



4302401 – Mecânica Estatística

Gases Ideais Quânticos

Referências: Reif, Secs. 9.1 a 9.4

Salinas: Sec. 8.0 a 8.2

1) Mecânica Clássica: partículas do mesmo tipo são distinguíveis (a priori, desde que suas coordenadas e momentos sejam tratados como variáveis determinísticas).

2) Mecânica Quântica: partículas do mesmo tipo intrinsecamente indistinguíveis, havendo dois casos:

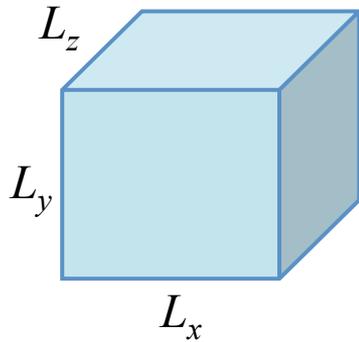
2.a) Bósons: funções de onda simétricas frente à permutação de pares de partículas. Não há restrições quanto ao número de partículas em um dado estado

$$\Psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_l, \dots, q_N) = \Psi(q_1, \dots, q_l, \dots, q_k, \dots, q_N)$$

2.b) Férmions: funções de onda antissimétricas frente à permutação de pares de partículas. Duas partículas não podem ter o mesmo estado (Princípio de Exclusão de Pauli).

$$\Psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_l, \dots, q_N) = -\Psi(q_1, \dots, q_l, \dots, q_k, \dots, q_N)$$

– **Gases Ideais Quânticos.** Sejam $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ estados quânticos de uma partícula em uma caixa de volume V (ver aula passada).



O gás ideal quântico é um sistema de N partículas fracamente interagentes na caixa de volume V . Será importante distinguir os (micro)estados do gás e os estados quânticos de uma partícula, com energias $\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta, \varepsilon_\gamma$ etc.

Ocupação: Seja E_R a energia de um microestado do gás, caracterizado por uma dada distribuição das partículas entre os estados quânticos ε_r ($\varepsilon_r = \varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta$, etc.). Expressaremos E_R em termos de uma soma sobre *estados* (ao invés de soma sobre partículas):

$$E_R = \sum_r n_r \varepsilon_r$$

n_r = número de partículas com energia ε_r .
Diz-se que n_r partículas *ocupam* o r -ésimo estado (ou que a *ocupação* do estado é n_r).

– **Ensemble Canônico.** Uma vez que (N, V, T) são constantes, é necessário impor um vínculo às ocupações dos estados, compatível com o número de partículas:

$$E_R = \sum_r n_r \epsilon_r \quad N = \sum_r n_r$$

– Por causa do Princípio de Pauli, há uma distinção fundamental entre o gás de férmions e de bósons:

férmions: $n_r = 0, 1$

bósons: $n_r = 0, 1, \dots, N$

OBS: no microestado com energia E_R do gás, a ocupação do r -ésimo estado quântico é n_r . Em um outro microestado, E_R' , a ocupação desse mesmo estado quântico será diferente, n_r' . É preciso subentender essa relação na notação simplificada utilizada aqui:

$$E_R = \sum_r n_r \epsilon_r \equiv \sum_r n_r^R \epsilon_r = \epsilon_1 n_1^R + \epsilon_2 n_2^R + \dots$$

– **Função de partição.** Iremos indicar a dependência da função de partição em relação ao número de partículas, para explicitar o vínculo sobre as ocupações, $\sum_r n_r = N$:

$$Z(N) = \sum_R e^{-\beta(n_1^R \epsilon_1 + n_2^R \epsilon_2 + \dots)} \equiv \sum_R e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}$$

– **Ocupação média:** As interações ténues permitem que as partículas mudem de estado quântico, mas no equilíbrio (N, V, T) o número de partículas ocupando o s -ésimo estado quântico será constante (independente do tempo):

$$\begin{aligned} \bar{n}_s &= \frac{1}{Z} \sum_R n_s e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + \dots + n_s \epsilon_s + \dots)} = \\ &= \frac{1}{Z} \left(-\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \sum_R e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + \dots + n_s \epsilon_s + \dots)} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \epsilon_s} \end{aligned}$$

