

10 Estatística Quântica

Essas notas estão baseadas no capítulo 8 do Salinas (ref. 1), capítulo 6 do Gould&Tobochnik (ref. 2), capítulo 12 do Greiner (ref. 3) e no capítulo 9 do Reif (4). Ela utilizará também outras referências que serão citadas ao longo das notas.

10.1 Sistema Quântico

10.1.1 Simetria da função de onda

Nesse capítulo vamos discutir explicitamente o que acontece quando temos um sistema quântico, ou seja, como devemos formular a *física estatística para sistemas quânticos*. O sistema físico com N partículas será descrito por uma função de onda de N partículas,

$$\Psi = \Psi(q_1, \dots, q_N) \quad (1)$$

onde q_i refere-se a todas as coordenadas da i -ésima partícula (por exemplo, posição, spin, etc...).

Embora até agora tenhamos tratado de vários exemplos quânticos, em particular quanto a quantização da energia do sistema, não desenvolvemos alguns dos aspectos fundamentais desses sistemas. Duas características fundamentais dos sistemas quânticos têm que ser consideradas. A primeira delas, refere-se a *indistinguibilidade* das partículas. Embora essa questão tenha sido discutida do ponto de vista prático, inclusive para partículas clássicas, na mecânica quântica essa é uma característica fundamental: nós não temos como distinguir partículas idênticas e isso não é apenas uma questão prática de medida mas sim uma característica fundamental da mecânica quântica, ou seja, as soluções do sistema quântico, em geral expressões em termos da função de onda de N partículas que descreve o sistema, deve ser escrita de tal forma que as partículas não possam ser distinguidas. A origem dessa indistinguibilidade está no *princípio de incerteza de Heisenberg*, $\Delta x \Delta p \geq h$, que impede que possamos “seguir” uma partícula ao longo de sua órbita. Na verdade, o próprio conceito de

órbita não faz sentido, com a partícula evoluindo a partir de uma distribuição de probabilidade de ocupar todos os caminhos possíveis. Nós podemos determinar a probabilidade de encontrar uma partícula em uma certa região do espaço de fase mas não podemos determinar qual a partícula que se encontra na região. O segundo aspecto, que tem sua origem da mecânica quântica relativística, e resulta na classificação das partículas em dois tipos distintos, as partículas com spin inteiro e as partículas com spin semi-inteiro. O spin das partículas determina uma das características de simetria das partículas. Partículas com spin inteiro tem a função de onda simétrica em relação a troca de qualquer par de partículas e são designadas como *bosons* enquanto que partículas de spin semi-inteiro tem a função de onda anti-simétrica para a troca de qualquer duas partículas e são designadas de *fermions*. Essa característica aplica-se para partículas compostas (exceto se alguma interação que envolve as partículas ponha em evidência seu caráter composto). Por exemplo, o átomo ${}^3\text{He}$ tem um número ímpar de partículas: dois prótons, um neutron e dois elétrons (todas partículas com spin semi-inteiro) e portanto é um fermion. Já o átomo ${}^4\text{He}$ possui um neutron a mais e portanto um spin inteiro, sendo um boson. Podemos sintetizar essa característica exigindo que a função de onda tenha a forma,

$$\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = \pm \Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N) \quad (2)$$

onde o sinal superior refere-se aos bosons e o inferior aos fermions.

A (anti-)simetrização da função de onda de muitas partículas desempenha um papel fundamental na natureza quântica dos sistemas físicos. O spin das partículas tem uma relação direta com a estatística das mesmas. Esse resultado notável é de difícil compreensão e resulta da invariância de Lorentz na teoria de campos quânticos. Está fora do escopo desse curso entender essa relação. Uma discussão sobre o assunto pode ser encontrada no artigo de R. Feynman, na ref. 6.

Esse resultado pode ser expressado em termos do número de ocupação dos estados quânticos. Temos então,

$$n_j = 0 \text{ ou } 1 \quad (\text{fermions}) \quad (3)$$

Essa restrição é uma expressão do *princípio de exclusão de Pauli* para partículas não interagentes, ou seja, duas partículas idênticas não podem ocupar o mesmo estado simultaneamente. Para os bosons, temos,

$$n_j = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{bosons}) \quad (4)$$

permitindo que cada estado tenha uma ocupação por um número indefinido de partículas.

Vamos analisar um pouco mais em detalhe a natureza das funções de onda nesses casos. Para isso, consideremos o sistema simples de apenas dois estados quânticos, 1, 2, e duas partículas, A, B . Para os bosons, as possíveis ocupações e respectivas funções de onda estão descritas na Tabela abaixo,

n_1	n_2	função de onda
A, B	-	$\psi_1(\vec{r}_A)\psi_1(\vec{r}_B)$
-	A, B	$\psi_2(\vec{r}_A)\psi_2(\vec{r}_B)$
A	B	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_A)\psi_2(\vec{r}_B) + \psi_1(\vec{r}_B)\psi_2(\vec{r}_A)]$

Observe que se trocarmos os índices A e B , referente às partículas, não criamos nenhuma função de onda nova, ou seja, nenhum estado novo. Ou seja, os estados estão construídos de forma a garantir a indistinguibilidade das partículas. Para os fermions, temos apenas um estado possível,

n_1	n_2	função de onda
A	B	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_A)\psi_2(\vec{r}_B) - \psi_1(\vec{r}_B)\psi_2(\vec{r}_A)]$

Observe que, nesse caso, se trocarmos os índices das partículas, A e B , introduzimos apenas um sinal “-” na função de onda, que é uma fase global da função de onda a qual nada acrescenta, ou seja, o estado é o mesmo. Por outro lado, se considerarmos as partículas no

mesmo estado, isto é $1 \leftrightarrow 2$, a função de onda se anula, como era esperado pelo princípio de exclusão de Pauli.

