Part V

Termodinâmica e Física Estatística

O objetivo dessa revisão é enfatizar aspectos da termodinâmica e da física estatística que serão utilizados amplamente no curso e focar na função de correlação densidade-densidade, $C_{nn}(\vec{r}, \vec{r}')$ e na utilização da diferenciação funcional. Esse capítulo será baseado fortemente no capítulo 3 do CL.

1 Termodinâmica de fluidos homogêneos

Consideremos um fluido homogêneo isotrópico. Assumimos que ele encontra-se confinado em um volume V a uma temperatura finita em equilíbrio. Se ele está isolado termicamente, a sua *energia interna* E (energia cinética mais energia potencial) é constante. Se forças externas forem aplicadas ao fluido, sua energia interna muda pelo valor

$$\Delta E = W_{ext} \tag{1}$$

onde W_{ext} é o trabalho realizado pelas forças externas no fluido. O trabalho é realizado alterando-se o volume V . Como o fluido ocupa todo o volume, as paredes do compartimento exercem forças sobre o fluido. Essa força pode ser expressa pela pressam p sobre a superfície atuando numa seção infinitesimal de área $\mathrm{d}\vec{A}$, $p\mathrm{d}\vec{A}$. A força exercida pelas paredes no fluido é então $-p\mathrm{d}\vec{A}$,onde o sinal negativo vem do fato dessas forças serem para dentro do volume, portanto opostas ao vetor que define a seção infinitesimal de área. Logo, o trabalho realizado deslocando o elemento de volume por uma distância $\mathrm{d}x$ perpendicularmente ao elemento de área é

$$\delta W_{ext} = -p\mathrm{d}A\mathrm{d}x = -p\mathrm{d}V \tag{2}$$

O trabalho total é a integral entre os volumes inicial e final.

1.1 Primeira lei da termodinâmica

Se o fluido não está termicamente isolado, então a energia interna pode variar por adição de calor:

$$\Delta E = Q - W \tag{3}$$

Processos suficientemente lentos de forma que o equilíbrio térmico possa ser mantido são denominados *quasi-adiabáticos*. Nesse caso, o calor adicionado é

$$\bar{d}Q = T\mathrm{d}S \tag{4}$$

onde $S \equiv S(T,V)$. Para um ciclo fechado, onde $T_f = T_i$ e $V_f = V_i$, $S_f = S_i$ mas $\int_i^f \bar{d}Q$ não é necessariamente nulo uma vez que a diferencial nesse caso não é perfeita. Para processos quase irreversíveis, temos a *primeira lei da termodinâmica*,

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \tag{5}$$

Se permitimos que o número de partículas mude, temos então

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N \tag{6}$$

A descrição termodinâmica completa do fluido está na função $E(S,V,N)$ ou, se preferirmos, $S(E,V,N)$. Podemos obter então,

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} \\ p &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} \\ \mu &= \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} \end{aligned} \tag{7}$$

p, T e μ são *forças generalizadas* (primeiras derivadas da energia). E, V, N são variáveis *extensivas,* isto é, aumentam proporcionalmente ao tamanho do sistema. p, T, μ são variáveis *intensivas*, permanecendo com o mesmo valor quando o sistema aumenta. Para cada variável extensiv existe uma força generalizada tal que a mudança de energia interna é a força generalizada vezes a variação na variável extensiva. A variável extensiva e sua força generalizada são *variáveis conjugadas.*

1.2 Segunda lei da termodinâmica

Para um sistema isolado a entropia é máxima. Qualquer diminuição nas restrições do sistema implica que

$$\Delta S \geq 0 \tag{8}$$

Para um sistema isolado mas com uma membrana permeável para troca de energia, partículas e podendo se deslocar, temos

$$\Delta E_1 = -\Delta E_2 \tag{9}$$
$$\Delta V_1 = -\Delta V_2 \tag{10}$$
$$\Delta N_1 = -\Delta N_2 \tag{11}$$

de onde temos que

$$\Delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\Delta E - \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)\Delta V + \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)\Delta N \tag{12}$$

de onde temos que $T_1 = T_2$, $p_1 = p_2$ e $\mu_1 = \mu_2$.

1.3 Terceira lei da termodinâmica

Ou Teorema de Nernst, diz que a entropia de um sistema físico tende a zero quando $T \to 0$. Para um sistema quântico, isso significa que o estado fundamental tem uma degenerescência que não é infinita. Em termos práticos, temos que todas as derivadas da temperatura de grandezas termodinâmicas vão a zero pelo menos tão rápido quanto T, em particular o calor específico. Sistemas *frustados* podem apresentar uma aparente quebra desse princípio, tendo alta entropia a baixas temperaturas.

