29/11/11

GÁS IDEAL QUÂNTICO

TRATAR O SISTEMA DO PONTO DE VISTA QUÂNTICO

→ estudar gases a baixas temperaturas

→ resolver o problema da indistinguibilidade das partículas

Estatísticas

- Maxwell - Boltzmann
- Bose - Einstein
- Fermi - Dirac

Partículas idênticas e condições de simetria

Consideremos → gás de N partículas em um volume V

q_i → coordenadas cartesianas e de spin

s_i → coordenadas de momento

$\Psi = \Psi_{\{s_1, \ldots s_N\}}(Q_1, Q_2, \ldots, Q_N)$ Funcão de onda de um gás

Casos de interesse

Caso "Clássico" — Estatística de Maxwell Boltzmann

partículas distinguíveis → qualquer nº de partícula pode estar no mesmo estado s.

→ não requer condições de simetria

Esta descrição ñ é correta do ponto de vista quântico, mas é útil p/ comparação.

Mecânica Quântica

a — partículas com spin integral

Ex. fótons, fonons, magnons, átomos de He^4

⇓

Obedecem a estatística de Bose-Einstein

chamados de bósons

* A função de onda Ψ deve ser simétrica sob a troca de duas partículas

⇓

Troca de posição ou coordenadas de spins

$$\Psi(\ldots q_j \ldots q_i) = \Psi(q_i \ldots q_j)$$

s foi omitido p/ simplificar

conclusão

* A 'TROCA' de duas partículas não leva a um novo estado.
* Logo as partículas são indistinguíveis
* NÃO há restrição em relação ao nº de partículas em um único estado.

b) Partículas com spin semi-inteiro

ex. $\underbrace{\text{elétrons, prótons, nêutrons, átomos de } He^3}$

Férmions → obedecem a estatística de Fermi-Dirac

* A função de onda deve ser anti-simétrica.

$\Downarrow$

troca de sinais sob uma troca de posição ou de spin entre duas partículas

$$\Psi(\ldots q_j \ldots q_i \ldots) = -\Psi(\ldots q_i \ldots q_j \ldots)$$

no entanto a troca não leva a um novo estado.

Exemplo:

2 partículas idênticas e independentes

$H = H_1 + H_2$ hamiltoniano

com

$H_j = \frac{1}{2m} \vec{p}_j^{\,2} + V(\vec{r}_j)$

onde

$j=1$ ou $j=2$

para As autofunções $\psi_{n_1}(\vec{r}_1)$ e $\psi_{n_2}(\vec{r}_2)$ temos

$H_1 \psi_{n_1}(\vec{r}_1) = \varepsilon_1 \psi_{n_1}(\vec{r}_1)$ e $H_2 \psi_{n_2}(\vec{r}_2) = \varepsilon_2 \psi_{n_2}(\vec{r}_2)$

com a condição

$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$

Estados quânticos $\rightarrow$ são representados pelas combinações lineares do produto $\psi_1 \psi_2$

Temos 2 casos:

$$\psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) + \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1) \right]$$

$\hookrightarrow$ Função de auto- total simétrica.

e

$$\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_2) - \psi_{n_1}(\vec{r}_2)\psi_{n_2}(\vec{r}_1) \right]$$

$\hookrightarrow$ função de onda total antisimétrica

$\psi_n(\vec{r}) \rightarrow$ orbital ou estado da partícula.

Se $n_1 = n_2 = 1$ (por exemplo)

$$\psi_1(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_1(\vec{r}_1) = 0$$

ou

$$\psi_A = 0$$

Logo p/ férmions não pode haver 2 partículas no mesmo orbital $\rightarrow$ princípio de exclusão de Pauli

Supondo 2 partículas (A e B) onde os nº quânticos podem assumir apenas 3 valores

$$(n_1 \text{ e } n_2) = 1, 2 \text{ e } 3$$

CASO 1 - AS PARTÍCULAS SÃO BÓSONS

estados acessíveis

1	2	3	
A, B	—	—	$\psi_1(\vec{r}_1)\,\psi_1(\vec{r}_2)$
—	A, B	—	$\psi_2(\vec{r}_1)\,\psi_2(\vec{r}_2)$
		A, B	$\psi_3(\vec{r}_1)\,\psi_3(\vec{r}_2)$
A	B		$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(\vec{r}_1)\,\psi_2(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_2)\,\psi_2(\vec{r}_1)\right]$
—	A	B	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_2(\vec{r}_1)\,\psi_3(\vec{r}_2) + \psi_2(\vec{r}_2)\,\psi_3(\vec{r}_1)\right]$
A	—	B	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(\vec{r}_1)\,\psi_3(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_2)\,\psi_3(\vec{r}_1)\right]$

