

Mecânica Estatística Quântica

Estados mistos e matrizes densidade

Ensembles estatísticos clássicos são distribuições de probabilidade $\rho(\vec{P}, \vec{Q})$ no espaço de fase. Como generalizá-los para a mecânica quântica? Dois problemas surgem imediatamente. Primeiro, o princípio da incerteza de Heisenberg nos diz que não se pode especificar ambas posição e momento linear para um sistema quântico ao mesmo tempo. Os estados do nosso sistema quântico não podem ser pontos no espaço de fase. Segundo, a mecânica quântica já possui densidades de probabilidade; mesmo para sistemas em um estado definido $\Psi(\vec{Q})$ a probabilidade se espalha entre diferentes configurações $|\Psi(\vec{Q}')|^2$ (ou momentos $|\tilde{\Psi}(\vec{P})|^2$). Na mecânica estatística, nós precisamos introduzir um segundo nível de probabilidade, discutir um ensemble que tem probabilidades p_n de estar em uma variedade de estados quânticos $\Psi_n(\vec{Q})$. Ensembles em mecânica quântica são chamados de estados mistos. Eles não são superposição de diferentes funções de onda, mas misturas incoerentes.

Por exemplo, se $|V\rangle$ é um fóton verticalmente polarizado, e $|H\rangle$ é um fóton horizontalmente polarizado, então a superposição $\frac{1}{\sqrt{2}}(|V\rangle + |H\rangle)$ é um fóton diagonalmente polarizado, significando que uma mistura de meio $|V\rangle$ e meio $|H\rangle$ é um fóton sem polarização. A superposição é um fóton que está em ambos estados, a mistura está talvez em um estado ou talvez no outro.

Suponha que queremos calcular a média no ensemble de um operador $\hat{A}$. Em estado particular Ψ_n , a média quântica é dada por,

$$\langle \hat{A} \rangle_{\text{pure}} = \int \Psi_n^*(\vec{Q}) \hat{A} \Psi_n(\vec{Q}) d\vec{Q}$$

Desta forma, em um ensemble a média fica:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n P_n \int \Psi_n^*(\vec{Q}) \hat{A} \Psi_n(\vec{Q}) d\vec{Q}$$

De fato, para todos os ensembles de equilíbrio, Ψ_n podem ser considerados ser auto-estados da energia, e P_n será ou constante em um pequeno intervalo de energia (para o ensemble microcanônico), ou $e^{-\beta E_n}/Z$ (para o ensemble canônico), ou $e^{-\beta(E_n - N\mu)}/\Xi$ (para o ensemble grande canônico).

O que ganhamos em ir além de estados mistos?

- 1) Existem muitos sistemas que não podem ser descritos como misturas de auto-estados de energia.
- 2) Embora seja possível definir um ensemble tempo-dependente geral em termos de bases mais gerais Ψ_n , é útil poder fazer transformações entre bases.
- 3) Para se fazer uma generalização do Teorema de Liouville requer um enfoque mais elegante baseado em operadores.

O nosso objetivo é então ficar carregando estados particulares Ψ_n . Ao invés disso, vamos escrever a média no ensemble em termos de $\hat{A}$ e do operador matriz densidade $\hat{\rho}$.

Usando a notação de Dirac:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n P_n \langle \Psi_n | \hat{A} | \Psi_n \rangle$$

(4)

Escolhendo uma base completa e ortonormal Φ_α , o operador identidade fica escrito como:

$$\hat{1} = \sum_{\alpha} |\Phi_{\alpha}\rangle \langle \Phi_{\alpha}|$$

Fazendo a substituição desta equação na anterior temos:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_n' p_n \langle \Psi_n | \left(\sum_{\alpha} |\Phi_{\alpha}\rangle \langle \Phi_{\alpha}| \right) \hat{A} | \Psi_n \rangle \\ &= \sum_n' p_n \sum_{\alpha} \langle \Phi_{\alpha} | \hat{A} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \Phi_{\alpha} \rangle \\ &= \sum_{\alpha} \langle \Phi_{\alpha} | \hat{A} \left(\sum_n p_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| \right) | \Phi_{\alpha} \rangle \end{aligned}$$

Lembrando da definição de traço de uma matriz: a soma dos elementos diagonais. Para um operador, escrito na forma matricial em termos de uma base Φ_α , temos que $\text{Tr}(\hat{M}) = \sum_{\alpha} \langle \Phi_{\alpha} | \hat{M} | \Phi_{\alpha} \rangle$.

Desta forma temos que:

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{A} \hat{\rho})$$

sendo

$$\hat{\rho} = \left(\sum_n' p_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| \right)$$

a matriz densidade.

Suficiência

Na mecânica quântica, todos os processos de medida envolvem valores esperados de operadores. Nossa matriz densidade, portanto, é suficiente para nos fornecer tudo que queremos saber sobre o sistema quântico.

Estados Puros

Um estado puro, com uma auto-função bem definida Φ , tem $\hat{\rho}_{\text{puro}} = |\Phi\rangle\langle\Phi|$. Na representação das coordenadas $|\vec{Q}\rangle$, este estado puro tem a matriz densidade com elementos $\hat{\rho}_{\text{puro}}(\vec{Q}, \vec{Q}') = \langle\vec{Q}'|\hat{\rho}_{\text{puro}}|\vec{Q}\rangle = \Phi^*(\vec{Q}')\Phi(\vec{Q})$. Então nós podemos reconstruir a função de onda de um estado puro a partir da de uma matriz densidade de estado puro, a menos de uma fase não mensurável.

Uma vez que a nossa função de onda é normalizada $\langle\Phi|\Phi\rangle=1$, nós notamos que o quadrado de uma matriz densidade para um estado puro é igual a ele mesmo: $\hat{\rho}_{\text{puro}}^2 = |\Phi\rangle\langle\Phi|\Phi\rangle\langle\Phi| = |\Phi\rangle\langle\Phi| = \hat{\rho}_{\text{puro}}$

(6)

Normalização

O traço de uma matriz densidade de estado puro $\text{Tr} \hat{\rho}_{\text{puro}} = 1$, pois podemos escolher uma base ortonormal Φ_x , de tal forma que $\Phi_1 = \Phi$. Assim temos que como a base é ortonormal:

$$\text{Tr}(\hat{\rho}_{\text{puro}}) = \sum_x \langle \Phi_x | \Phi \rangle \langle \Phi | \Phi_x \rangle = 1$$

Para o caso de uma matriz densidade geral temos:

$$\text{Tr} \hat{\rho} = \text{Tr} \left(\sum_n p_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| \right)$$