1.4 Potenciais termodinâmicos

As funçõe que contém toda a informação sobre o sistema é definida como *potencial termodinâmico.* Esse foi o caso para a energia $E(S, V, N)$ ou a entropia $S(E, V, N)$. E (ou S) é uma função natural de grandezas extensivas. Eventualmente, é preferível ter potenciais termodinâmicos dependente de uma ou mais variável intensiva, quando o sistema está em contato com um reservatório. Por reservatório entendemos um sistema físico em contato com o sistema de interesse onde o primeiro é suficientemente grande para que T, p ou μ não mude significativamente quando a energia, volume ou partículas são removidas. Nesse caso, os novos potenciais termodinâmicos são encontrados fazendo uma *transformada de Laplace.*

A *energia livre de helmholtz* é obtida pela transformada

$$F = E - TS \tag{13}$$

e é uma função natural de T, V, N. Verificamos isso da relação

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}F &= \mathrm{d}E - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \\
&= -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N
\end{aligned} \tag{14}
$$

A *energia livre de Gibbs* é uma função natural de T, p, N, ou seja,

$$
G = E - TS + pV = F + pV \tag{15}
$$

$$
\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N \tag{16}
$$

A *entalpia* é uma função natural de S, p, N,

$$
H = E + pV \tag{17}
$$

$$
\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N \tag{18}
$$

e, finalmente, o *grand-potencial* é uma função de T, V, μ,

$$
\Phi = E - TS - \mu N = F - \mu N \tag{19}
$$

$$
\mathrm{d}\Phi = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - N\mathrm{d}\mu \tag{20}
$$

Da equação de Euler,

$$
E = TS - pV + \mu N \tag{21}
$$

temos

$$
\Phi = -pV \tag{22}
$$

Ainda, como todos os potenciais termodinâmicos possuem toda a informação termodinâmica do sistema, podemos expressar as grandezas físicas a partir de suas variáveis de dependência. Por exemplo, para a entropia,

$$
S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_{V,\mu}
$$

1.5 Critério de estabilidade

Vamos revisar agora qual a condição de estabilidade de um sistema físico, isto é, a temperaturas finitas, qual a condição na qual o sistema entra em equilíbrio. Para isso, consideremos um fluido em contato *térmico* e *mecânico* com um reservatório. O sistema fluido + reservatório encontra-se isolado, com volume constante. O reservatório possui uma temperatura T_0 e pressão p_0. Em equilíbrio, a entropia é máxima em relação a qualquer mudança de parâmetros que não estão sob alguma restrição física. Ou seja, se removermos qualquer restrição no sistema fluido+reservatório, a entropia deve aumentar, $\Delta S_T = \Delta S + \Delta S' \geq 0$, onde ΔS e $\Delta S'$ são as variações de entropia do fluido e do reservatório, respectivamente. Pela primeira lei, a transferência de calor é igual ao trabalho realizado pelo fluido mais a variação de energia interna, $Q = \Delta E + p_0 \Delta V$. A variação de entropia do reservatório é $\Delta S' = -Q/T_0$, lembrando que a temperatura do reservatório não muda no processo. Temos então,

$$\Delta S_T = \Delta S - \frac{\Delta E + p_0 \Delta V}{T_0} \geq 0 \tag{23}$$

de onde temos que

$$\Delta(E - TS + p_0 V) \leq 0 \tag{24}$$

A inequação 24 estabelece as condições para o equilíbrio do sistema uma vez retirada algumas restrições do sistema:

- se o volume e a temperatura do fluido é fixa, temos um mínimo para a energia livre de Helmholtz,

$$\Delta F \leq 0 \tag{25}$$

- se a pressão e a temperatura do fluido é fixa, temos um mínimo para a energia livre de Gibbs,

$$\Delta G \leq 0 \tag{26}$$

e condições semelhantes se tivermos outras varíaveis termodinâmicas (e suas forças generalizadas conjugadas) no problema.

Uma vez que no equilíbrio $E - T_0 S + p_0 V$ é um mínimo, seus desvios do equilíbrio termodinâmico serão positivos. Logo,

$$\delta E - T_0 \delta S + p_0 \delta V \geq 0 \tag{27}$$

onde o fluido foi mantido em contato com o reservatório a pressão, p_0, e temperatura, T_0, constantes.

