_y \ , \quad n_y = 0,\pm 1,\pm 2,\cdots$$

$$\phi_{\mathbf{k}}(x,y,z) = \phi_{\mathbf{k}}(x,y,z+L_z) \implies k_z = \frac{2\pi}{L_z}n_z \ , \quad n_z = 0,\pm 1,\pm 2,\cdots$$

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2+k_y^2+k_z^2) = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m}\left[\left(\frac{n_x}{L_x}\right)^2+\left(\frac{n_y}{L_y}\right)^2+\left(\frac{n_z}{L_z}\right)^2\right]$$

– **Spin:** O estado da partícula na caixa fica bem determinado pelas três componentes do vetor de onda, $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$, e pelo seu *spin*. Será suficiente observar que o quadrado do spin também admite valores discretos, $\mathbf{S}^2 = \hbar^2 s(s+1)$, onde s é um inteiro não negativo (0,1,2,…) ou semi-inteiro não negativo (1/2, 3/2, 5/2, ...).

– Há, na natureza, dois tipos de partículas denominados *férmions* e *bósons*. Os férmions são caracterizados por números quânticos de spin semi-inteiros (s = 1/2, 3/2, 5/2, ...), enquanto os bósons pelos valores inteiros (s = 0, 1, 2, ...). Elétrons e prótons são férmions, enquanto fótons e núcleos de ^{4}He são bósons.

– Como veremos a seguir, há diferenças relevantes no tratamento de férmions e bósons na MQ que terão consequências também relevantes na Mecânica Estatística.

– **Duas partículas na caixa:** Admitindo que a interação entre as partículas seja tênue, a função de onda de duas partículas *com spin* (s) é dada, a princípio, por (embora não demonstrado aqui, mas o produto abaixo é uma solução da equação de Schrödinger para as duas partículas não interagentes):

$$\Psi_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}^{m_{s1} m_{s2}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_{\mathbf{k}_1}^{m_{s1}}(\mathbf{r}_1)\phi_{\mathbf{k}_2}^{m_{s2}}(\mathbf{r}_2)$$

– Acima, m_{s1} e m_{s2} são denotam os estados (projeções) de spin. Para simplificar a notação, vamos indicar $\alpha = (\mathbf{k}_1, m_{s1})$ e $\beta = (\mathbf{k}_2, m_{s2})$:

$$\Psi_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\phi_\beta(\mathbf{r}_2)$$

– **Indistinguibilidade:** sendo as partículas quânticas intrinsecamente indistinguíveis, é essencial levar esse fato em consideração na construção da função de onda (algo que não fizemos até aqui). Como veremos, a função de onda $\Psi_{\alpha,\beta}$ precisa ser aprimorada.

– **Férmions e bósons:** Um dos postulados da MQ afirma que a função de onda de bósons do mesmo tipo deve ser *simétrica* frente à permutação de um par de partículas, isto é,

$$\Psi_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \Psi_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)$$

Já a função de onda de férmions do mesmo tipo deve ser *antissimétrica*, isto é,

$$\Psi_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = -\Psi_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)$$

– Caso as partículas na caixa sejam bósons do mesmo tipo, a função de onda deve ser *simetrizada*:

$$\Psi_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\phi_\beta(\mathbf{r}_2) + \phi_\alpha(\mathbf{r}_2)\phi_\beta(\mathbf{r}_1)\right]$$

(O fator $2^{-1/2}$ não é importante para a presente discussão, apenas garante a normalização da densidade de probabilidade.)

– Caso as partículas na caixa sejam férmions do mesmo tipo, a função de onda deve ser *antissimetrizada*:

$$\Psi_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\phi_\beta(\mathbf{r}_2) - \phi_\alpha(\mathbf{r}_2)\phi_\beta(\mathbf{r}_1)\right]$$

– Princípio de Exclusão de Pauli: vamos considerar dois bósons no mesmo estado, $\alpha = \beta$:

$$\Psi_{\alpha,\alpha}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\phi_\alpha(\mathbf{r}_2) + \phi_\alpha(\mathbf{r}_2)\phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\right] = \sqrt{2}\phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\phi_\alpha(\mathbf{r}_2)$$

Façamos o mesmo para dois férmions:

$$\Psi_{\alpha,\alpha}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\phi_\alpha(\mathbf{r}_2) - \phi_\alpha(\mathbf{r}_2)\phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\right] = 0$$

– O resultado acima ilustra o *Princípio de Exclusão de Pauli*: em um sistema de férmions do mesmo tipo, duas partículas não podem ter o mesmo estado.

– **Estatística de partículas clássicas e quânticas:** Para ilustrar as diferenças entre partículas clássicas (distinguíveis), férmions e bósons, vamos considerar que há duas partículas (A, B) e três estados de uma partícula (α, β, γ).

(a) As *partículas clássicas* serão denotadas por A e B, uma vez que são distinguíveis, ainda que sejam do mesmo tipo. A tabela ao lado ilustra os estados possíveis para o sistema de duas partículas:

α	β	γ
AB		
	AB	
		AB
A	*B*	
B	*A*	
A		*B*
B		*A*
	A	*B*
	B	*A*

(b) Os *bósons* de mesmo tipo são indistinguíveis, sendo denotados por A e A:

α	β	γ
AA		
	AA	
		AA
A	A	
A		A
	A	A

(c) Os *férmions* de mesmo tipo também são indistinguíveis e devem respeitar o Princípio de Exclusão:

$\boldsymbol{\alpha}$	$\boldsymbol{\beta}$	$\boldsymbol{\chi}$
A	A	
A		A
	A	A

(d) Em cada caso, qual a probabilidade de encontrar as duas partículas no mesmo estado ($\alpha\alpha$, $\beta\beta$ ou $\gamma\gamma$)?

$$P_{\mathrm{cla}} = \frac{3}{9} = \frac{1}{3}$$

$$P_{\mathrm{bos}} = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}$$

$$P_{\mathrm{fer}} = \frac{0}{3} = 0$$