– **Distribuições Quânticas.** Na função de partição canônica, a soma sobre microestados pode ser expressa em termos de *somas sobre as ocupações* dos estados quânticos:

$$\sum_R \longrightarrow \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_s} \cdots \quad \text{com} \quad N = \sum_r n_r$$

$$Z(N) = \sum_{n_s=0}^N e^{-\beta n_s \epsilon_s} \times \underbrace{\sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}}_{\text{(exclui o estado } s; \\ N - n_s \text{ partículas)}}$$

– Será conveniente definir:

$$Z_s(N) \equiv \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} \quad \text{(exclui o estado } s, \text{ com o vínculo } n_1 + n_2 + \dots + n_{s-1} + n_{s+1} + \dots = N)$$

$$Z_s(N-1) \equiv \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} \quad \text{(exclui o estado } s, \text{ com o vínculo } n_1 + n_2 + \dots + n_{s-1} + n_{s+1} + \dots = N-1)$$

– A função de partição poderá ser escrita na forma:

$$\begin{aligned}
 Z(N) &= \sum_{n_s=0}^N e^{-\beta n_s \epsilon_s} \times \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} \\
 &= e^{-\beta 0 \epsilon_s} \underbrace{\sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}}_{\sum_r n_r = N} + e^{-\beta \epsilon_s} \underbrace{\sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}}_{\sum_r n_r = (N-1)} + \dots
 \end{aligned}$$

– Portanto:

$$\begin{aligned}
 Z(N) &= Z_s(N) + e^{-\beta \epsilon_s} Z_s(N-1) + e^{-2\beta \epsilon_s} Z_s(N-2) + \dots \\
 &= \sum_{n_s=0}^N Z_s(N - n_s)
 \end{aligned}$$

– **Estatística de Fermi-Dirac.** Férmions do mesmo tipo são partículas quânticas intrinsecamente indistinguíveis e *sujeitas ao Princípio de Exclusão de Pauli*, $n_s = 0, 1$.

$$\begin{aligned}
 Z(N) &= \sum_{n_s=0}^1 e^{-\beta n_s \epsilon_s} \times \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} = \\
 &= \underbrace{1 \times Z_s(N)}_{n_s=0} + \underbrace{e^{-\beta \epsilon_s} \times Z_s(N-1)}_{n_s=1}
 \end{aligned}$$

– **Número médio de partículas no estado s :**

$$\bar{n}_s = \frac{0 + e^{-\beta \epsilon_s} Z_s(N-1)}{Z_s(N) + e^{-\beta \epsilon_s} Z_s(N-1)} = \frac{1}{1 + e^{\beta \epsilon_s} \frac{Z_s(N)}{Z_s(N-1)}}$$

– Para relacionar $Z_s(N)$ e $Z_s(N-1)$, vamos notar que $\Delta N = 1 \ll N$:

$$\ln[Z_s(N - \Delta N)] \approx \ln[Z_s(N)] - \underbrace{\frac{\partial \ln[Z_s(N)]}{\partial N}}_{\equiv \alpha_s} \Delta N$$

– Assim:

$$Z_s(N) = Z_s(N - \Delta N) e^{\alpha_s \Delta N} \quad \alpha_s = \frac{\partial \ln[Z_s(N)]}{\partial N}$$

– Estando interessados no caso $N \gg 1$, será indiferente a dependência de $Z_s(N)$ em relação ao estado s (ver próximo slide). Nesse caso, poderemos escrever

$$\alpha_s = \frac{\partial \ln[Z_s(N)]}{\partial N} \approx \frac{\partial \ln[Z(N)]}{\partial N} \equiv \alpha$$

– Sobre a aproximação $\alpha_s = \alpha$, vamos utilizar as definições anteriores para escrever

$$Z(N) = Z_s(N) + e^{-\beta\epsilon_s} Z_s(N-1) \approx Z_s(N) (1 + e^{-\beta\epsilon_s - \alpha})$$

$$\ln[Z(N)] = \ln[Z_s(N)] + \ln(1 + e^{-\beta\epsilon_s - \alpha})$$

$$\frac{\partial}{\partial N} \ln[Z(N)] = \frac{\partial}{\partial N} \ln[Z_s(N)] + \frac{1}{1 + e^{-\beta\epsilon_s - \alpha}} (-e^{-\beta\epsilon_s - \alpha}) \frac{\partial \alpha}{\partial N}$$

$$\alpha = \alpha_s - \bar{n}_s \frac{\partial \alpha}{\partial N}$$

– Caso N seja suficientemente grande para que o potencial químico (que relacionaremos a α no próximo slide) não varie em função do número de partículas ($\partial\alpha/\partial N \approx 0$), teremos $\alpha \approx \alpha_s$. Lembre-se que na estatística FD, a ocupação média é menor ou igual a 1.