Como o traço de uma soma de matrizes é igual à soma dos traços de cada matriz temos:

$$\text{Tr} \hat{\rho} = \sum_n p_n \text{Tr}(|\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|)$$

mas Ψ_n são estados puros, portanto $\text{Tr}(|\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|) = 1$.
Desta forma:

$$\text{Tr} \hat{\rho} = \sum_n p_n = 1$$

Distribuição Canônica

(7)

A distribuição canônica é uma mistura de auto-estados da energia $|E_n\rangle$ com pesos de Boltzmann $e^{-\beta E_n}$. Portanto, a matriz densidade é diagonal na base desses auto-estados da energia.

$$\hat{\rho}_{\text{canon}} = \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} |E_n\rangle \langle E_n|$$

Nós podemos escrever a matriz densidade canônica em uma forma que independe da base usando o operador Hamiltoniano $\hat{H}$. A função de partição é dada pela traço:

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n \langle E_n | e^{-\beta \hat{H}} | E_n \rangle = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})$$

Aqui no caso, a exponencial de uma matriz deve ser entendida em termos de uma série de potências $e^M = 1 + M + \frac{M^2}{2!} + \frac{M^3}{3!} + \dots$. Mas se a base usada diagonaliza M qualquer função de M é dada por:

$$f(M) = \begin{pmatrix} f(M_{11}) & 0 & 0 & \dots \\ 0 & f(M_{22}) & 0 & \dots \\ \vdots & & & \end{pmatrix}$$

O numerador da matriz densidade canônica fica:

$$\begin{aligned} \sum_n e^{-\beta E_n} |E_n\rangle \langle E_n| &= \sum_n e^{-\beta \hat{H}} |E_n\rangle \langle E_n| = e^{-\beta \hat{H}} \underbrace{\sum_n |E_n\rangle \langle E_n|}_I \\ &= e^{-\beta \hat{H}} \end{aligned}$$

(8)

uma vez que $\hat{H}$ é diagonal na base da energia e por consequência $e^{-\beta \hat{H}}$ também é diagonal nessa base.

Portanto,

$$\hat{\rho}_{\text{canon}} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})}$$

Entropia

A entropia é definida para uma matriz densidade geral como:

$$S = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$$

Evolução temporal da matriz densidade

A evolução temporal da matriz densidade é determinada pela evolução temporal dos estados puros que a compõem.

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \sum_n p_n \left(\frac{\partial |\Psi_n\rangle}{\partial t} \langle \Psi_n| + |\Psi_n\rangle \frac{\partial \langle \Psi_n|}{\partial t} \right)$$

A evolução temporal do "ket" $|\Psi_n\rangle$ é dada pela operação do Hamiltoniano sobre ele:

$$\frac{\partial |\Psi_n\rangle}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} |\Psi_n\rangle$$

É a evolução do "bra" $\langle \Psi_n |$ e dada pela evolução de $\Psi_n^*(\vec{q})$:

(2)

$$\frac{\partial \Psi_n^*}{\partial t} = \left(\frac{\partial \Psi_n}{\partial t} \right)^* = \left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \Psi_n \right)^* = -\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \Psi_n^*$$

como $\hat{H}$ é hermitiano, temos

$$\frac{\partial \langle \Psi_n |}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} \langle \Psi_n | \hat{H}$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \sum_n \rho_n \frac{1}{i\hbar} \left(\hat{H} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | - | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{H} \right) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} (\hat{H} \rho - \rho \hat{H}) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \rho] \end{aligned}$$

Esta equação representa a versão quântica do teorema de Liouville.

Nós podemos ver isso usando as equações $\dot{q}_\alpha = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha}$ e $\dot{p}_\alpha = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha}$ e a definição dos parênteses de Poisson:

$$\{A, B\}_P = \sum_\alpha \frac{\partial A}{\partial q_\alpha} \frac{\partial B}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial A}{\partial p_\alpha} \frac{\partial B}{\partial q_\alpha}$$

e descrever o teorema de Liouville que a derivada total no tempo de ρ é zero:

(10)

$$0 = \frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial q_{\alpha}} \dot{q}_{\alpha} + \frac{\partial \rho}{\partial p_{\alpha}} \dot{p}_{\alpha}$$

$$= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{\alpha}} - \frac{\partial \rho}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\alpha}} \right) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{ \rho, \mathcal{H} \}_P$$

Portanto

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{ \mathcal{H}, \rho \}_P}$$

Usando a correspondência clássica $\longleftrightarrow$ quântica do parêntese de Poisson e de comutador $\{ \}_P \longleftrightarrow \frac{1}{i\hbar} [\]$, temos que a evolução temporal $\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}]$ é precisamente o análogo do teorema de Liouville.

Exemplo: Pathria pag. 111

Elétron com spin $\frac{1}{2}\hbar\hat{\sigma}$ e momento magnético μ_B , onde $\hat{\sigma}$ é o spinor de Pauli e $\mu_B = e\hbar/2mc$. O spin do elétron tem duas orientações $\uparrow$ ou $\downarrow$, com respeito a um campo magnético $\vec{B}$ aplicado. Se o campo $\vec{B}$ é dado estar na direção $\hat{z}$, o Hamiltoniano fica:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\mu_B (\hat{\sigma} \cdot \vec{B}) = -\mu_B B \hat{\sigma}_z$$

Na representação que torna $\hat{\sigma}_z$ diagonal;

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

A matriz densidade no ensemble canônico fica:

(11)

$$\hat{\rho}_{\text{canon}} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})}$$

$$= \frac{1}{e^{\beta \mu_B B} + e^{-\beta \mu_B B}} \begin{pmatrix} e^{\beta \mu_B B} & 0 \\ 0 & e^{-\beta \mu_B B} \end{pmatrix}$$

O valor médio de $\hat{\sigma}_z$ será:

$$\langle \hat{\sigma}_z \rangle = \text{Tr}(\hat{\sigma}_z \hat{\rho}_{\text{canon}}) = \frac{e^{\beta \mu_B B} - e^{-\beta \mu_B B}}{e^{\beta \mu_B B} + e^{-\beta \mu_B B}} = \tanh(\beta \mu_B B)$$

Oscilador Harmônico Quântico

Considere um oscilador de frequência ω . Neste caso $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ são os autovalores de energia. Portanto a função de partição é uma série geométrica $\sum_n x^n$, cuja soma é $1/(1-x)$:

$$Z_{\text{qho}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})}$$

$$= e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega})^n = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

$$= \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega / 2} - e^{-\beta \hbar \omega / 2}} = \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega / 2)}$$

A energia média é:

(12)

$$\begin{aligned}\langle E \rangle_{gho} &= -\frac{\partial \ln Z_{gho}}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{\beta \hbar \omega}{2} + \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right] \\ &= \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right) = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right)\end{aligned}$$

que corresponde a nível médio de excitação:

$$\langle n \rangle_{gho} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

O calor específico é então:

$$\begin{aligned}C_v &= \frac{\partial \langle E \rangle_{gho}}{\partial T} = \frac{\partial \langle E \rangle_{gho}}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \hbar \omega (-\hbar \omega) \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \\ &= k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}\end{aligned}$$

Para altas temperaturas $T \gg 1 \Rightarrow \beta \ll 1 \Rightarrow e^{\beta \hbar \omega} \approx 1 + \beta \hbar \omega$

$$C_v \approx k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{1 + \beta \hbar \omega}{(\beta \hbar \omega)^2} = k_B + \frac{\hbar \omega}{T} \approx k_B$$

o que está de acordo com o teorema da equipartição da energia.