Podemos fazer uma expansão em série d $\delta E(\delta S, \delta V)$ lembrando que os termos de primeira ordem desaparecem no equilíbrio. Temos então, até segunda ordem em δS e δV,

$$\frac{1}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\delta S)^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\delta S \delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\delta V)^2 \geq 0 \tag{28}$$

Essa equação é satisfeita se

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} &= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \geq 0 && (29)\\
\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \geq 0 && (30)\\
\frac{\partial^2 E \partial^2 E}{\partial S^2 \partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)^2 &= -\left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V\right] \\
&= -\frac{(\partial p/\partial V)_T}{(\partial S/\partial T)_V} \geq 0 && (31)
\end{aligned}$$

de onde temos que o calor específico a volume constante e as compressibilidades isotérmica e isentrópica são não-negativas:

$$\begin{aligned}
C_V &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \geq 0 \\
\kappa_S &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \geq 0 \\
\kappa_T &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \geq 0 && (32)
\end{aligned}$$

Temos ainda,

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = C_V + T\frac{[(\partial V/\partial T)_p]^2}{V\kappa_T} \tag{33}$$

ou seja, $C_p \geq C_V \geq 0$. Os calores específicos são extensivos. Podemos trabalhar com grandezas intensivas, calculando-as por volume ou por partícula ou por massa:

$$c_V = \frac{C_V}{V}$$

$$\tilde{c}_V = \frac{C_V}{M} = \frac{c_V}{\rho} \tag{34}$$

1.6 Funções homogêneas

Chamamos de *funções homogêneas de grau k* as funções que satisfazem

$$f(x) = b^k f(bx) \tag{35}$$

O grau de homogeneidade introduz restrições nos potenciais termodinâmicos. A energia interna é uma função homogênea de grau -1. Por exemplo, $E = Y(S, V, N)$ e, se todas as variáveis extensivas S, V, N aumentam por um fator b, então a energia interna também aumenta mas a função Y permanece a mesma. Ou seja,

$$bE = Y(bS, bV, bN) \tag{36}$$

Se, em particular, fizermos $b = V^{-1}$, temos

$$E = V\epsilon(s, n) \tag{37}$$

onde

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{E}{V} \\ s &= \frac{S}{V} \\ n &= \frac{N}{V} \end{aligned} \tag{38}$$

Da mesma forma, as densidades de energia livre se escrevem

$$\begin{aligned} f(n, T) &= \frac{F(T, V, N)}{V} \\ g(p, T) &= \frac{G(T, p, N)}{N} \\ \phi(T, \mu) &= \frac{\Phi(T, V, \mu)}{V} \end{aligned} \tag{39}$$

As forças generalizadas identificam-se diretamente com as densidades de energia livre,

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} &\equiv g(p,T) = \mu \\
\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} &= \phi(T,\mu) = -p = f - \mu n
\end{aligned} \tag{40}
$$

Observe-se que a densidade de energia interna é função apenas das densidades de entropia e de partículas, isto é, da densidade de grandezas extensivas, enquanto que a pressão, grandeza intensiva, é função apenas de grandezas intensivas. Podemos escrever então,

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}\epsilon &= T\mathrm{d}s + \mu \mathrm{d}n \\
\mathrm{dp} &= n\mathrm{d}\mu + s\mathrm{d}T
\end{aligned} \tag{41}
$$

Esses resultados têm consequências na análise do sistema físico. Podemos, por exemplo, analisar o sistema separando uma parte do sistema de uma outra, reservatório, por uma divisão imaginária. Podemos tambem reescrever a compressibilidade isotérmica na forma

$$
\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial (N/n)}{n\partial \mu}\right)_{T,N} = \frac{1}{n^2}\left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_T \tag{42}
$$

Essa equação será útil na discussão das susceptibilidades generalizadas.

1.7 Equações de estado

A relação entre as forças generalizadas e os parâmetros extensivos é feita através de *equações de estado*. Por exemplo,

$$
p(T,V,N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{43}
$$

Como p é uma variável intensiva, ela só pode ser função das densidades, ou seja,

$$
p(T,V,N) = p(T,bV,bN) \equiv p(T,n) \tag{44}
$$

onde fizemos $b = V^{-1}$. Da mesma forma,

$$
\mu(T,n) = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)_T \tag{45}
$$