– Rememorando a expressão da energia livre de Helmholtz no ensemble canônico, $F = -\ln(Z)/\beta$, vamos relacionar o parâmetro α ao potencial químico. Lembrando que $\Delta N = 1$:

$$\alpha = \frac{\partial \ln[Z(N)]}{\partial N} = -\beta \frac{\partial F}{\partial N} = -\beta\mu$$

$$\bar{n}_s = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_s - \mu)}}$$

– O resultado acima é conhecido como *Distribuição de Fermi-Dirac*. A energia interna média do gás de férmions pode ser expressa como indicado abaixo, e o potencial químico (função da temperatura) pode ser obtido do vínculo sobre o número de partículas:

$$\bar{E} = \sum_s \bar{n}_s \epsilon_s \quad \sum_s \bar{n}_s = \sum_s \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1} = N$$
$$0 \leq \bar{n}_s \leq 1$$

– **Estatística de Bose-Einstein.** Bósons do mesmo tipo são partículas quânticas intrinsecamente indistinguíveis *não* sujeitas ao Princípio de Exclusão de Pauli, isto é, $n_s = 0, 1, \dots, N$. Iremos retomar a expressão da função de partição, utilizando a expansão de Taylor para $Z_s(N - n_s)$ e fazendo $\alpha = \beta\mu$:

$$Z(N) = Z_s(N) \sum_{n_s=0}^N e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)n_s}$$

– **Número médio de partículas:**

$$\begin{aligned} \bar{n}_s &= \frac{\sum_{n_s=0}^N n_s e^{-\beta n_s \epsilon_s} Z_s(N - n_s)}{\sum_{n_s=0}^N e^{-\beta n_s \epsilon_s} Z_s(N - n_s)} \\ &= \frac{\sum_{n_s=0}^N n_s e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)n_s}}{\sum_{n_s=0}^N e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)n_s}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \ln \left[\sum_{n_s=0}^N e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)n_s} \right] \end{aligned}$$

– Sendo $N \gg 1$:

$$\sum_{n_s=0}^N e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)n_s} \approx \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}}$$

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \ln \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}} \right] = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} - 1}$$

– Portanto:

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} - 1}$$

– O resultado acima é conhecido como *Distribuição de Bose-Einstein*. A energia interna média do gás de bósons pode ser expressa na forma abaixo (com o vínculo sobre as ocupações),

$$\bar{E} = \sum_s \bar{n}_s \epsilon_s$$

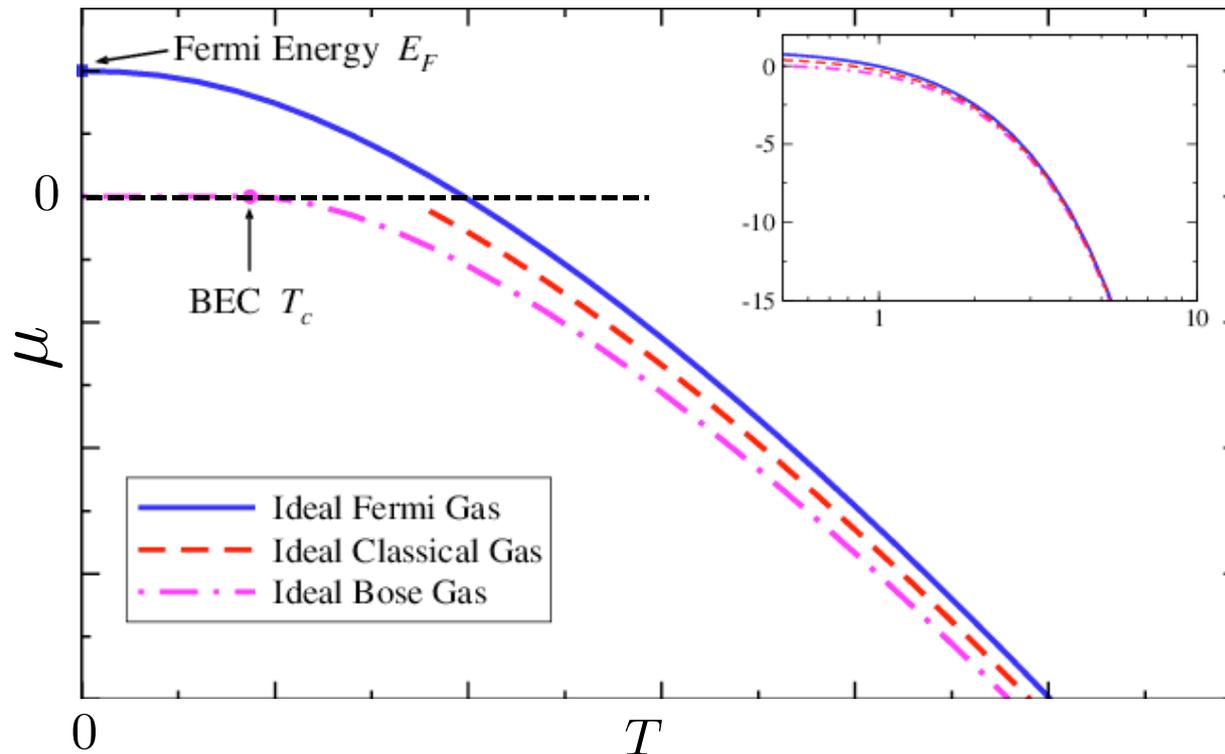
$$\sum_s \bar{n}_s = \sum_s \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1} = N$$