Para $T \ll 1 \Rightarrow \beta \gg 1 \Rightarrow e^{\beta \hbar \omega} \gg 1 \Rightarrow$

$$C_v \approx k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega}} \rightarrow 0$$

Na mecânica quântica, partículas idênticas não são apenas difíceis de distinguir umas das outras — suas funções de onda devem ser as mesmas, a menos de uma fase global, quando as coordenadas são trocadas. Em particular, para bósons a função de onda fica inalterada por uma troca, isto é

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \psi(r_{P_1}, r_{P_2}, \dots, r_{P_N})$$

para qualquer permutação P dos índices $1, \dots, N$.

A permutação $\{P_1, P_2, \dots, P_N\}$ é apenas um reordenamento dos índices $\{1, 2, \dots, N\}$.

Para férmions,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sigma(P) \psi(\vec{r}_{P_1}, \vec{r}_{P_2}, \dots, \vec{r}_{P_N})$$

O sinal $\sigma(P)$ de uma permutação é $+1$ se P é uma permutação par, e -1 se P for uma permutação ímpar. Trocando dois sub-índices e mantendo todo o resto fixo é uma permutação ímpar. Pode-se mostrar que, combinando duas permutações multiplica seus sinais, assim permutações ímpares podem ser feitas pelo número ímpar de trocas de pares, e permutações pares são compostas por um número par de trocas de pares.

Os autoestados de sistemas de férmions e bósons idênticos formam um subconjunto dos autoestados de partículas distinguíveis com o mesmo Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} \psi_n = E_n \psi_n$$

Em particular, esses autoestados de partículas idênticas são dados por aqueles de partículas distinguíveis, os quais obedecem a simetria apropriada sob a ação de permutações. Um autoestado Φ não simétrico com energia E pode ser simetrizado para formar um auto-estado de bósons somando-se sobre todas as possíveis permutações P :

$$\psi_{\text{sim}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = (\text{Normalização}) \sum_P \Phi(\vec{r}_{P_1}, \vec{r}_{P_2}, \dots, \vec{r}_{P_N})$$

ou anti-simetrizado para formar um auto-estado de férmions:

$$\psi_{\text{asim}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = (\text{Normalização}) \sum_P \sigma(P) \Phi(\vec{r}_{P_1}, \vec{r}_{P_2}, \dots, \vec{r}_{P_N})$$

se a simetrização ou antisimetrização não for a soma zero.

Estes permanecem auto-estados com energia E , porque eles são combinações dos auto-estados de energia E .

A mecânica estatística quântica para partículas idênticas é dada através da restrição do ensemble em somas sobre funções de onda simétricas para bósons e antissimétricas para férmions. Então, por exemplo, a função de partição para o ensemble canônico continua sendo,

$$Z = \text{Tr}(e^{-\beta H}) = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

mas agora o traço é sobre um conjunto completo de estados de estados de muitos-corpos simétrico (ou antissimétrico), e a soma é sobre os auto-estados de energia de muitos-corpos simétricos (ou antissimétricos)

Bósons e férmions não-interagentes

A mecânica estatística quântica de sistemas de muitos-corpos é uma área muito difícil. Vamos considerar aqui uma grande aproximação: que as partículas quânticas não interagem entre si. Isso facilita enormemente os cálculos, mas que surpreendentemente podem ser aplicados para uma grande variedade de sistemas de interesse.

O Hamiltoniano não-interagente é a soma de Hamiltonianos quânticos H de partícula única:

$$\mathcal{H}^{NI} = \sum_{j=1}^N H(\vec{p}_j, \vec{r}_j) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\vec{p}_j^2}{2m} + V(\vec{r}_j) \right]$$

Seja ψ_k o auto-estado de partícula única de H , então

$$H \psi_k(\vec{r}) = \epsilon_k \psi_k(\vec{r})$$

Para partículas distinguíveis, os auto-estados de muitos-corpos podem ser escritos como um produto ortogonal de auto-estados de partícula única:

$$\Psi_{\text{dist}}^{NI}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{j=1}^N \psi_{k_j}(\vec{r}_j)$$

onde a partícula j está no auto-estado de partícula única k_j . Os auto-estados de bósons não interagentes são dados pela simetrização sobre as coordenadas $\vec{r}_j$:

$$\Psi_{\text{boson}}^{NI}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = (\text{Normalização}) \sum_P \prod_{j=1}^N \psi_{k_j}(\vec{r}_{P_j})$$

e naturalmente os auto-estados de férmions são dados pela antisimetização sobre todas as $N!$ possíveis permutações, e renormalizando para um.

$$\Psi_{\text{fermion}}^{NI}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \sigma(P) \prod_{j=1}^N \psi_{k_j}(\vec{r}_{P_j})$$

(17)

Esta antisimetriação pode ser escrita sob a forma de um determinante:

$$\Psi_{\text{fermion}}^{NI}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(\vec{r}_1) & \dots & \psi_{k_1}(\vec{r}_N) \\ \psi_{k_2}(\vec{r}_1) & \dots & \psi_{k_2}(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_{k_N}(\vec{r}_1) & \dots & \psi_{k_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

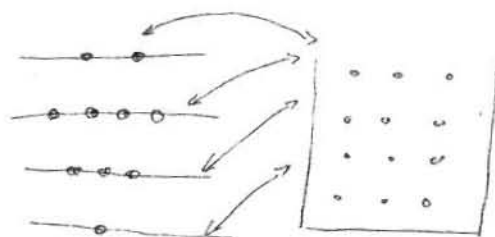
chamado determinante de Slater.

Vamos considerar o caso de duas partículas em dois auto-estados ortogonais de partícula única ψ_k e ψ_l . Se as partículas forem distinguíveis, existem dois auto-estados $\psi_k(\vec{r}_1) \psi_l(\vec{r}_2)$ e $\psi_l(\vec{r}_1) \psi_k(\vec{r}_2)$. Se as partículas forem bósons o auto-estado será $\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_k(\vec{r}_1) \psi_l(\vec{r}_2) + \psi_l(\vec{r}_1) \psi_k(\vec{r}_2))$. No caso das partículas serem férmions, o auto-estado será $\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_k(\vec{r}_1) \psi_l(\vec{r}_2) - \psi_l(\vec{r}_1) \psi_k(\vec{r}_2))$.