Por outro lado, se buscarmos uma aproximação semi-clássica, distinguindo as partículas, as possibilidades de construção do estado físico seria expresso na forma

n_1	n_2
A, B	-
-	A, B
A	B
B	A

Esses estados seriam os estados possíveis de serem construídos para um sistema físico com energia discreta, obedecendo a *estatística de Maxwell-Boltzmann*.

Para melhor ilustrar esses casos, abaixo representamos uma Tabela com os possíveis estados nas três situações para duas partículas idênticas não-interagentes (A, B) e quatro estados diferentes (1,2,3,4):

semi-clássicas				fermions				bosons			
n_1	n_2	n_3	n_4	n_1	n_2	n_3	n_4	n_1	n_2	n_3	n_4
A, B	-	-	-	<i>não existe</i>				A, B	-	-	-
-	A, B	-	-	-	-	-	-	-	A, B	-	-
A	B	-	-	A	B	-	-	A	B	-	-
B	A	-	-	<i>redundante</i>				<i>redundante</i>			
-	-	A, B	-	<i>não existe</i>				-	-	A, B	-
A	-	B	-	A	-	B	-	A	-	B	-
B	-	A	-	<i>redundante</i>				<i>redundante</i>			
-	A	B	-	-	A	B	-	-	A	B	-
-	B	A	-	<i>redundante</i>				<i>redundante</i>			
-	-	-	A, B	<i>não existe</i>				-	-	-	A, B
A	-	-	B	A	-	-	B	A	-	-	B
B	-	-	A	<i>redundante</i>				<i>redundante</i>			
-	A	-	B	-	A	-	B	-	A	-	B
-	B	-	A	<i>redundante</i>				<i>redundante</i>			
-	-	A	B	-	-	A	B	-	-	A	B
-	-	B	A	<i>redundante</i>				<i>redundante</i>			

Esse caso exemplifica as restrições existentes na contagem dos estados quânticos comparados com um sistema semi-clássico (ou clássico). Veremos mais adiante que o sistema semi-clássico obedece a estatística de Maxwell-Boltzmann, ou seja, a estatística de um sistema clássico com estados discretos. A diferença entre os estados possíveis para cada caso altera fundamentalmente as propriedades estatísticas de cada sistema.

Vale a pena ainda discutirmos o que queremos dizer por sistemas compostos e por partículas não-interagentes. Partículas fundamentais da natureza (aquelas que, até onde vai nosso conhecimento hoje, não são formadas por nenhuma outra partícula e, portanto, não podem ser “quebradas” em constituintes mais fundamentais) possuem um estado de spin bem

definido (inteiro ou semi-inteiro). Enquanto elas não interagirem entre si, serão necessariamente tratadas por meio desse estado quântico. Na medida que a interação entre as partículas existe e torna-se relevante, estados compostos podem surgir. Esses estados poderão ser caracterizados por um spin total, o qual definirá a estatística do estado composto. Por exemplo, um próton é formado por três quarks (dois *ups* e um *down*), e possui spin semi-inteiro (obtido da soma do spin dos três quarks). A menos que consideremos em um experimento a possível quebra do próton, a interação forte que mantém os quarks ligados é suficientemente forte (e de curto alcance) e a estrutura do próton pode ser desprezada e tratá-lo como uma única partícula. Um outro exemplo é um par de Cooper, formado por dois elétrons ligados por um potencial atrativo originário da rede cristalina de alguns sólidos. O par de Cooper possui um spin inteiro e por isso obedece a estatística de spins inteiros, bosônica, dando origem ao fenômeno de supercondutividade. No entanto, a interação é fraca e, a partir de certa temperatura, a atração é vencida pela energia térmica e o par se desfaz e os elétrons voltam a atuar individualmente, com spin $1/2$ e o estado supercondutor deixa de existir. Portanto, para analisarmos um sistema físico, uma avaliação das forças de interação entre as partículas é necessária para uma escolha adequada da estatística do problema. Obviamente, poderíamos considerar as partículas todas a partir dos seus elementos constituintes fundamentais, sem nos preocuparmos com os estados compostos, mas isso tornaria o sistema físico intratável sob qualquer ponto de vista prático (exceto sistemas formados por pouquíssimas partículas).

10.1.2 Estados quânticos

Vamos apenas ilustrar a construção de alguns estados quânticos possíveis para facilitar a discussão posterior. Em particular, vamos considerar estados que possam ser associados a um gás quântico.

Estados quânticos de uma partícula livre Consideremos uma partícula livre com massa m em uma dimensão numa região de comprimento L (compreendida entre $0 < x < L$). O orbital é representado pela função de onda $\psi_n(x)$ e é obtido pela solução da equação de

Schrödinger,

$$H\psi_n(x) = \epsilon_n\psi_n(x) \quad (5)$$

onde

$$H = \frac{p^2}{2m} \quad (6)$$

As soluções são facilmente obtidas,

$$\psi_n(x) = Ce^{ikx} \quad (7)$$

com

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (8)$$

Como as soluções estão escritas, k é uma grandeza contínua e o espectro de energia é contínuo. Não há quantização da energia! A quantização vai aparecer quando estabelecermos condições limites para a partícula. Em particular, a partícula encontra-se limitada a uma região do espaço, contida por alguma parede que limita o volume (no caso, o comprimento). Tradicionalmente, podemos estabelecer dois tipos de condições de contorno. O mais direto, simplesmente estabelecendo que as paredes são impenetráveis e então,

$$\begin{aligned} V(x) &= 0, \quad 0 < x < L \\ &= \infty, \quad \text{todo outro valor de } x \end{aligned} \quad (9)$$