$$0 \leq \bar{n}_s \leq N$$

Potencial Químico: É importante salientar que o potencial químico é uma função da temperatura, em decorrência do vínculo (FD e BE):

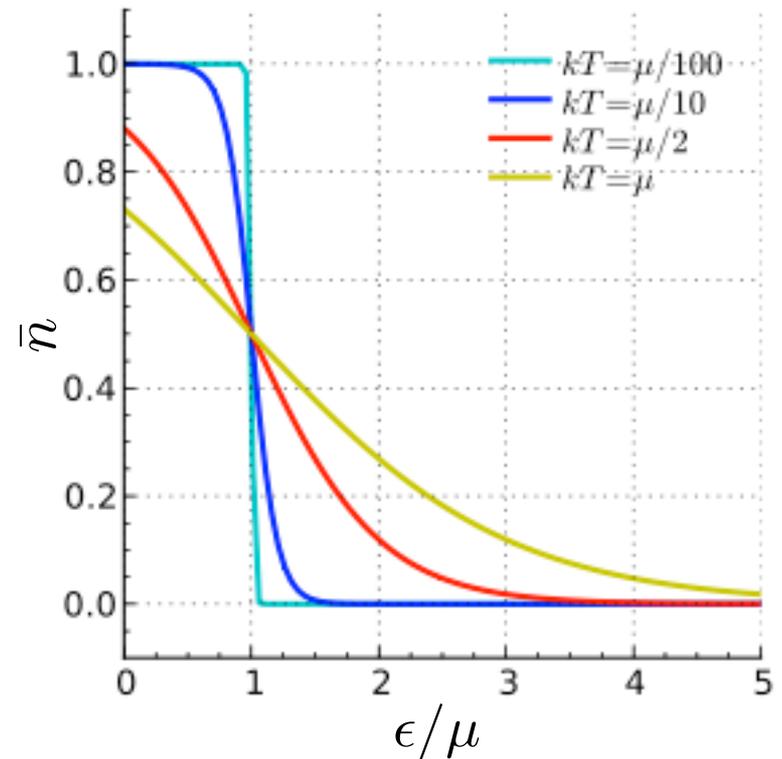
$$\sum_s \bar{n}_s = \sum_s \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} \pm 1} = N$$

– A expressão acima define uma função implícita, que pode ser resolvida numericamente, como ilustrado abaixo:



– **Fermi-Dirac.** Em decorrência do Princípio de Exclusão, em $T = 0$ há vários estados quânticos ocupados no gás de férmions. Mais precisamente, todos os estados com energia $\varepsilon < \mu$ estarão ocupados ($n = 1$) e todos os estados com energias $\varepsilon > \mu$ estarão desocupados ($n = 0$). Em $T = 0$, é definida a *energia de Fermi*, $\varepsilon_F = \mu$. Vale lembrar que, para $T \rightarrow 0$, o potencial químico é positivo, $\mu > 0$. (Na figura, admitimos $\mu = \text{constante}$, ou seja, pequenas variações de T)