O que acontece se as partículas estiverem no mesmo auto-estado de partícula única ψ_l ? Para bósons, o auto-estado $\psi_l(\vec{r}_1) \psi_l(\vec{r}_2)$ já é simétrico e normalizado. Devemos notar que no caso de bósons, a normalização da função de onda em caso muitos estados de partícula única têm múltipla ocupação.

Para férmions, a antisimetização de estado onde ambas as partículas estão no mesmo estado quântico resulta em zero, pois $\psi_{\ell}(\vec{r}_1)\psi_{\ell}(\vec{r}_2) - \psi_{\ell}(\vec{r}_2)\psi_{\ell}(\vec{r}_1) = 0$. Esta é o princípio da exclusão de Pauli: não podemos ter dois férmions no mesmo estado quântico.

Como podemos fazer a mecânica estatística de férmions e bósons não-interagentes? Neste caso é mais conveniente usar o ensemble grande canônico; neste ensemble nós podemos tratar cada auto-estado como sendo populados independentemente dos outros auto-estados, trocando partículas diretamente com um banho externo.



Neste caso, portanto a grande função de partição se fatora

$$\Xi^{NI} = \prod_k \Xi_k$$

O ensemble grande canônico nos permite resolver separadamente o caso de partículas não-interagentes um auto-estado de cada vez.

Para bósons todos os preenchimentos são permitidos.
Cada partícula no auto-estado ψ_k contribui com energia ϵ_k e potencial químico $-\mu$, portanto

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}_k^{\text{boson}} &= \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)n_k} = \sum_{n_k=0}^{\infty} \left(e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \right)^{n_k} = \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}} \end{aligned}$$

e a grande função de partição é dada por:

$$\bar{\epsilon}_{\text{boson}}^{NJ} = \prod_k \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}$$

O grande potencial $\Phi = -k_B T \ln \bar{\epsilon}$ é a soma de grandes potenciais de estados únicos:

$$\Phi_{\text{boson}}^{NJ} = \sum_k \Phi_k^{\text{boson}} = \sum_k k_B T \ln \left(1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \right)$$

Devido ao fato do preenchimento de diferentes estados ser independente, nós podemos calcular o preenchimento esperado de cada ψ_k . Como visto no capítulo 6 temos:

$$\langle n_k \rangle = - \frac{\partial \Phi_{\text{boson}}}{\partial \mu} = -k_B T \cdot \frac{-\beta e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}$$

Esta é a chamada distribuição de Bose-Einstein.

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

que descreve o preenchimento de auto-estados de partícula única por bósons não-interagentes. Para estados com baixa ocupação, onde $\langle n \rangle \ll 1$, $\langle n \rangle_{BE} \approx e^{-\beta(E-\mu)}$, e as populações de bósons correspondem ingenuamente à distribuição de Boltzmann. A condição para baixa ocupação é $E - \mu \gg k_B T$, o que normalmente ocorre em altas temperaturas.

Note também que $\langle n \rangle_{BE} \rightarrow \infty$ quando $\mu \rightarrow E$, uma vez que o denominador varia zero. Sistemas de bósons não-interagentes sempre tem μ menor ou igual ao menor autovalor da energia de partícula independente.

Devemos notar também que a excitação média de um oscilador quântico $\langle n \rangle_{qho}$ é dada pela distribuição de Bose-Einstein com $\mu = 0$.

Férmions

(21)

Para férmions, apenas $n_k = 0$ ou $n_k = 1$ são permitidos.

A grande função de partição de férmions independentes (partícula única) é dada por:

$$\Gamma_{\text{fermion}}^k = \sum_{n_k=0}^1 e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)n_k} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}$$

desta forma, a grande função de partição para um sistema de férmions não-interagentes fica:

$$\Gamma_{\text{fermion}}^{NI} = \prod_k (1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)})$$

Neste caso, o grande potencial é dado por:

$$\Phi_{\text{fermion}}^{NI} = \sum_k \Phi_k^{\text{fermion}} = -k_B T \sum_k \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)})$$

A ocupação do k -ésimo nível será:

$$\langle n_k \rangle = - \frac{\partial \Phi_k^{\text{fermion}}}{\partial \mu} = \frac{e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}$$

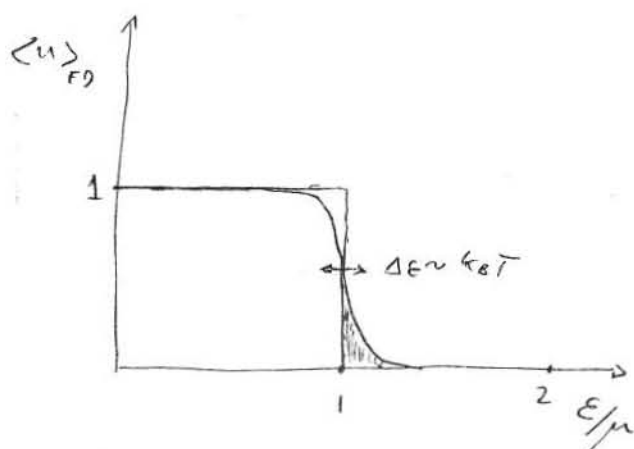
ou

$$\boxed{\langle n_k \rangle_{\text{FD}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1}}$$

Esta é a chamada distribuição de Fermi-Dirac.

No caso de férmions também temos que quando a ocupação de um estado ψ_k é baixa, esta é dada aproximadamente por $e^{-\beta(E_k - \mu)}$, a distribuição de Boltzmann. Isto ocorre para $E_k - \mu \gg k_B T$, pois neste caso $\beta(E_k - \mu) \gg 1$.

O potencial químico pode ser maior ou menor que qualquer dado intervalo de energia E_k . De fato, em baixas temperaturas o potencial químico μ separa os estados ocupados $E_k < \mu$ dos estados vazios $E_k > \mu$; apenas estados no intervalo $\mu - k_B T < E_k < \mu + k_B T$ e que são parcialmente preenchidos.



O potencial químico desempenha um papel importante nestes cálculos. Como podemos determiná-lo? Normalmente sabemos o número esperado ou médio de partículas N , e devemos variar μ até esse valor ser atingido. Portanto, μ desempenha um papel semelhante ao da pressão feita pelo mundo externo, no caso seria uma pressão de partículas, que deve ser variada até o sistema atingir o preenchimento correto.