A função de onda, nesse caso, obedece a condição,

$$\begin{aligned}
\psi_n(0) &= \psi_n(L) = 0 \\
\Rightarrow \psi_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, \dots \\
\epsilon_n &= \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{8mL^2}
\end{aligned} \tag{10}$$

Outra condição de contorno tradicionalmente utilizada é a condição de contorno periódica, que se escreve na forma,

$$\begin{aligned}
\psi(x) &= \psi(x + L) \\
\Rightarrow \exp(ikL) &= 1 \\
\Rightarrow k &= \frac{2\pi}{L}n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots
\end{aligned} \tag{11}$$

Para L muito grande, os dois resultados se equivalem uma vez que as condições de borda (ou contorno) afetam apenas uma pequena parte das soluções. Daqui para frente, consideraremos as condições de contorno periódicas (as mesmas utilizadas nas simulações *STP*). Nesse caso, o intervalo entre dois valores consecutivos de k é $2\pi/L$, e torna-se muito pequeno para $L \rightarrow \infty$. Podemos então substituir a soma para uma integral (extensão para o contínuo),

$$\sum_k f(k) \rightarrow \int \frac{dk}{2\pi/L} f(k) = \frac{L}{2\pi} \int dk f(k) \tag{12}$$

Esses resultados são imediatamente estendidos para três dimensões:

$$\begin{aligned}
\psi(\vec{r}) &= \sqrt{\frac{8}{V}} \exp\left(i\vec{k} \cdot \vec{r}\right) \\
\vec{k} &= \frac{2\pi}{L_1}n_1\hat{x}_1 + \frac{2\pi}{L_2}n_2\hat{x}_2 + \frac{2\pi}{L_3}n_3\hat{x}_3 \\
n_i &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots
\end{aligned}$$

$$\epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (13)$$

e a extensão para três dimensões do sistema discreto para o contínuo fica

$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k f(\vec{k}) \quad (14)$$

10.2 Estatística Quântica

Uma vez que conheçamos os estados quânticos do sistema físico, as propriedades da função de onda e sua (anti-)simetrização são inteiramente determinadas pelo conjunto de números que definem a ocupação de cada estado quântico;

$$\{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\} \equiv \{n_j\} \quad (15)$$

onde os valores possíveis das ocupações dos estados quânticos, n_j , obedecem as restrições 3 e 4. Para N partículas, o número de ocupação máximo dos bosons é N , obviamente. A energia do sistema correspondente ao estado $\{n_j\}$ é,

$$E \{n_j\} = \sum_j \epsilon_j n_j \quad (16)$$

e o número total de partículas é,

$$N = N \{n_j\} = \sum_j n_j \quad (17)$$

Aqui vale ressaltar novamente que no caso quântico queremos saber *quantas* partículas ocupam cada estado. Já para um sistema clássico, onde as partículas são distinguíveis, precisamos saber *quais* partículas estão em cada orbital.

Consideremos agora o *ensemble canônico*, e vamos escrever a função de partição do sistema físico (p.ex., o gás ideal quântico):

$$Z(T, V, N) = \sum_{\{n_j\}, (\sum_j n_j = N)} \exp \left\{ -\beta \sum_j \epsilon_j n_j \right\} \quad (18)$$

onde as configurações de ocupação, $\{n_j\}$, têm a restrição que o número total de partículas deve ser N . A somatória é feita sobre todas as configurações de ocupação. Essa restrição faz com que não seja possível fatorar como fizemos anteriormente. Consequentemente, o cálculo pode ser bastante complexo. Podemos evitar essa situação trabalhando no *ensemble grande-canônico*. Nesse caso, a ausência de restrições sobre a conservação do número de partículas permite simplificar o problema.

A função de partição no ensemble grande-canônico escreve-se na forma,

$$\begin{aligned} \mathbb{Z}(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \exp \{ \beta \mu N \} Z(T, V, N) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \exp \{ \beta \mu N \} \sum_{\{n_j\}, (\sum_j n_j = N)} \exp \{ -\beta \epsilon_1 n_1 - \beta \epsilon_2 n_2 - \dots \} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_j\}, (\sum_j n_j = N)} \exp \{ -\beta (\epsilon_1 - \mu) n_1 - \beta (\epsilon_2 - \mu) n_2 - \dots \} \end{aligned} \quad (19)$$

Aqui podemos fazer uma combinação nas somatórias que simplifica o problema. Inicialmente, a soma é feita sobre o conjunto de números de ocupação n_1, n_2, \dots , com a restrição $N = n_1 + n_2 + \dots$. A seguir, há uma outra soma sobre todos os valores de N . Logo, rearranjando as somas, podemos fazer uma soma múltipla sobre todos os números de ocupação, sem qualquer tipo de restrição. Temos então,

$$\mathbb{Z} = \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp \{ -\beta (\epsilon_1 - \mu) n_1 - \beta (\epsilon_2 - \mu) n_2 - \dots \} \quad (20)$$