Vamos analisar a equação de estado para um fluido tpipico. A figura mostra a equação de

estado nesse caso. Temos um único valor de$p$ para cada valor de n, para T fixo. A medida que a temperatura baixa, podemos ter dois valores da densidade para a mesma pressão. Essa região indica a coexistência de duas fases, líquida e gasosa, na mesma pressão, temperatura e potencial químico. Na figura mostramos os diagrams de fase $p \times V$ para um líquido típico novamente e também para dos sistemas quânticos, He^3 e He^4, observando o detalhe ampliado para o He^3. As fases líquida e gasosa coexistem até terminar em um ponto crítico, acima do qual apenas um valor da densidade é possível para uma dada pressão. Para os sistemas quânticos, a altas pressões, tanto o He^3quanto o He^4 se solidificam A baixas pressões, no entanto, a energia de ponto zero impedem a solidificação. O He^4 é um boson e forma uma fase superfluida abaixo de 4 K. O He^3 também tem fases superfluidas, por mecanismo similar ao da supercondutividade (formando pares uma vez que individualmente são férmions). Essa fase, no entanto, só vai surgir a temperaturas muito baixas, da ordem do milikelvin, como mostra a figura ampliada.

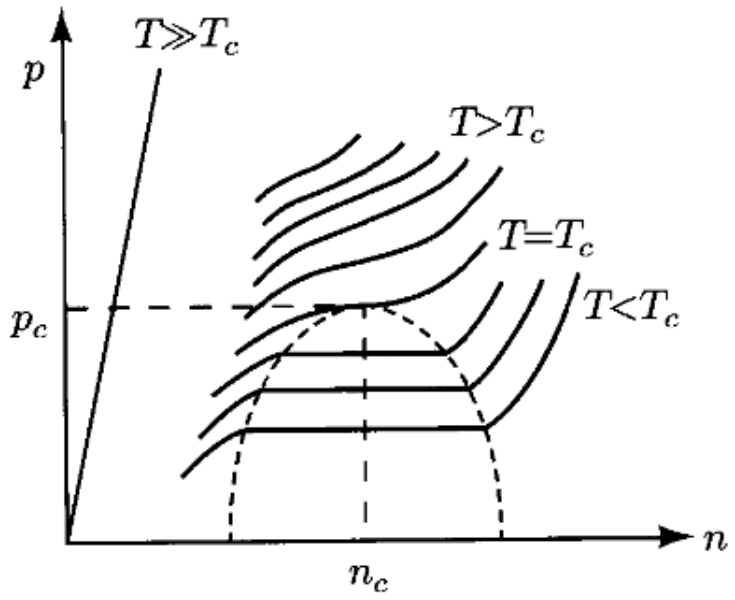
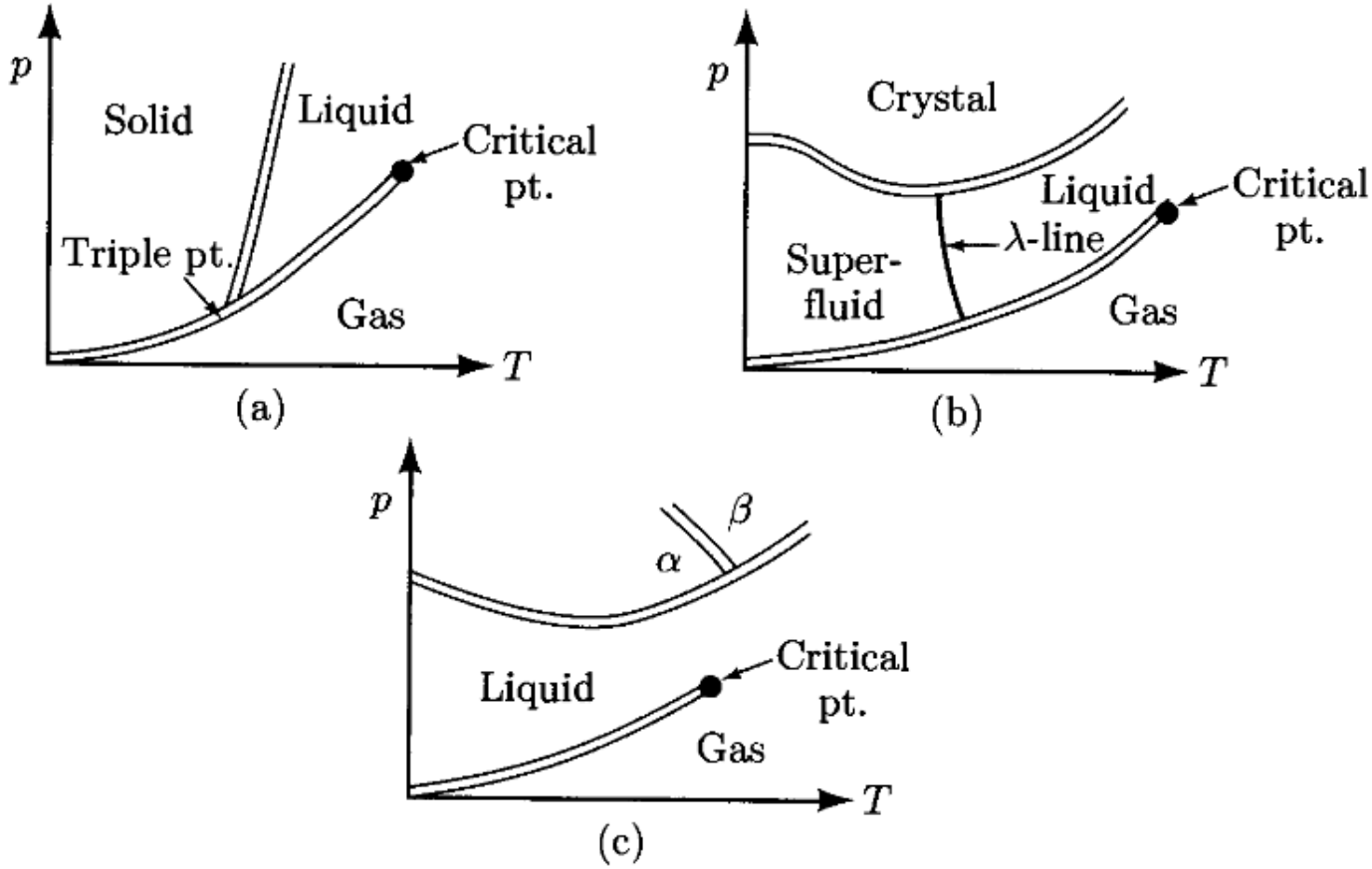