A espantosa utilidade dos bósons e férmions não-interagentes

(23)

O gás ideal clássico é um exemplo notável da mecânica estatística, e faz um ótimo trabalho na descrição de muitos gases, mas ninguém esperaria que ele pode capturar as características principais dos sólidos e líquidos. A aproximação não-interagente na mecânica quântica revela-se muito poderosa, devido à razão muito simples.

Para bósons, a aproximação não-interagente é muito precisa em 3 casos importantes: fótons, fónons e no gás de Bose diluído.

Para férmions, o gás de Fermi não-interagente descreve muito bem sistemas tais como: átomos, metais, isolantes, núcleos e estrelas de neutrões.

Este facto é totalmente surpreendente, pois as interações entre os constituintes desses sistemas é muito forte. A explicação para esse comportamento extraordinário é a chamada teoria de Landau do líquido de Fermi.

Estatística "Quântica" de Maxwell-Boltzmann

Na mecânica estatística clássica, nós tratamos partículas indistinguíveis como partículas distinguíveis, exceto que dividimos o volume do espaço de fase (ou a função de partição, no ensemble canônico) por um fator $N!$

$$\Omega_N^{MB} = \frac{1}{N!} \Omega_N^{dist}$$

$$Z_N^{MB} = \frac{1}{N!} Z_N^{dist}$$

Isto foi importante para que a entropia fosse extensiva.

Esta aproximação é também usada algumas vezes na mecânica estatística quântica, embora sabemos, em fatiga, que ela não descreve nem férmions, nem bósons, ou qualquer sistema físico. Estas partículas são ditas obedecer a estatística de Maxwell-Boltzmann.

Qual é a função de partição canônica para o caso de N partículas quânticas não-interagentes e distinguíveis? Se a função de partição de uma partícula é:

$$Z_1 = \sum_k e^{-\beta \epsilon_k}$$

então a função de partição de N partículas não-interagentes e distinguíveis será:

(25)

$$\begin{aligned} Z_N^{NI, dist} &= \sum_{k_1, k_2, \dots, k_N} e^{-\beta(\epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2} + \dots + \epsilon_{k_N})} \\ &= \left(\sum_{k_1} e^{-\beta \epsilon_{k_1}} \right) \left(\sum_{k_2} e^{-\beta \epsilon_{k_2}} \right) \dots \left(\sum_{k_N} e^{-\beta \epsilon_{k_N}} \right) \\ &= \prod_{j=1}^N \left(\sum_{k_j} e^{-\beta \epsilon_{k_j}} \right) = Z_1^N \end{aligned}$$

Então, a função de partição de Maxwell-Boltzmann para partículas não-interagentes é:

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

Vamos ilustrar a relação entre as 3 distribuições considerando o ensemble canônico de duas partículas não-interagentes em três possíveis estados de energia ϵ_1, ϵ_2 e ϵ_3 . A função de partição de Maxwell-Boltzmann para esse sistema é dada por:

$$\begin{aligned} Z_2^{NI, MB} &= \frac{1}{2!} (e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2} + e^{-\beta \epsilon_3})^2 \\ &= \frac{1}{2} e^{-2\beta \epsilon_1} + \frac{1}{2} e^{-2\beta \epsilon_2} + \frac{1}{2} e^{-2\beta \epsilon_3} + \\ &\quad + e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2)} + e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_3)} + e^{-\beta(\epsilon_2 + \epsilon_3)} \end{aligned}$$

O fator $1/N!$ conserta os pesos dos estados ocupados com uma partícula; cada um tem o peso igual a um na função de partição de Maxwell-Boltzmann. Mas os estados duplamente ocupados, onde ambas as partículas tem a mesma função de onda, tem uma supressão não-intuitiva por um fator $1/2$ na soma.

Existem duas maneiras de consertar isso. Uma é lutar de discriminar contra estados múltiplamente ocupados, e tratá-los todos democraticamente. Isto nos dá bósons não-interagentes:

$$Z_2^{N, \text{boson}} = e^{-2\beta E_1} + e^{-2\beta E_2} + e^{-2\beta E_3} + e^{-\beta(E_1+E_2)} + e^{-\beta(E_1+E_3)} + e^{-\beta(E_2+E_3)}$$

A outra maneira é eliminar múltipla ocupação. Isto nos leva aos férmions:

$$Z_2^{N, \text{fermion}} = e^{-\beta(E_1+E_2)} + e^{-\beta(E_1+E_3)} + e^{-\beta(E_2+E_3)}$$

Então temos que a distribuição de Maxwell-Boltzmann trata a múltipla ocupação de estados através de um compromisso não-físico entre os bósons democráticos e os férmions exclusivistas.

O que acontece no ensemble grande canônico, o qual é de fato utilizado nos cálculos? A grande função de partição para a estatística de Maxwell-Boltzmann é uma série geométrica:

$$\begin{aligned}\bar{\Omega}^{NJ,MB} &= \sum_M \frac{1}{M!} (\bar{\Omega}_M^{NJ,MB})^M e^{M\beta\mu} = \sum_M \frac{1}{M!} \left(\sum_k e^{-\beta E_k} \right)^M e^{M\beta\mu} \\ &= \sum_M \frac{1}{M!} \left(\sum_k e^{-\beta(E_k - \mu)} \right)^M = e^{\left(\sum_k e^{-\beta(E_k - \mu)} \right)} \\ &= e^{e^{-\beta(E_1 - \mu)}} e^{e^{-\beta(E_2 - \mu)}} \dots e^{e^{-\beta(E_N - \mu)}} \\ &= \prod_k e^{e^{-\beta(E_k - \mu)}}\end{aligned}$$

O grande potencial fica:

$$\Phi^{NJ,MB} = -k_B T \ln \bar{\Omega}^{NJ,MB} = \sum_k \Phi_k$$

com o grande potencial de partícula única dado por:

$$\Phi_k = -k_B T e^{-\beta(E_k - \mu)}$$

Finalmente, o valor esperado para o número de partículas em um auto-estado com energia E será:

$$\langle n \rangle_{MB} = - \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = e^{-\beta(E - \mu)}$$

Este é precisamente o fator de Boltzmann para o preenchimento para partículas distinguíveis não-interagentes. O fator $N!$ não altera o preenchimento dos níveis neste cc

Partículas livres em uma caixa

Vamos considerar a partir deste ponto partículas que, além de não interagirem entre si, são também livres.

Ou seja, elas não estão submetidas a um potencial externo, mas estão confinadas em uma caixa de volume $L^3 = V$ com condições periódicas de contorno. Ou seja, o valor de ψ nas paredes não é nulo (como no caso do poço quadrado infinito), mas deve coincidir em lados opostos, de forma que $\psi(0, y, z) \equiv \psi(L, y, z)$, $\psi(x, 0, z) \equiv \psi(x, L, z)$ e $\psi(x, y, 0) \equiv \psi(x, y, L)$.