Para nos convenceremos desse rearranjo, vamos considerar um caso simples, com dois estados apenas. Nesse caso, podemos rearranjar as somatórias da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_j\}, (\sum n_j=N)} \dots \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_1, n_2; n_1+n_2=N} \dots \\
&= \sum_{\{n_j\},0} \dots + \sum_{\{n_j\},1} \dots + \sum_{\{n_j\},2} \dots + \sum_{\{n_j\},3} \dots + \dots \\
&= \left(\sum_{0,0} \dots \right) + \left(\sum_{0,1} \dots + \sum_{1,0} \dots \right) + \left(\sum_{0,2} \dots + \sum_{1,1} \dots + \sum_{2,0} \dots \right) + \left(\sum_{0,3} \dots + \sum_{1,2} \dots + \sum_{2,1} \dots + \sum_{3,0} \dots \right) + \dots \\
&= \left(\sum_{0,0} \dots + \sum_{0,1} \dots + \sum_{0,2} \dots + \dots \right) + \left(\sum_{1,0} \dots + \sum_{1,1} \dots + \sum_{1,2} \dots + \dots \right) + \left(\sum_{2,0} \dots + \sum_{2,1} \dots + \dots \right) + \dots \\
&= \left(\sum_{0, n_2=0}^{\infty} \dots \right) + \left(\sum_{1, n_2=0}^{\infty} \dots \right) + \left(\sum_{2, n_2=0}^{\infty} \dots \right) + \dots \\
&= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \\
&= \sum_{n_1, n_2} \dots
\end{aligned}$$

Partindo da expressão 20, podemos agora fatorar a função de partição grande-canônica,

$$\mathbb{Z} = \left[\sum_{n_1} \exp \{ -\beta(\epsilon_1 - \mu)n_1 \} \right] \left[\sum_{n_2} \exp \{ -\beta(\epsilon_2 - \mu)n_2 \} \right] \dots \quad (23)$$

que podemos escrever na forma,

$$\mathbb{Z} = \mathbb{Z}(T, V, \mu) = \prod_j \left[\sum_n \exp \{ -\beta(\epsilon_j - \mu)n \} \right] \quad (24)$$

Tendo a função de partição grande-canônica, podemos obter os valores esperados da energia e do número de partículas e escrever uma equação para o grande potencial termodinâmico. Para o valor esperado $\langle n_j \rangle$ para o número de ocupação do j -ésimo estado, é fácil verificar que podemos escrever

$$\langle n_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \ln \mathbb{Z} \quad (25)$$

Exercício: Explique porque conseguimos fatorar a função de partição de um conjunto de magnetos ou de um conjunto de osciladores no sólido de Einstein mas não conseguimos fatorar a equação 18, para o gás ideal quântico.

10.2.1 Estatística de Bose-Einstein

Sistemas com spin inteiro podem ter um número qualquer de partículas no mesmo estado quântico. Esses sistemas seguem a *estatística de Bose-Einstein*, que descrevemos aqui. Para isso, vamos considerar a possibilidade de n variar entre 0 e ∞ , na equação 24.

$$\mathbb{Z}(T, V, \mu) = \prod_j \left[\sum_{n=0}^{\infty} \exp \{-\beta(\epsilon_j - \mu)n\} \right] \quad (26)$$

mas,

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp \{-\beta(\epsilon_j - \mu)n\} = [1 - \exp \{-\beta(\epsilon_j - \mu)\}]^{-1} \quad (27)$$

É importante observar que essa soma tem que ser positiva, logo, só pode existir se $\exp \{-\beta(\epsilon_j - \mu)\} < 1$, para qualquer valor de j . Como o menor valor possível para ϵ_j é 0, temos que ter, necessariamente, $\exp \{\beta\mu\} < 1$, ou seja, $\mu < 0$, *o potencial químico μ sempre será negativo*. O caso limite em que $\mu \rightarrow 0$ merece um estudo a parte (que faremos posteriormente) e dá origem ao fenômeno de *condensação de Bose-Einstein*. Podemos prosseguir agora calculando a função de partição grande-canônica,

$$\mathbb{Z}(T, V, \mu) = \prod_j [1 - \exp \{-\beta(\epsilon_j - \mu)\}]^{-1}$$

$$\Rightarrow \ln \mathbb{Z}(T, V, \mu) = - \sum_j \ln [1 - \exp \{-\beta(\epsilon_j - \mu)\}] \quad (28)$$

e, da equação 25 temos o número médio de ocupação do j -ésimo estado,

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp \{\beta(\epsilon_j - \mu)\} - 1} \quad (29)$$

Observe que a condição $\exp \{-\beta(\epsilon_j - \mu)\} < 1$ garante que $\langle n_j \rangle \geq 1$, para qualquer estado j , o que é uma condição física necessária (não faria sentido de outra maneira). Note-se também que $\langle n_j \rangle$ pode atingir qualquer valor. A equação 29 é conhecida como *distribuição de Bose-Einstein*.

10.2.2 Estatística de Fermi-Dirac

Nesse caso, o número de ocupação n_j só pode ter os valores 0 e 1. Temos então,

$$\sum_{n=0,1} \exp \{-\beta(\epsilon_j - \mu)n\} = 1 + \exp \{-\beta(\epsilon_j - \mu)\} \quad (30)$$

e então,

$$\begin{aligned} \mathbb{Z}(T, V, \mu) &= \prod_j [1 + \exp \{-\beta(\epsilon_j - \mu)\}] \\ \Rightarrow \ln \mathbb{Z}(T, V, \mu) &= \sum_j \ln [1 + \exp \{-\beta(\epsilon_j - \mu)\}] \end{aligned} \quad (31)$$

de onde temos, para o número médio de ocupação $\langle n_j \rangle$,

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp \{\beta(\epsilon_j - \mu)\} + 1} \quad (32)$$

que é conhecida como a *distribuição de Fermi-Dirac*. Note-se que $0 \leq \langle n_j \rangle \leq 1$, satisfazendo as exigências do princípio de Pauli.