Figure 1: Pressão em função da densidade para diferentes temperaturas para um fluido típico. Extraído de CL.



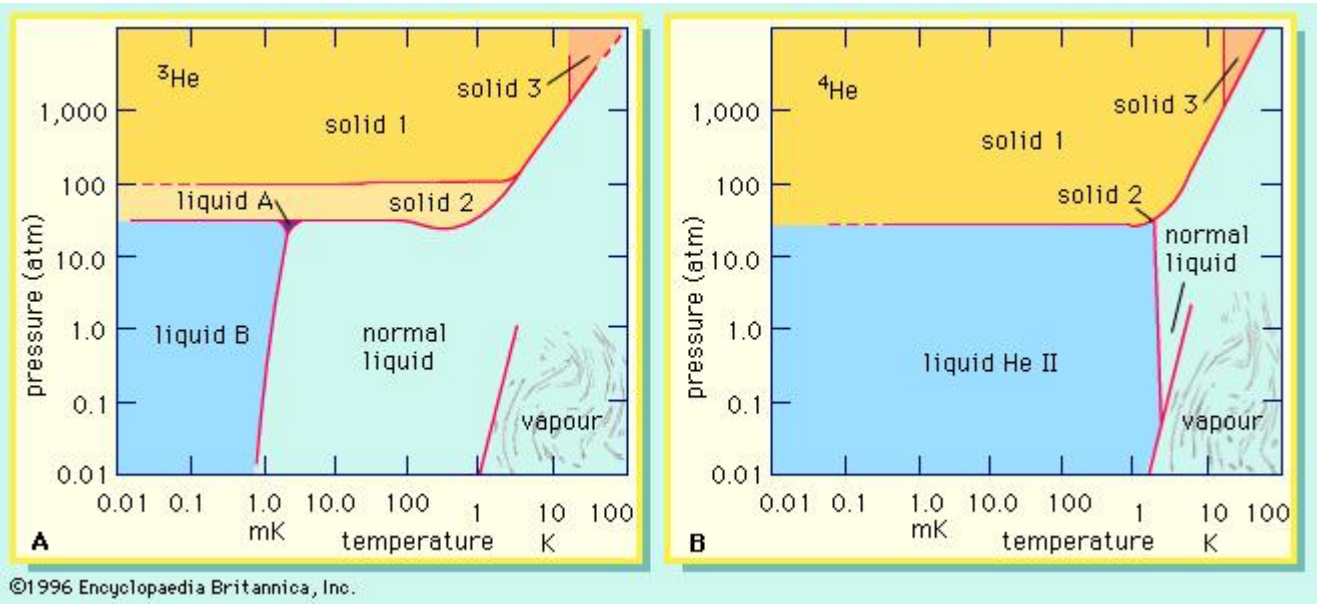


Figure 2: Diagramas de fase pressão-temperatura para (a) fluido clássico como o argônio, (b) He^4 e (c) He^3. As linhas duplas representam transições abruptas ou de primeira ordem e as linhas simples transições contínuas ou de segunda ordem (Extraído de CL). Abaixo os mesmos diagramas de fase em escala logarítimica para a temperatura, evidenciando a transição de fase superfluida para o He^3 (Encyclopaedia Britannica, Inc).