Condições periódicas de contorno não são usualmente vistas em experimentos, mas são muito mais fáceis de se utilizar em cálculos, e os resultados não se alteram para sistemas muito grandes.

Neste caso que estamos tratando, o auto-estado quântico de uma partícula desses sistemas são produtos de ondas senoidais ou cossenoidais ao longo das 3 direções - por exemplo, para 3 inteiros não-negativos quaisquer n_i ,

$$\psi = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \cos\left(\frac{2\pi n_1}{L} x\right) \cos\left(\frac{2\pi n_2}{L} y\right) \cos\left(\frac{2\pi n_3}{L} z\right)$$

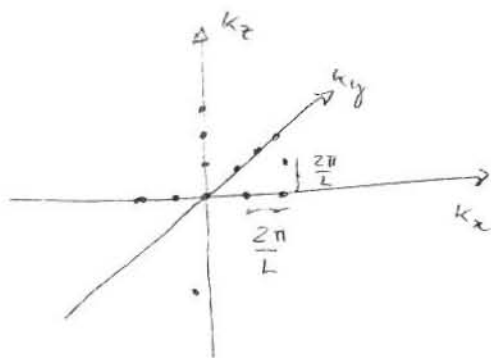
Existem oito desses estados com a mesma energia, substituindo seno por cosseno em todas as possíveis combinações ao longo das 3 direções. Este resultado pode ser expresso de uma maneira muito mais organizada através da exponencial complexa:

$$\psi_{\vec{k}} = \left(\frac{1}{L}\right)^{3/2} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})}$$

com $\vec{k} = \frac{2\pi}{L} (n_1, n_2, n_3)$, sendo que n_i agora podem ser qualquer inteiro. Os oito estados degenerados agora são dados pelas escolhas de sinais desses 3 inteiros.

Os auto-estados de partícula única formam uma rede regular no espaço do vetor de onda $\vec{k}$, com uma densidade média $\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3$ por unidade de volume do espaço- $\vec{k}$:

$$\text{densidade de ondas planas no espaço-}\vec{k} = \frac{V}{(8\pi)^3}$$



O volume ocupado por um vetor de onda permitido é $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$, daí a densidade no espaço- $\vec{k}$ ser o inverso desse volume.

Para uma caixa de volume V muito grande, a rede fica extremamente fina, e pode-se então usar a aproximação contínua que o número de estados presentes em uma região do espaço- k é dado pelo produto do volume dessa região com a densidade.

Radiação de Corpo Negro

Nosso primeiro exemplo é a radiação eletromagnética. A radiação eletromagnética tem modos de ondas planas similares ao caso da partícula em uma caixa, com condições periódicas de contorno. Cada onda plana viaja com a velocidade da luz c , de forma que sua frequência é $\omega_k = c|\vec{k}|$. Existem dois modos por vetor de onda $\vec{k}$, um para cada polarização. Quando se quantiza o campo eletromagnético, cada modo se torna um oscilador harmônico quântico.

Antes da mecânica quântica, não era possível entender a equibração da radiação eletromagnética. O teorema da equipartição da energia previa que se o equilíbrio fosse atingido, cada modo contribuiria com $k_B T$ para a energia. Como existem muito mais vetores de onda na região do ultravioleta e raios-X que na da luz visível e infravermelho, abrir a porta do forno poderia lhe dar uma superaquecida ou algo pior (a chamada catástrofe do ultra-violeta).

Os experimentos mostravam um espectro que eram compatíveis com essa predição no caso de baixas frequências, mas felizmente era cortado em altas frequências.

Vamos calcular a distribuição de energia de equilíbrio dentro de uma caixa a temperatura T .

O número de auto-estados $g(\omega)d\omega$ em um pequeno intervalo $d\omega$ é:

$$g(\omega)d\omega = 4\pi k^2 \left(\frac{d|\vec{k}|}{d\omega} d\omega \right) \left(\frac{2V}{(2\pi)^3} \right)$$

onde o primeiro termo é a área da superfície esférica do valor k , o segundo termo é a espessura da casca esférica para um $d\omega$ pequeno, e por fim a densidade de auto-estados multiplicada por 2 (porque temos duas polarizações para cada vetor de onda).

Sabendo que $|\vec{k}|^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$ e que $\frac{d|\vec{k}|}{d\omega} = \frac{1}{c}$, nós temos:

$$g(\omega)d\omega = 4\pi \frac{\omega^2}{c^2} \left(\frac{1}{c} d\omega \right) \frac{V}{4\pi^3}$$

Portanto,

$$g(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3}$$

O número de fótons não é fixo, podendo serem criados e destruídos, portanto eles tem potencial quântico por nulo. Sua energia é $E_k = \hbar \omega_k$. Finalmente, eles são dentro de uma aproximação excelente bósons idênticos e não-interagentes, de forma que o número de fótons por auto-estado com frequência ω é $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}$. Isto nos dá o número de fótons:

$$N_\omega d\omega = \frac{g(\omega)}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} d\omega$$

A energia eletromagnética será:

$$E_\omega = \hbar \omega N_\omega$$

Então em termos da energia por unidade de volume $u(\omega)$ temos:

$$\begin{aligned} V u(\omega) d\omega &= \frac{\hbar \omega g(\omega)}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} d\omega \\ &= \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \end{aligned}$$

que é a famosa fórmula de Planck para a radiação do corpo negro.

Em baixas frequências nós podemos aproximar

$$e^{\hbar\omega/k_B T} - 1 \approx \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

resultando na fórmula de Rayleigh-Jeans:

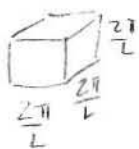
$$\begin{aligned} V u_{RJ}(\omega) d\omega &= V \left(\frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \right) \omega^2 d\omega \\ &= k_B T g(\omega) \end{aligned}$$

Como se esperava do teorema da equipartição: temos $k_B T$ por oscilador

Para modos com frequências altas comparadas com $k_B T/\hbar$ o princípio da equipartição da energia não funciona mais. A descoberta Planck de quantizar a energia evita a chamada catástrofe do ultravioleta e origina a mecânica quântica.