Note que agora não temos restrições aos valores do potencial químico. Ele pode assumir

valores positivos e negativos.

Podemos resumir as expressões para as estatísticas quânticas, de Bose-Einstein e de Fermi-Dirac, no ensemble grande-canônico, pelas equações:

$$\ln \mathbb{Z}_{FD,BE}(T, V, \mu) = \pm \sum_j \ln [1 \pm \exp \{-\beta(\epsilon_j - \mu)\}] \quad (33)$$

e,

$$\langle n_j \rangle_{FD,BE} = \frac{1}{\exp \{\beta(\epsilon_j - \mu)\} \pm 1} \quad (34)$$

onde *FD* e *BE* referem-se às estatísticas de Fermi-Dirac e Bose-Einstein, respectivamente. O sinal “+” (“-”) refere-se aos fermions (bosons).

O gráfico 1 representa $\langle n_j \rangle$ em função de $\beta(\epsilon_j - \mu)$ para as distribuições de Fermi-Dirac e de Bose-Einstein. Observamos que para temperaturas baixas, β grande, no caso dos fermions, temos $\langle n_j \rangle \approx 1$ para os estados abaixo do nível de Fermi, $\epsilon_j < \mu$, e $\langle n_j \rangle \approx 0$ para os estados com energia acima do nível de Fermi, $\epsilon_j > \mu$. No limite de $T \rightarrow 0$, $\langle n_j \rangle$ tem a forma de uma função degrau (ver figura 2). A situação é completamente diferente para os bosons. Nesse caso, $\langle n_j \rangle \approx 0$ para a maioria dos orbitais, exceto para os de energias mais baixas, quanto temos $\langle n_j \rangle \gg 1$. Na verdade, o que impede as partículas bosônicas de encontrarem-se todas no nível mais baixo são justamente as flutuações térmicas. Para $\epsilon_j \rightarrow \mu$ (ou $T \rightarrow 0$) temos uma divergência no valor de $\langle n_j \rangle$, com todas as partículas tendendo a acumular-se no valor fundamental. Trataremos desse caso posteriormente. É importante lembrar que o valor do potencial químico depende da temperatura, bem como do número de partículas e do volume.

Na aproximação clássica, ou semi-clássica, não podemos mais distinguir os efeitos quânticos nas partículas, ou seja, não distinguimos mais bósons de férmions.

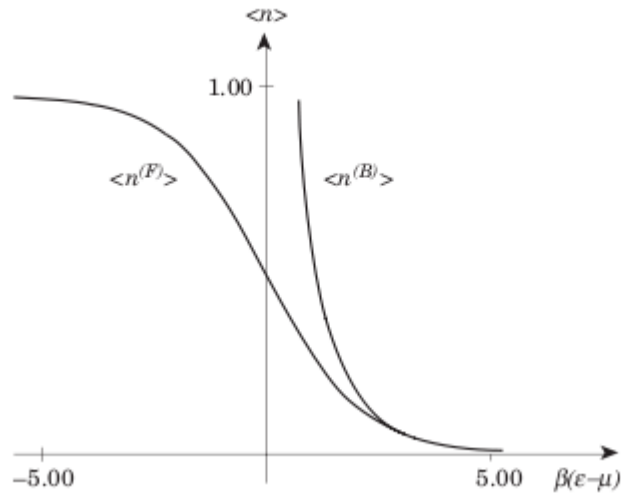


Figura 1: Número de ocupação médio para as distribuições de Fermi-Dirac e de Bose-Einstein em função de $\beta(\epsilon_j - \mu)$. O índice (F) ou (B) refere-se a estatística de Fermi-Dirac e de Bose-Einstein, respectivamente.

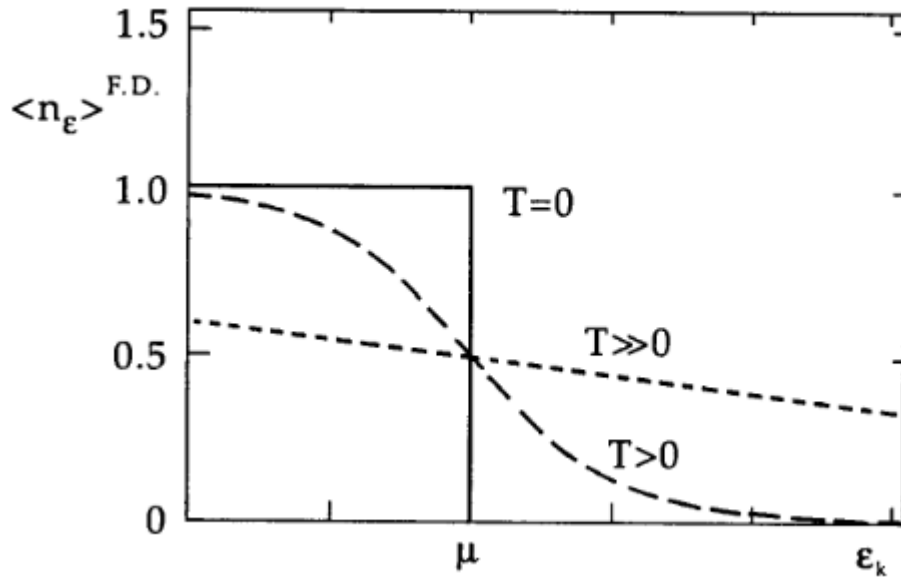


Figura 2: Número de ocupação médio para a distribuição de Fermi-Dirac em função de ϵ_j para diferentes valores da temperatura T .