Observando as equações 40 e 45 vemos que podemos escrever o negativo da pressão como um mínimo em relação a n da função $w(\mu, T, n) = f(T, n) - \mu n$,

$$-p(\mu, T) = [f(T, n) - \mu n]_{min\, n} \equiv w(\mu, T, n)|_{min\, n} \tag{46}$$

Utilizaremos esse resultado quando discutiremos as transições de fases nesses sistemas.

2 Física Estatística: espaço de fase, ensembles e matriz densidade

A termodinâmica baseia-se em variáveis macroscópicas e é construída empiricamente pelas observações experimentais. Não há nenhuma necessidade de conhecimento microscópico. A física estatística estabelece a conexão entre a termodinâmica macroscópica e a descrição microscópica do sistema, estabelecendo bases sólidas para a termodinâmica. A física estatística baseia-se na probabilidade do sistema encontrar-se em um dos estados. A construção dessas probabilidades e os diversos ensembles constituem-se em uma das bases formais da física estatística.

Consideremos um sistema físico descrito classicamente. Ele consiste em N partículas deslocando-se no espaço tridimencional e tem sua dinâmica especificada pela posição e momento das N partículas. Ou seja, o sistema evolui no tempo no espaço de dimensões $6N$ formado pelo conjunto $\vec{r}_i(t)$ e $\vec{p}_i(t)$ onde $i = 1, ..., N$. Esse é o espaço de fase. A evolução do sistema no espaço de fase se dá pelas leis de Newton. Em princípio, se conhecemos as condições do sistema em um tempo t_0, temos conhecimento completo em qualquer tempo posterior t por meio do hamiltoniano do sistema. Na prática, no entanto, é impossível calcular a evolução detalhada das $N(\sim 10^{23})$ partículas e temos de recorrer a medias estatísticas.

Consideremos agora o caso de um fluido isolado. Nessa situação, a energia interna E é fixa. Na ausência de forças externas, e sem conhecimento sobre o sistema, não há porque priorizar um determinado ponto do espaço de fase (ou microestado). Nesse caso, todos os microestados a energia fixa são igualmente prováveis. Esse é o *ensemble microcanônico* e a probabilidade do sistema encontrar-se em um certo estado é

$$P_{micro}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \frac{\delta[E - \mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N, V)]}{\omega(E, V)} \tag{47}$$

onde $\omega(E, V)$ é a densidade de estados escolhida de forma que a soma de todas as probabilidades seja unitária:

$$\omega(E, V) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \mathrm{d}^N\vec{r}\mathrm{d}^N\vec{p}\delta[E - \mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N, V)] \tag{48}$$

Vamos escrever

$$\mathrm{Tr} \equiv \frac{1}{N!h^{3n}} \int \mathrm{d}^N\vec{r}\mathrm{d}^N\vec{p} \tag{49}$$

e podemos reescrever na forma

$$\omega(E,V) = \mathrm{Tr}\delta[E - \mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N, V)] \tag{50}$$

A entropia do sistema em equilíbrio é o logarítimo do número de configurações possíveis na energia E,

$$S = \ln[\omega(E,V)\Delta E] \tag{51}$$

Consideremos agora o sistema descrito quanticamente. Se o sistema encontra-se em um dos microestados descrito pela função de onde $\Psi_E^i(\vec{r}^N)$, sabemos que o resultado de um grande número de medidas de uma grandeza física representada por um operador $\hat{f}$ é o valor esperado $\left\langle \Psi_E^i | \hat{f} | \Psi_E^i \right\rangle$. No entanto, o nosso desconhecimento do sistema é maior que esse. Não sabemos em qual microestado o sistema se encontra. Vamos então associar uma probabilidade ρ_i de que ele se encontra no microestado descrito pela função de onda $\Psi_E^i(\vec{r}^N)$. O valor esperado estatístico é então

$$\left\langle \hat{f} \right\rangle_{mc} = \sum_i \rho_i \left\langle \Psi_E^i | \hat{f} | \Psi_E^i \right\rangle \tag{52}$$