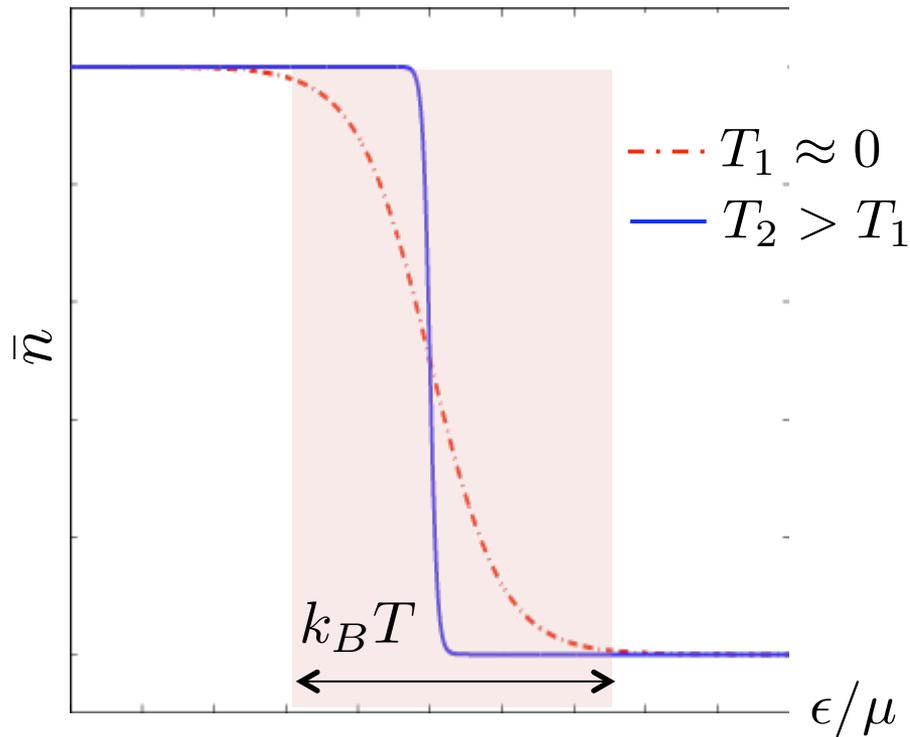
$$\bar{n} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}$$



– Para $T > 0$, há probabilidades não nulas de ocupação de estados com energias acima da energia de Fermi ($\varepsilon > \mu$). Em geral,

$$0 \leq \bar{n}_s \leq 1$$

– **Calor específico eletrônico.** Propriedades eletrônicas de metais podem ser descritas admitindo um gás de elétrons. Quando a temperatura aumenta (ainda com $\mu > 0$), apenas estados com energias próximas à energia de Fermi (μ) têm sua ocupação modificada.



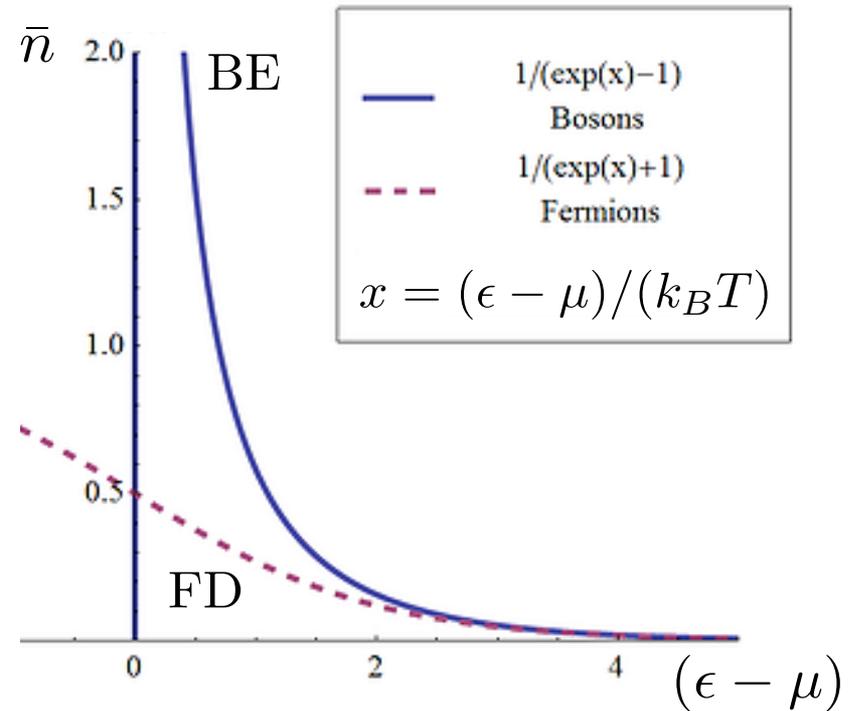
– Em baixas temperaturas, apenas elétrons que ocupem estados no intervalo $\Delta\epsilon \sim k_B T$, em torno de $\epsilon = \mu$, contribuirão para o calor específico. Assim, o *número efetivo* de elétrons que contribui para o calor específico dos metais é baixo.