Para os níveis mais alto de energia ($\epsilon_j \gg \mu$) ou para altas temperaturas ($T \rightarrow \infty$), as duas distribuições convergem para o mesmo valor e não distinguimos mais os bosons dos

fermions. Esse resultado vem de acordo com o esperado, quando $\langle n_j \rangle \ll 1$, para qualquer estado j . Nesse caso, os efeitos quânticos na distribuição deixam de ser importantes. Vamos examinar em mais detalhe essa situação.

10.3 Aproximação semi-clássica

No limite semi-clássico, $\langle n_j \rangle \ll 1$ e a exponencial domina a distribuição, ou seja,

$$\exp \{ \beta(\epsilon_j - \mu) \} \gg 1 \quad (35)$$

para qualquer valor de ϵ_j , ou seja,

$$z = \exp \{ \beta\mu \} \ll 1 \quad (36)$$

As distribuições tendem a uma aproximação clássica, e recuperamos a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Para isso, vamos expandir as equações 33 e 34 para $\exp \{ \beta\mu \}$ pequeno:

$$\ln \mathbb{Z}_{FD, BE} = \sum_j \exp \{ -\beta(\epsilon_j - \mu) \} \mp \frac{1}{2} \sum_j \exp \{ -2\beta(\epsilon_j - \mu) \} + \dots \quad (37)$$

e

$$\langle n_j \rangle_{FD, BE} = \exp \{ -\beta(\epsilon_j - \mu) \} [1 \mp \exp \{ -\beta(\epsilon_j - \mu) \} + \dots] \quad (38)$$

No limite semi-clássico, guardamos apenas o termo dominante (primeiro termo):

$$\ln \mathbb{Z}_{sc} = \sum_j \exp \{ -\beta(\epsilon_j - \mu) \} \quad (39)$$

e,

$$\langle n_j \rangle_{sc} = \exp \{ -\beta(\epsilon_j - \mu) \} \quad (40)$$

Para entendermos o significado desse resultado, vamos considerar o caso do gás ideal, não interagente. Os estados de energia são,

$$\epsilon_j \equiv \epsilon_{\vec{k},\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (41)$$

Temos então,

$$\ln Z_{sc} = \sum_{\vec{k},\sigma} \exp \left[-\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right] \quad (42)$$

No limite termodinâmico, $V \rightarrow \infty$, podemos substituir a somatória pela integral (ver eq. 14),

$$\begin{aligned} \ln Z_{sc} &= \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \exp \left[-\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right] \\ &= \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \exp(\beta\mu) \left[\frac{2\pi kTm}{\hbar^2} \right]^{3/2} \\ &= \gamma V \exp(\beta\mu) \left[\frac{2\pi kTm}{h^2} \right]^{3/2} \end{aligned} \quad (43)$$

onde γ é a degenerescência dos estados de spin, efeito puramente quântico e ausente na física clássica.

O grande potencial termodinâmico, Φ , pode ser escrito na forma,

$$\Phi_{sc} = -\gamma V \left[\frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{3/2} (kT)^{5/2} \exp \left(\frac{\mu}{kT} \right) \quad (44)$$

Esse resultado é exatamente aquele que podemos obter da mecânica estatística clássica (exceto pelo fator γ que não tem nenhuma analogia clássica). A importância desse resultado não pode ser diminuída. O resultado equivalente da mecânica estatística clássica só pode ser obtido porque *incluímos a normalização do volume do espaço de fase clássico igualando o volume elementar do espaço de fase clássico a constante de Planck h e incluindo o fa-*

tor de contagem correta de Gibbs. Temos agora, finalmente, a justificativa para esses dois procedimentos que introduzimos um tanto “arbitrariamente”, ou seja,

$$\Omega_N^{MB} = \frac{1}{N!} \Omega_N^{dist} \quad (45)$$

para o número de microestados para N partículas na aproximação semi-clássica (que chamaremos daqui pra frente de *Maxwell-Boltzmann*), e “*dist*” refere-se a distinguibilidade das partículas clássicas, e

$$Z_N^{MB} = \frac{1}{N!} Z_N^{dist} \quad (46)$$

para a função de partição no ensemble canônico.

Vamos fazer um pequeno exercício (extraído da ref. 5) para adquirirmos uma percepção melhor sobre as diferentes estatísticas. Consideremos um sistema modelo, formado por duas partículas não-interagentes e três estados possíveis de energia, ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 . A função de partição no ensemble canônico é,

$$Z_N^{MB} = \frac{Z_1^N}{N!} \rightarrow_{N=2} Z_2^{MB} = \frac{Z_1^2}{2!} \quad (47)$$

e então,

$$\begin{aligned} Z_2^{MB} &= \frac{1}{2!} (e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + e^{-\beta\epsilon_3})^2 \\ &= \frac{1}{2} e^{-2\beta\epsilon_1} + \frac{1}{2} e^{-2\beta\epsilon_2} + \frac{1}{2} e^{-2\beta\epsilon_3} \\ &\quad + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} + e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_3)} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_3)} \end{aligned} \quad (48)$$

Vemos que o fator de Gibbs “corrige” adequadamente o peso das configurações para as quais temos uma partícula ocupando um estado diferente do outro, reproduzindo corretamente um termo estatístico de Maxwell-Boltzmann. No entanto, aparece um fator $1/2$ que é

contra-intuitivo sempre que temos uma dupla ocupação.