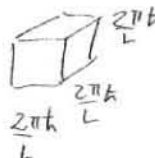
Condensação de Bose

Como nossos cálculos mudam quando os bósons livres não-interagentes não podem ser criados e destruídos? Vamos considerar que nossos bósons não tenham spin, tenham massa m e que eles não sejam relativísticos, de forma que as suas energias sejam dadas por: $\epsilon = p^2/2m = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$. Se os colocarmos em uma caixa com condições periódicas de contorno, podemos utilizar a mesma aproximação contínua usada no caso da radiação de corpo negro. O número de auto-estados por unidade de volume no espaço- $\vec{k}$ continua sendo $\frac{V}{(2\pi)^3}$, de forma que no espaço dos momentos $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ é $\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}$. Isto ocorre porque no espaço- $\vec{k}$ cada autoestado ocupa um volume:



$$v_{\vec{k}} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

no espaço dos momentos:



$$v_{\vec{p}} = \frac{(2\pi\hbar)^3}{V}$$

assim sendo, a densidade de auto-estados no espaço dos momentos $1/v_{\vec{p}}$ será $\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}$

Como para nossas partículas com massa $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$ temos que

$$\frac{d\epsilon}{d|\vec{p}|} = \frac{|\vec{p}|}{m} = \frac{\sqrt{2\epsilon m}}{m} = \sqrt{\frac{2\epsilon}{m}}$$

Desta forma, o número de auto-estados em um pequeno dE é dado por:

$$g(E) dE = (4\pi p^2) \left(\frac{d|\vec{p}|}{dE} dE \right) \left(\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \right)$$

onde o primeiro termo é a área da superfície esférica no espaço- $\vec{p}$ de raio p , o segundo termo é a espessura da casca esférica, e o terceiro termo é a densidade de auto-estados no espaço- $\vec{p}$.

Eliminando $|\vec{p}|$ em termos da energia temos:

$$\begin{aligned} g(E) dE &= (4\pi (2mE)) \left(\sqrt{\frac{m}{2E}} dE \right) \left(\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \right) \\ &= \frac{V m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} dE \end{aligned}$$

Agora preenchamos cada um desses auto-estados de partícula única com o número esperado dado pela distribuição de Bose-Einstein no potencial químico μ , $\frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} - 1}$. Desta forma, o número total de partículas

será dado por:

$$N(\mu) = \int_0^\infty \frac{g(E)}{e^{(E-\mu)/k_B T} - 1} dE$$

Nós devemos variar μ nesta equação até obtermos o número correto de partículas N . Para bósons, μ não pode ser maior que o menor autovalor de energia (no caso $E_0 = 0$), ou seja, μ será sempre negativo.

Para números crescentes de partículas nos subníveis μ (36) a partir de baixo, forçando mais partículas, nos estado de partícula única. Existe um limite, entretanto, para o quanto podemos forçar mais partículas, quando $\mu=0$ o estado fundamental tem um número divergente de partículas.

Para bósons livres em 3 dimensões, a integral para $N(\mu=0)$ converge para um valor finito. Desta forma, o maior número de partícula $N_{\max}^{\text{cont}}$ que nos podemos colocar dentro da nossa caixa dentro de nossa aproximação contínua para a densidade de estados será é dado por $N_{\max}^{\text{cont}} = N(\mu=0)$.

$$N_{\max}^{\text{cont}} = \int_0^{\infty} \frac{g(E)}{e^{E/k_B T} - 1} dE$$

$$= \frac{V m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} dE \frac{\sqrt{E}}{e^{E/k_B T} - 1}$$

fazendo a mudança de variável $z = \frac{E}{k_B T} \Rightarrow dz = \frac{dE}{k_B T}$ temos:

$$N_{\max}^{\text{cont}} = \frac{V m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} (k_B T)^{3/2} \int_0^{\infty} dz \frac{\sqrt{z}}{e^z - 1}$$

$$= \frac{V m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \frac{\hbar^3}{8\pi^3}} (k_B T)^{3/2} \int_0^{\infty} dz \frac{\sqrt{z}}{e^z - 1}$$

$$= V \frac{(m k_B T)^{3/2}}{\hbar^3 \sqrt{2}} 8\pi \int_0^{\infty} dz \frac{\sqrt{z}}{e^z - 1}$$

$$N_{\text{max}}^{\text{cant}} = \frac{V (2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3 \sqrt{2}} 2^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dz \frac{\sqrt{z}}{e^z - 1} \quad (27)$$

Finalmente temos:

$$\begin{aligned} N_{\text{max}}^{\text{cant}} &= V \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \right)^3 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dz \frac{\sqrt{z}}{e^z - 1} \\ &= \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) g\left(\frac{3}{2}\right) \end{aligned}$$

onde g é a função zeta de Riemann, com $g(\frac{3}{2}) \approx 2.612$

e $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ é o comprimento de onda de de Broglie.

A função zeta de Riemann é definida como

$$g(s) = \frac{1}{(s-1)!} \int_0^\infty \frac{z^{s-1}}{e^z - 1} dz$$

Algo novo tem que acontecer na densidade crítica:

$$\frac{N_{\text{max}}^{\text{cant}}}{V} = \frac{g(3/2)}{\lambda^3} = \frac{2.612 \text{ partículas}}{\text{volume de de Broglie}}$$

Isto tem uma interpretação elegante: a estatística quântica de partículas começa a dominar o comportamento quando elas estão a distância entre si da ordem do comprimento de onda de de Broglie.

O que acontece quando tentamos forçar muitas partículas para dentro do sistema? Como dentro da nossa aproximação contínua $N_{\text{max}}^{\text{cont}}$ é máximo, isso significa que a integral

$$\int_0^{\infty} \frac{g(\epsilon)}{e^{\epsilon/k_B T} - 1} d\epsilon$$

não é capaz de manter o controle sobre o número de partículas. Em algum ponto a nossa aproximação contínua falha. Isto ocorre porque $g(\epsilon) \propto \sqrt{\epsilon}$ e quando $\epsilon \rightarrow 0$ temos que $g(\epsilon) \rightarrow 0$, ao invés de ir para 1, pois temos um único estado com $\epsilon = 0$.

No caso do gás ideal e do gás de Fermi, isto não acarreta nenhuma consequência. Para o gás ideal, o número médio de partículas em qualquer estado, incluindo o próprio estado fundamental é muito menor que 1, dentro das 10^{23} partículas introduzidas. No caso de um gás de Fermi, temos apenas duas partículas no estado fundamental, por causa do princípio da exclusão de Pauli. No caso do gás de Bose, entretanto, o número médio de partículas é:

$$\langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{-\mu/k_B T} - 1}$$

No limite $\mu \rightarrow 0$, a exponencial pode ser expandida resultando: $e^{-\mu/k_B T} \approx 1 - \frac{\mu}{k_B T}$ (note que μ é negativo)

Assim temos que:

(39)

$$\langle n_0 \rangle \approx - \frac{k_B T}{\mu} \quad (\text{note que } \mu \text{ é negativo})$$

O número de partículas neste único estado se torna macroscópico quando $\mu \rightarrow 0$, ou, colocando de uma forma diferente, e para o estado fundamental que são as partículas que não estão sendo contadas pela integral. As partículas "desaparecidas". Este fenômeno é uma transição de fase: uma condensação para o estado fundamental, chamada condensação de Bose-Einstein.