OBS: Tipicamente, o regime de baixas temperaturas é válido. Por exemplo, para o cobre: $T_F = \mu(T=0\text{K})/k_B = 8 \times 10^4 \text{ K}$.

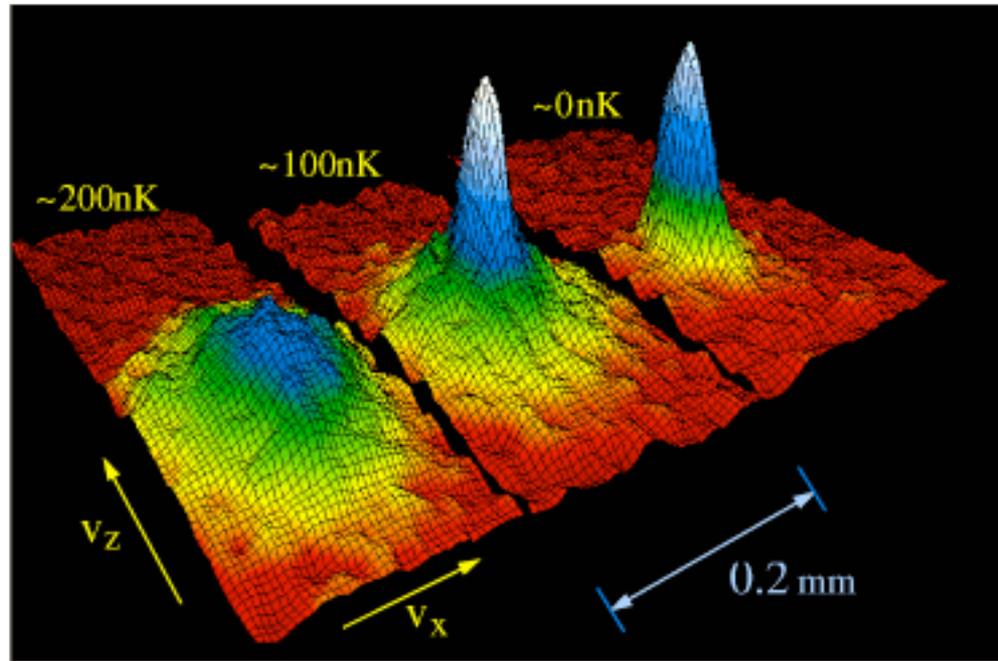
Bose-Einstein. Em temperaturas baixas, $T \rightarrow 0$, não há restrições para que todas as partículas ocupem os estados com energias mais baixas. Nessa situação, o potencial químico tende a zero, sendo definida uma temperatura crítica (T_c), na qual $\mu(T_c)=0$.

– Quando $\mu \rightarrow 0$, e $T \rightarrow T_c$, todos os bósons tendem a ocupar o estado fundamental, levando o sistema a sofrer uma transição de fase denominada *condensação de Bose-Einstein*.

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



2 D velocity distributions



crédito: M. Mathews, JILA, University of Colorado, Boulder

A produção de condensados BE de átomos de rubídio (figura), entre outros, utilizando técnicas de resfriamento rendeu o Prêmio Nobel de 2001 a Cornell, Ketterle e Weiman. Os estados estão relacionados ao momento linear, $\mathbf{p} = m\mathbf{v} = m(v_x, v_y)$ dos átomos. O aumento do número de átomos com $v_x = v_y = 0$ é a assinatura da formação do condensado.