A troca de A por B NÃO LEVA A UM NOVO ESTADO

CASO 2 - FÉRMIONS

1	2	3	
A	B	—	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(\vec{r}_1)\,\psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\,\psi_2(\vec{r}_1)\right]$
—	A	B	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_2(\vec{r}_1)\,\psi_3(\vec{r}_2) - \psi_2(\vec{r}_2)\,\psi_3(\vec{r}_1)\right]$
A	—	B	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(\vec{r}_1)\,\psi_3(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\,\psi_3(\vec{r}_1)\right]$

O estado quântico do gás é caracterizado pelo conjunto de números

$$\{n_1, n_2, \ldots n_j, \ldots\} \equiv \{n_j\}$$

onde

$j \to$ estado quântico de um orbital

$n_j \to$ nº de partículas no orbital j

Férmions $\to n_j = 0$ ou 1

Bósons $\to 0 \leq n_j \leq N$ $\to$ número total de partículas

energia do estado quântico

$$E\{n_j\} = \underbrace{\sum_j \varepsilon_j n_j}_{}$$ $\to$ energia do orbital j.

e

$$N = N\{n_j\} = \sum_j n_j$$

5

ENSEMBLE CANÔNICO

$$Z(T,V,N) =$$

$$Z = \sum_{i} e^{-\beta E_i}$$

Para um gás quântico

$$Z = \sum_{\{n_j\}} e^{-\beta \sum_j \varepsilon_j n_j} \quad \text{onde } E = \sum_j \varepsilon_j n_j$$

Problema

calcular a soma sobre n_j

com a condição

$$\boxed{\sum_j n_j = N}$$

<u>Ensemble grande canônico</u>

não há restrição de N fixo

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_{N=0} e^{\beta\mu N} Z(T,V,N)$$

$$\Xi(T,V,N) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{\{n_j\}} e^{-\beta(+\varepsilon_1 n_1 + \varepsilon_2 n_2 \cdots)}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_j\}} e^{-\beta[(\varepsilon_1-\mu)n_1 + (\varepsilon_2-\mu)n_2 + \cdots]}$$

~~então~~ ~~temos~~ a restrição

$N = n_1 + n_2 + \cdots$ fixo

mas temos também uma soma sobre N

então podemos reescrever

$$\Xi(T,V,N) = \sum_{n_1,n_2,\ldots} e^{-\beta[(\varepsilon_1-\mu)n_1 + (\varepsilon_2-\mu)n_2 \cdots]}$$

ou

$$\Xi(T,V,N) = \sum_{n_1,n_2\ldots} e^{-\beta(\varepsilon_1-\mu)n_1} e^{-\beta(\varepsilon_2-\mu)n_2} \cdots$$

$$\Xi(T,V,N) = \left(\sum_{n_1} e^{-\beta(\varepsilon_1-\mu)n_1}\right)\left(\sum_{n_2} e^{-\beta(\varepsilon_2-\mu)n_2}\right) \cdots$$

ou

$$\boxed{\Xi(T,V,\mu) = \prod_j \left[\sum_n e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)n}\right]}$$

Com esse resultado podemos obter $\langle n_j \rangle$

$$\langle n_j \rangle = \frac{\prod_j \sum_{n_j} n_j \, e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)n_j}}{\prod_j \sum_{n_j} e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)n_j}}$$

mas

$$\frac{\partial \Xi}{\partial \varepsilon_j} = \prod_j \sum_{n_j} (-\beta n_j) \, e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)n_j}$$

$$\frac{\partial \Xi}{\partial \varepsilon_j} = -\beta \prod_j \sum_{n_j} n_j \, e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)n_j}$$

e

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \varepsilon_j} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \varepsilon_j}$$

Assim

$$-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \ln \Xi = \frac{+\beta}{\beta} \prod_j \sum_{n_j} n_j \, e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)n_j}$$

logo

$$\langle n_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \varepsilon_j}$$

$$\Xi(T,V,\mu) = \prod_j \left\{ \sum_n e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)n} \right\}$$