Retornando a estatística quântica, temos duas maneiras de tratar os estados com dupla ocupação. odemos tratá-los todos com o mesmo peso, o que resulta na estatística de Bose-Einstein,

$$Z_2^{BE} = e^{-2\beta\epsilon_1} + e^{-2\beta\epsilon_2} + e^{-2\beta\epsilon_3} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} + e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_3)} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_3)} \quad (49)$$

onde a probabilidade de dupla ocupação é reforçada em relação ao caso semi-clássico. A outra possibilidade é simplesmente suprimir a dupla ocupação, quanto temos a estatística de Fermi-Dirac,

$$Z_2^{FD} = e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} + e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_3)} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_3)} \quad (50)$$

A distribuição de Maxwell-Boltzmann considera a ocupação múltipla dos estados como um compromisso (não-físico) entre o caso bosônico e o caso fermiônico.

A figura 3 compara o número de ocupação média $\langle n_{\vec{k}} \rangle$ em função de $x = \beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)$ para as três estatísticas, onde podemos verificar que a estatística de Maxwell-Boltzmann apresenta-se como um “tipo de média” entre as duas estatísticas, para x pequeno e para $x \rightarrow \infty$, as três estatísticas convergem, como era desejado.

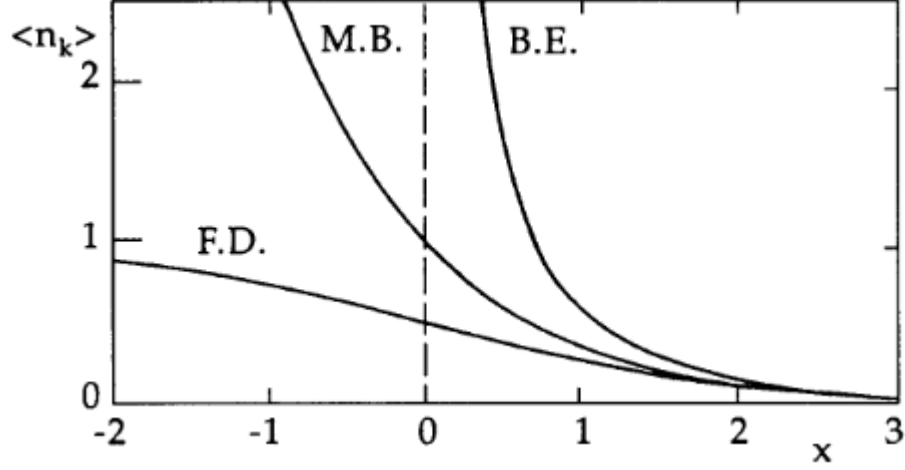


Figura 3: Número de ocupação média $\langle n_{\vec{k}} \rangle$ em função de $x = \beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)$ para as três estatísticas. (extraído da ref. 3)

Vamos olhar em mais detalhe no ensemble grande-canônico. Podemos escrever a eq. 43 na forma,

$$\ln \mathbb{Z}_{sc} = \gamma V z \left(\frac{2\pi k T m}{h^2} \right)^{3/2} \quad (51)$$

de onde podemos obter o número médio de partículas,

$$\left\langle \sum_j n_j \right\rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathbb{Z}_{sc} = \gamma V z \left(\frac{2\pi k T m}{h^2} \right)^{3/2} \rightarrow N \quad (52)$$

que identificamos com N no limite termodinâmico. Podemos escrever agora,

$$\exp(\beta\mu) = \frac{N}{V} \frac{1}{\gamma} \left(\frac{h^2}{2\pi k T m} \right)^{3/2} \quad (53)$$

O limite semi-clássico corresponde ao valor,

$$\frac{N}{V} \frac{1}{\gamma} \left(\frac{h^2}{2\pi k T m} \right)^{3/2} \ll 1 \quad (54)$$

Vamos analisar esse resultado. Para isso, escrevemos,

$$\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} = a \quad (55)$$

que representa a distância média entre as partículas. Podemos também escrever,

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (56)$$

que é conhecido como “comprimento de onda térmico de de Broglie”. Esse fator apareceu constantemente nos nossos cálculos para o gás ideal apenas não o tínhamos identificado dessa forma. Sua interpretação (e justificativa para o nome) é simples. Considerando uma energia típica para as partículas de $(3/2)kT$, e portanto uma velocidade típica de $v = \sqrt{3kT/m}$, temos a frequência de de Broglie,

$$\nu = \frac{3kT}{2h} \quad (57)$$

de onde temos o comprimento de onda térmico de de Broglie,

$$\lambda_T = \frac{v}{\nu} = \frac{2h}{\sqrt{3kTm}} \quad (58)$$

que é da mesma ordem de grandeza do valor da eq. 56.

No limite semi-clássico, temos,

$$a \gg \lambda_T \quad (59)$$

que é o que se espera, em geral, da mecânica quântica. Nós recuperamos a aproximação (semi-)clássica quando o sistema encontra-se em um regime diluído (baixas densidades) e a temperaturas suficientemente altas. Nas outras situações, temos que retomar a descrição estatística quântica.