Usualmente, nós não adicionamos partículas a uma temperatura fixa T , mas sim nós baixamos a temperatura a uma densidade fixa $\frac{N}{V}$. Assim, isolando T na expressão da densidade crítica:

$$\frac{N}{V} = \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T_c^{BEC}}}{h} \right)^3 g(3/2)$$

$$\frac{2\pi m k_B T_c^{BEC}}{h^2} = \left(\frac{N}{V g(3/2)} \right)^{2/3}$$

$$k_B T_c^{BEC} = \frac{h^2}{2\pi m} \left(\frac{N}{V g(3/2)} \right)^{2/3}$$

A condensação de Bose foi obtida experimentalmente pela primeira vez em 1995.

A condensação de Bose tem sido considerada o princípio subjacente por trás a superfluidade. O He^4 líquido sofre uma incomum transição em torno de 2.17K para um estado sem viscosidade. Este caso é muito mais complexo, porque os átomos de hélio não podem ser considerados não-interagentes. Mas é interessante notarmos que a temperatura da condensação de Bose para o He^4 líquido (com $m = 6.65 \times 10^{-24}\text{g}$ e volume por partícula $V/N = 27.6\text{ cm}^3/\text{mol}$) é $\sim 3.13\text{K}$, muito próxima da temperatura de transição de superfluidade.

Metais e o gás de Fermi

Afirmamos anteriormente que vários sistemas de férmions que interagem fortemente (metais, estrelas de nêutrons, núcleos) são surpreendentemente bem descritos por um modelo de férmions não-interagentes. Vamos considerar o caso de N férmions livres e não-interagentes em uma caixa.

Seguem as partículas não-relativísticas e de spin $\frac{1}{2}$.

Os auto-estados de partícula livre são os mesmos que no caso dos bósons, exceto que aqui temos dois estados por cada plasma (spin para cima e spin para baixo). Portanto temos a densidade de estados:

$$g(E) = 2 \times \frac{V m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} = \frac{\sqrt{2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}$$

O número de férmions no potencial químico μ é dado pela integração de $g(E)$ vezes o número esperado de férmions no estado de energia E , dado pela função de Fermi:

$$N(\mu) = \int_0^\infty g(E) f(E) dE = \int_0^\infty \frac{g(E)}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} dE$$

Qual é o potencial químico nos dados N férmions?

Para uma temperatura diferente de zero devemos fazer um cálculo auto-consistente, mas em $T=0$

pode-se obter o valor de N contando-se o número de estados abaixo de μ . Na temperatura zero a função de Fermi é uma função degrau $f(\epsilon) = \theta(\mu - \epsilon)$, todos os estados abaixo de μ estão preenchidos e todos acima estão vazios. O valor do potencial químico em $T=0$ no caso de férmions é chamado de energia de Fermi E_F . O número de férmions é dado pela integral:

$$N = \int_0^{E_F} g(\epsilon) d\epsilon = \frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} V \int_0^{E_F} \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

$$= \frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} V \frac{2}{3} E_F^{3/2}$$

$$= \frac{(2m E_F)^{3/2}}{3 \pi^2 \hbar^3} V$$

$$\boxed{N = \frac{(2m E_F)^{3/2}}{3 \pi^2 \hbar^3} V}$$

Não consideramos os férmions com interações e normalmente uma boa aproximação, mas considerá-los livres muitas vezes não é. No caso de metais, as interações dos elétrons com o núcleo atômicos é importante, modificando bastante a chamada superfície de Fermi que deixa de ser uma esfera.

Estados Puros e Mistos

Exemplo: Feixe Atômico em um Experimento de Stern-Gerlach

Consideremos o estado:

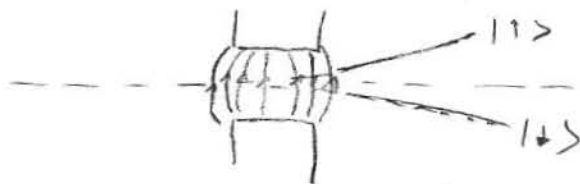
$$|\psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$$

na representação em que $\hat{\sigma}_z$ é diagonal.

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Este é um estado puro.

Se fizermos um feixe de átomos de prata, por exemplo preparados no estado $|\psi_A\rangle$, passar por um experimento de Stern-Gerlach com o campo orientado na direção $\hat{z}$ será obtido o resultado que metade dos átomos terá spin para cima $|\uparrow\rangle$ e metade spin para baixo.



Se agora fizermos passar um feixe de átomos preparados em um estado misto com probabilidade $\frac{1}{2}$ de ter spin para cima $|\uparrow\rangle$ e $\frac{1}{2}$ de ter spin para baixo $|\downarrow\rangle$, será obtido um resultado idêntico a aquele do estado puro.

Como essas duas situações físicas podem ser distinguidas?

(2)

A distinção entre as duas situações pode ser feita girando-se o campo magnético da direção $\hat{z}$ para a direção $\hat{x}$. Ou seja, neste caso a matriz de Pauli $\hat{\sigma}_x$, que não era diagonal na representação anterior, agora passa a ser diagonal.

Na representação em que $\hat{\sigma}_z$ é diagonal, a matriz $\hat{\sigma}_x$ é dada por:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

A matriz que diagonaliza $\hat{\sigma}_x$ é:

$$\hat{U} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \hat{U}^\dagger \hat{\sigma}_x \hat{U} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Se aplicarmos essa notação nos estados puro e misto considerado anteriormente temos:

i) Estado Puro

$$\hat{U} |\psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |\uparrow_x\rangle$$

, ou seja, neste caso todos os eixos do feixe estarão orientados para cima na direção x .

ii) Estado Misto

(2)

Aplicando a notação a cada uma das componentes do estado misto teremos:

$$\hat{U} |\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow_x\rangle$$

com 50% de probabilidade. Este componente se subdivide em spin para cima com probabilidade de 50% e para baixo com probabilidade também 50%. Ou seja, este componente se divide em spin para cima $|\uparrow_x\rangle$ com probabilidade 25% e para baixo $|\downarrow_x\rangle$ com probabilidade de 25%.

Para a outra componente teremos:

$$\hat{U} |\downarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow_x\rangle$$

Novamente neste caso teremos spin para cima $|\uparrow_x\rangle$ com probabilidade 25% e spin para baixo $|\downarrow_x\rangle$ com probabilidade 25%.

Juntando os resultados teremos metade do feixe com spin para cima $|\uparrow_x\rangle$ e metade com spin para baixo $|\downarrow_x\rangle$.

No caso do estado misto a situação física não se altera por uma notação do campo.