No entanto, na mecânica quântica, há grandezas mensuráveis que dependem do elemento de matriz $\left\langle \Psi_E^i | \hat{f} | \Psi_E^k \right\rangle$, fora da diagonal. Logo, temos de estender a média estatística para

$$\left\langle \hat{f} \right\rangle_{mc} = \sum_{ik} \rho_{ik} \left\langle \Psi_E^i | \hat{f} | \Psi_E^k \right\rangle \tag{53}$$

Vamos escrever a função de onda do sistema no microestado i em termos de uma base completa de estados ϕ_k:

$$\Psi_E^i = \sum_k a_k^i \phi_k \tag{54}$$

Partindo da equação 52 e rearranjando os termos e escrevendo

$$\rho_{k'k} = \sum_i \rho_i a_{k'}^i a_k^i$$

podemos mostrar que

$$\left\langle \hat{f} \right\rangle_{mc} = \sum_{k'} \left\langle \phi_{k'} | \hat{\rho} \hat{f} | \phi_{k'} \right\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{f}) \tag{55}$$

onde $\hat{\rho}$ foi definido pela equação

$$\rho_{k'k} = \langle \phi_{k'} | \hat{\rho} | \phi_k \rangle \tag{56}$$

que é o *operador densidade.* A equação 55 é o equivalente quântico da média estatística sobre o ensemble microcanônico na descrição clássica. O operador densidade desempenha o papel na descrição quântica da densidade no espaço de fase na descrição clássica. O operador densidade pode ser escrito em uma base arbitrária na forma

$$\hat{\rho} = \sum_{kk'} |\phi_{k'} > \rho_{k'k} < \phi_k| \tag{57}$$

onde os elementos de matriz $\rho_{kk} = \langle \phi_k | \hat{\rho} | \phi_k \rangle$ são as probabilidades do sistema se encontrar em um dos estados k e os elementos fora da diagonal $\rho_{k'k} = \langle \phi_{k'} | \hat{\rho} | \phi_k \rangle$ dão a probabilidade do sistema realizar a transição expontânea do estado $|\phi_k >$ para o estado $|\phi_{k'} >$.

Vamos estabelecer algumas propriedades da matriz densidade, sem demonstrar. Para uma revisão mais detalhada, ver a ref. 4, na qual essas notas estão baseadas.

$$\begin{aligned} \hat{\rho}^\dagger &= \hat{\rho} \\ \mathrm{Tr}\hat{\rho} &= 1 \\ \hat{\rho}^2 &= \hat{\rho} \text{ (se a matriz densidade representa um estado puro)} \end{aligned} \tag{58}$$

A equação de movimento da matriz densidade é a equação de *von Neumann*:

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \hat{\rho} = \left[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho} \right] \tag{59}$$

Para sistemas estacionários, temos

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \hat{\rho} = \left[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho} \right] = 0 \tag{60}$$

Vamos agora escrever a estatística quântica em termos da matriz densidade. Começamos pelo ensemble microcanônico. Nesse caso, utilizamos a base de autoestados de energia,

$$\mathcal{H} |\phi_n > \hat{=} E_n |\phi_n >$$

e a matriz densidade é diagonal,

$$\rho_{mn} = \rho_n \delta_{mn}$$

No ensamble microcanônico,

$$\begin{aligned} \rho_n &= \frac{1}{\Omega}, E \leq E_n \leq E + \Delta E \\ &= 0 \text{ , qualquer outro caso} \end{aligned}$$

$\Omega(E, V, N)$ é o número de estados no intervalo de energia considerao. O operador densidade se escreve na forma

$$\hat{\rho}_{mc} = \frac{\delta\left(\hat{\mathcal{H}} - E\hat{1}\right)}{\mathrm{Tr}\left[\delta\left(\hat{\mathcal{H}} - E\hat{1}\right)\right]}$$

No ensemble canônico escrevemos

$$\hat{\rho}_c = \frac{\exp\left\{-\beta\hat{\mathcal{H}}\right\}}{\mathrm{Tr}\left[\exp\left\{-\beta\hat{\mathcal{H}}\right\}\right]}$$

onde a função exponencial do operador deve ser interpretada (sempre!) como uma expansão em série de Taylor:

$$\exp\left\{-\beta\hat{\mathcal{H}}\right\} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(-\beta\hat{\mathcal{H}}\right)^k}{k!}$$