10.3.1 Distribuição de Maxwell-Boltzmann

Ainda na descrição semi-clássica, podemos encontrar a distribuição de Maxwell-Boltzmann na descrição do ensemble canônico. Para isso, precisamos eliminar o potencial químico. Podemos escrever a função de partição do grande-canônico na forma,

$$\ln \mathbb{Z}_{sc} = z \sum_j \exp(-\beta\epsilon_j) \quad (60)$$

O número termodinâmico de partículas, N , é,

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathbb{Z}_{sc}(\beta, z, V) = z \sum_j \exp(-\beta\epsilon_j) \quad (61)$$

Da equação 40 podemos escrever,

$$\langle n_j \rangle_{sc} = z \exp(-\beta\epsilon_j) = \frac{N \exp(-\beta\epsilon_j)}{\sum_j \exp(-\beta\epsilon_j)} \quad (62)$$

e,

$$\frac{\langle n_j \rangle_{sc}}{N} = \frac{\exp(-\beta\epsilon_j)}{\sum_j \exp(-\beta\epsilon_j)} \quad (63)$$

que é a distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann para estados discretos. Discutimos esse modelo anteriormente, tendo sido um modelo artificial utilizado por Boltzmann mas sem uma justificativa com a realidade. Podemos agora associá-lo ao limite semi-clássico, quando descrevemos a estatística sob o ponto de vista clássico mas mantemos os estados como sendo os estados quânticos. Temos, novamente, uma justificativa para a aproximação que fizemos anteriormente.

No limite termodinâmico podemos recuperar o caso contínuo,

$$\frac{\langle n_j \rangle_{sc}}{N} \rightarrow p_0(v)dv = \frac{\frac{V}{(2\pi)^3} \exp\left(\frac{-\beta\hbar^2 k^2}{2m}\right) d^3k}{\frac{V}{(2\pi)^3} \int \exp\left(\frac{-\beta\hbar^2 k^2}{2m}\right) d^3k} \quad (64)$$

e escrevendo $p = mv = \hbar k$, temos,

$$p_0(v) = 4\pi \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{-3/2} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) \quad (65)$$

que é o mesmo resultado que tínhamos obtido no ensemble canônico clássico.

10.4 Sobre as partículas não-interagentes

Até agora discutimos essencialmente o caso das partículas não-interagentes, tendo como modelo principal o gás ideal. Esse exemplo nos permite calcular e estudar diversas grandezas termodinâmicas e interpretá-las a partir da física estatística. No entanto, não é de se esperar que um modelo tão simples possa descrever muitos sistemas físicos reais. Em particular, por exemplo, não se espera que as propriedades de sólidos e líquidos possa ser descrita na aproximação do gás ideal. A aproximação das partículas não-interagentes, surpreendentemente, tem uma ampla aplicação na estatística quântica.

Para o caso dos bósons, a aproximação de partículas não-interagentes produz resultados bastante bons em três casos de grande importância: fótons, fônons e gás de Bose diluído. Esses casos produzem alguns resultados significativos, como a radiação de corpo negro, a condensação de Bose-Einstein. O comportamento de supercondutores e superfluidos tem alguma semelhança com as propriedades do gás de Bose.

Para o caso dos férmions, a primeira vista, não deveríamos esperar resultados muito promissores. Isso porque, em geral, as partículas apresentam forte interação. Por exemplo, um gás de elétrons dificilmente seria um candidato a um gás de partículas não-interagentes. Elétrons interagem fortemente entre si por interação eletromagnética (repulsiva). Em um sólido ou líquido, a interação eletromagnética é responsável por uma parte significativa da energia do sistema e não pode ser desprezada. Os nêutrons interagem entre si por meio da interação forte. Nêutrons nos núcleos ou em estrelas de nêutrons não são, portanto, bons candidatos para serem descritos como um gás de partículas não-interagentes. O outro extremo, os neutrinos, praticamente não interagem entre si. No entanto, dificilmente conseguiríamos

confiná-los em um volume fixo. Diante desse cenário, é impressionante que a aproximação do gás não-interagente resulta por ser extremamente útil na descrição desses sistemas. Em particular, essa aproximação descreve bem sistemas como átomos, metais, isolantes, semicondutores, núcleos, estrelas de neutrons, entre outros. Para isso, aproxima-se as partículas por um gás de (quase-) partículas, na presença de um potencial de interação fraco. Essa transformação, com as partículas tornando-se, na prática, partículas efetivas (por meio de transformações que alteram algumas de suas propriedades, como as massas, por exemplo), é explicada pela *teoria do líquido de Fermi*. Não entraremos nos detalhes, mas vamos explorar esse fato para estudar alguns exemplos.

Finalmente, temos o caso semi-clássico. Os resultados que obtivemos aqui ajuda a dar uma justificativa para o modelo idealizado por Boltzmann e dá uma base sólida para o fator de correção de Gibbs e a normalização introduzida no espaço de fase. No entanto, é importante salientar que essa é uma aproximação de partículas quânticas, válida em determinadas circunstâncias. Na prática, não encontramos o tipo de partícula que a *estatística de Maxwell-Boltzmann* propõe-se a descrever. Lembre-se que essa estatística assume partículas indistinguíveis, o que não é o caso das partículas clássicas, na sua essência.

No restante do curso, vamos explorar alguns exemplos de aplicações das estatísticas quânticas, de Bose-Einstein e de Fermi-Dirac, e analisarmos as diferenças no comportamento desses sistemas.

Referências

- [1] Sílvio R. A. Salinas, **Introdução à Física Estatística**, EdUSP, 1997.
- [2] Harvey Gould e Jan Tobochnik, **Statistical and Thermal Physics**, Princeton University Press, 2010 e <http://www.compadre.org/stp> (Statistical and Thermodynamic Project, apoiado pela National Science Foundations – EUA).
- [3] Walter Greiner, Ludwig Neise e Horst Stöcker, **Thermodynamics and Statistical Mechanics**, Springer, 1994.
- [4] Federik Reif, **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**, McGraw-Hill, 1965.
- [5] James P. Sethna, **Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters, and Complexity**, Oxford Master Series, 2006.
- [6] Richard P. Feynman e Steven Weinberg, **Elementary Particles and the Laws of Physics**, The 1986 Dirac Memorial Lectures, Cambridge University Press, 1987.