ESTATÍSTICA DE BOSE-EINSTEIN

Nesse caso

$$0 \le N < \infty$$

Então a soma

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)n} = ?$$

é uma série geométrica

$$a + ar + ar^2 + ar^3 + \dots + ar^{n-1} = \frac{a - rl}{1-r}$$

onde

$$l = ar^{n-1} \quad e \quad r \neq 1$$

A série converge se $-1 < r < 1$

$$a + ar + ar^2 + ar^3 + \dots + = \frac{a}{1-r}$$

se

$$a = 1$$

$$r = e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}$$

e

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}}$$

onde $e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)} < 1$

em $\varepsilon_j = 0 \longrightarrow e^{\beta\mu} < 1$

$\Downarrow$

$\mu \rightarrow$ deve ser sempre negativo

Assim, para a EB.E (estatística de Bose-Einstein)

$$\ln \Xi(V,T,\mu) = \prod_j \left\{ 1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right\}^{-1}$$

e

$$\ln \Xi = \ln\left\{1 - e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)}\right\}^{-1} + \ln\left\{1 - e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu)}\right\}^{-1} + \cdots$$

$$= \sum_j \ln\left\{1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}\right\}^{-1}$$

$$\boxed{\ln \Xi = -\sum_j \ln\left[1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}\right]}$$

Definindo

$$\ln \Xi_j = -\ln\left[1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}\right]$$

e considerando

$$\langle n_j \rangle = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \ln \Xi_j$$

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

$$= \frac{1}{\beta}\,\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}}\,\frac{\partial}{\partial \varepsilon_j}\left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}\right)$$

$$= \frac{1}{\beta} \sum_j \frac{1}{1-e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}} \left[\cancel{\frac{\partial 1}{\partial \varepsilon_j}} - e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}(-\beta) \right]$$

$$= \frac{\cancel{\beta}}{\cancel{\beta}} \sum_j \frac{e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)} \big/ e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}}{\left(1-e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}\right) \big/ e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}} = \sum_j \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j-\mu)}-1}$$

$$\boxed{\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j-\mu)}-1}}$$

Se

$$e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)} < 1$$

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\frac{1}{e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}} - 1}$$

$$\left| \frac{1}{e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}} \right| > 1$$

e $\langle n_j \rangle \geq 0$ para qualquer orbital.

4

Estatística de Fermi-Dirac

Aqui $n = 0$ ou $n = 1$

então

$$\sum_n e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)n} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}$$

$$\Xi = \prod_j \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right]$$

$$\ln \Xi = \underbrace{\sum_j \ln\left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right]}_{\ln \Xi_j}$$

$$\ln \Xi_j = \ln\left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right]$$

$$\langle n_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi_j}{\partial \varepsilon_j}$$

$$\boxed{\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + 1}}$$ com $0 \leq n_j \leq 1$

Conexão com a termodinâmica

No limite termodinâmico $V \to \infty$

e

$$\Xi(T,V,\mu) \to e^{-\beta \Phi(T,V,\mu)}$$

onde

$\Phi(T,V,\mu) \to$ GRANDE POTENCIAL TERMODINÂMICO

$$\Phi(T,V,\mu) = -V p(T,\mu)$$

GÁS IDEAL DE FERMI

Já vimos que

$$\ln \Xi(T,V,\mu) = \sum_j \ln\{1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}\}$$

e

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j-\mu)}+1} \quad \text{distribuição de Fermi-Dirac}$$

No limite termodinâmico

$$\Xi(T,V,\mu) = e^{-\beta \Phi(T,V,\mu)}$$

$$-\beta \Phi = \ln \Xi$$

$$\boxed{\Phi(V,T,\mu) = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi(T,V,\mu)}$$

ENERGIA INTERNA

$$U = \sum_j \varepsilon_j \langle n_j \rangle$$

e

$$N = \sum_j \langle n_j \rangle = \sum_j \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + 1}$$ número de partículas

Para partículas livres

$$\varepsilon_j = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} \quad \text{onde} \quad \vec{p} = \hbar \vec{k}$$

então

$$\varepsilon_j = \varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}.$$

No limite termodinâmico

$$\sum_k f(\vec{k}) \longrightarrow \frac{L}{2\pi} \int dk\, f(k)$$