A função de partição é

$$\begin{aligned} \mathrm{Tr}\left[\exp\left\{-\beta\hat{\mathcal{H}}\right\}\right] &= \sum_n \left\langle \phi_n \right| \exp\left(-\beta\hat{\mathcal{H}}\right) \left| \phi_n \right\rangle \\ &= \sum_n \langle \phi_n | \exp(-\beta E_n) | \phi_n \rangle \\ &= \sum_n \exp\left(-\beta E_n\right) = Z(T, V, N) \end{aligned}$$

A média estatística de um observável representado pelo operador $\hat{f}$ se escreve agora na forma

$$\left\langle \hat{f} \right\rangle_c = \mathrm{Tr}\left(\hat{\rho}\hat{f}\right) = \frac{\mathrm{Tr}\left[\exp\left\{-\beta\hat{\mathcal{H}}\right\}\hat{f}\right]}{\mathrm{Tr}\left[\exp\left\{-\beta\hat{\mathcal{H}}\right\}\right]}$$

Para o ensemble gran-canônico, temos

$$\hat{\rho}_{gc} = \frac{\exp\left\{-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu\hat{N})\right\}}{\mathrm{Tr}\left[\exp\left\{-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu\hat{N})\right\}\right]}$$

onde a função de partição é

$$\mathcal{Z}(T, \mu, V) = \mathrm{Tr}\left[\exp\left\{-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu\hat{N})\right\}\right]$$

Nesse ensemble, como sabemos, é mais prático expressarmos a física estatística quântica. Podemos aqui escrever no espaço de Fock, utilizando os operadores de criação e aniquilação.

A energia média do hamiltoniano se escreve

$$\langle E \rangle_e \equiv \left\langle \hat{\mathcal{H}} \right\rangle = \mathrm{Tr}\left(\hat{\rho}_e\hat{\mathcal{H}}\right)$$

onde o sub-índice e refere-se a qualquer ensemble.

Podemos calcular as flutuações da energia em qualquer ensemble. Por exemplo, para o ensemble canônico,

$$\langle E \rangle_c = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}|_{N,V} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}|_{N,V}$$

e,

$$\left\langle E^2 \right\rangle_c = \frac{1}{Z}\mathrm{Tr}\left(e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}\hat{\mathcal{H}}^2\right) = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

de onde temos

$$\left\langle (\delta E)^2 \right\rangle_c \equiv \left\langle E^2 \right\rangle_c - \langle E \rangle_c^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \langle E \rangle_c}{\partial \beta}$$

De forma similar, utilizando o ensemble gran-canônico,

$$\left\langle (\delta N)^2 \right\rangle_{gc} \equiv \left\langle N^2 \right\rangle_{gc} - \langle N \rangle_{gc}^2 = \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial (\beta\mu)^2} = -\frac{\partial \langle N \rangle_{gc}}{\partial (\beta\mu)}$$

onde utilizamos o fato que o operador $\hat{N}$ comuta com o hamiltoniano, $\left[\hat{\mathcal{H}}, \hat{N}\right] = 0$ para poder escrever

$$e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}}-\mu\hat{N})} = e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}e^{+\beta\mu\hat{N}}$$

Situações onde a comutação não ocorrem devem ser tratados com muito cuidado.

Os potenciais termodinâmicos relacionam-se com as funções de partição,

$$F(T, N, V) = -T \ln Z(T, V)$$

$$\Phi(T, \mu, V) = -T \ln \mathcal{Z}(T, \mu, V)$$

O calor específico a volume constante e a compressibilidade isotérmica se escrevem como

$$C_V = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \frac{1}{T^2}\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\left\langle (\delta E)^2 \right\rangle_c}{T^2} \geq 0$$

$$\kappa_T = \frac{1}{\langle n \rangle^2}\frac{\partial \langle n \rangle}{\partial \mu} = \frac{V}{T}\frac{\left\langle (\delta N)^2 \right\rangle_{gc}}{\langle N \rangle_{gc}^2} \geq 0$$

Note que a positividade de C_V e κ_T aparecem como uma condição de equilíbrio termodinâmico e na física estatística como resultado da positividade da variância das variáveis aleatórias.

References

[1] P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, **Principles of Condensed Matter Physics**, Cambridge University Press, 2000.

[2] Alexander L. Fetter e John D. Walecka, **Quantum Theory of Many-Particle Systems**, Dover, 1971 (ed. Dover 2003).

[3] M.P. Mader, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.

[4] W. Greiner, L. Neise e H. Stöcker, **Thermodynamics and Statistical Mechanics**, Springer, 1994.