

Iremos estudar movimento e gás ideal, mas agora fazendo um tratamento quântico. Assim o minímo tanto não sera um ponto no espaço de fases:  $(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$ .

Para especificar o estado de um único partícula quântico, além de saber suas posições e momento tb temos que conhecer seu spin. Assim usaremos  $\vec{q}$  como a coordenada espacial e tb seu spin.

O microestado de um partícula é dado por um função que chamamos de função de onda.

$$(q, \vec{p}) \rightarrow \psi(q)$$

$\psi$  contém informações sobre o spin

O índice  $\psi$  contém informações sobre qual estado quântico a partícula está. No caso do gás de Boltzmann por exemplo n'riso dizer qual a energia do partícula. Ela poderia ser tb o momento do partícula.

No caso de um sistema de  $N$  partículas idênticas o microestado serio dado por uma função de onda

$$\psi = \psi_{q_1, \dots, q_N} (q_1, \dots, q_N)$$

A princípio qualquer função  $\psi$  que seja quadrado integrável é aceitável.

No entanto uma análise mais cuidadosa de sistemas de muitas partículas mostra que a MQ impõe outras restrições sobre  $\psi$ .

Isso veem do fato de que na MQ as partículas são indistintáveis. Na verdade essa é uma característica fundamental da MQ: partículas idênticas não podem ser distinguidas, não importa que medições você faça nem a sua precisão. Pode-se entender essa limitação como tendo origem no princípio de invariancia de Heisenberg:  $\Delta x \Delta p \geq h$ . Ele implica no fato de que não podemos seguir exatamente um partícula e portanto distinguir de outros idênticos na sua vizinhança. Assim quando encontramos uma partícula em algum ponto do espaço, não sabemos de onde ela veio e qual partícula especificamente é!

Assim a função de onda tem que ser tal a não permitir distinguir partículas idênticas: quando trocarmos o estado de duas partículas não temos um novo microestado.

Por outro lado a quantidade realmente relevante no predição de experimentos não é  $\psi$  mas seu módulo quadrado  $|\psi|^2$ . Isto é, ao trocar o estado de duas partículas  $\psi$  pode mudar, porém  $|\psi|^2$  não. Essas possibilidades nesse caso são

$$\psi(\dots, \vec{q}_i, \dots, \vec{q}_j, \dots) = \pm \psi(\dots, \vec{q}_j, \dots, \vec{q}_i, \dots); \text{que não muda } |\psi|^2$$

Assim só as funções de onda com essa propriedade são válidos para descrever sistemas de partículas idênticas.

Detalhe: no verdo de  $\psi \rightarrow e^{i\theta}\psi$  tb preservos  $|\psi|^2$  p/  $\theta = 0$  e não somente para  $\theta = 0$  ou  $\pi$ . Pode-se argumentar que se trocarmos

as partículas novamente devem voltar a mesmas funções  $\psi$  e  $\phi$

$$\psi \rightarrow e^{i\omega t} \psi \rightarrow e^{2i\omega t} \psi \rightarrow 2\omega = 0 \text{ ou } 2\pi$$

No entanto exigir que  $\psi$  não mude após "trocar e desfazer" as partículas é muito; mas não entramos em detalhes. De fato em 2D é possível assumir  $\psi$  valer 0 que do origem a partículas chamados oniprinos com estatística fracionária. Eles são previstas como excitações no efeito Hall quântico fracionário.

Assum temos dois tipos de funções de onda

$$\psi \rightarrow +\psi : \text{simétricos}$$

$$\psi \rightarrow -\psi : \text{anti-simétricos}$$

Ocorre que essas propriedades de simetria de  $\psi$  estão relacionadas com o spin das partículas.

Partículas com spin inteiro ( $1, 2, 3, \dots$ ) têm função de onda simétrica e são chamadas de bosons: fôtons, fôtons, Higgs, gluons,  $W^\pm$ , gravitons (?)

Partículas com spin semi-inteiro ( $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ ) têm funções de onda anti-simétricas e são chamadas de fermions:  $e^-$ , prótons, neutrinos, neutrinos, ...

Essa relação entre simetria sobre troca de partículas e o spin das partículas é de difícil compreensão e resulta da invariança de Lorentz na teoria de campos quânticos. Ela foi estabelecida pelo teorema Spin-Estatístico.

Vamos considerar um exemplo simples de 2 partículas não interagentes

$$H = H_1 + H_2$$

com

$$H_i = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{r}_i)$$

Note: partículas compostas por um  $\neq$  par de fermions são bosons

a cada partícula pode ter alguns estados de energia obtidos a partir de  $\psi_{e_i}(F_i) \rightarrow$  orbital ou estado de vazio

$$H_i \psi_{e_i}(F_i) = E_i \psi_{e_i}(F_i)$$

$\rightarrow$  energias possíveis

Como as partículas são independentes

$$E_{\text{TOTAL}} = E_1 + E_2$$

E os autoestados de energia dos 2 partículas é o produto dos autoestados individuais:  $\psi_{e_1}(F_1) \psi_{e_2}(F_2)$

Mas os autoestados de  $H$  não são as únicas funções de onda possíveis. Qualquer função na forma

$$\sum_{e_1, e_2} \alpha_{e_1 e_2} \psi_{e_1}(F_1) \psi_{e_2}(F_2)$$

também poderia ser um estado válido. No entanto só alguns deles respeitam a simetria exigida. As únicas  $\psi$  que obedecem a simetria são

$$\psi_s(\vec{F}_1, \vec{F}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{e_1}(F_1) \psi_{e_2}(F_2) + \psi_{e_1}(F_2) \psi_{e_2}(F_1)]$$

↳ simétricos

$$\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{E_1}(\vec{r}_1) \psi_{E_2}(\vec{r}_2) - \psi_{E_2}(\vec{r}_1) \psi_{E_1}(\vec{r}_2)]$$

↳ anti-simétrico

É fácil ver que só muda quando trocarmos os partículas enquanto  $\psi_A$  ganha um sinal negativo

Uma consequência importante dessa simetria é que se os dois partículas tiverem o mesmo estado  $E_1 = E_2 = E$  então

$$\psi_S = \psi_E(\vec{r}_1) \psi_E(\vec{r}_2)$$

$$\psi_P = 0$$

Isto implica que fermions (que obedecem a anti-simetria) não podem ocupar o mesmo estado quântico. Isto é, o que em geral se conhece como o princípio de exclusão de Pauli. Bosons, no entanto, podem ocupar o mesmo estado. Isto possibilita, como veremos, a conhecida condensação de Bose-Einstein.

Para um exemplo mais concreto vamos imaginar que cada partícula só pode assumir 3 estados:  $E_i$  com  $i=1, 2$  ou  $3$ . Denotando as partículas A e B temos as seguintes possibilidades no caso clássico

1	2	3
A, B		
	A, B	
A	B	
B	A	
A		B
B		A
A	B	
B		A

→ 9 microestados distintos

No caso quântico de bosons temos ( $A=B$ )

1	2	3
AA		
	AA	
A	A	
A		A
	A	A

$$\begin{aligned} & \psi_1(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) \\ & \psi_2(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \\ & \psi_3(\vec{r}_1) \psi_3(\vec{r}_2) \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1)] \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_2(\vec{r}_1) \psi_3(\vec{r}_2) + \psi_2(\vec{r}_2) \psi_3(\vec{r}_1)] \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1) \psi_3(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_2) \psi_3(\vec{r}_1)] \end{aligned}$$

Há 6 estados quânticos no caso de fermions só somente 3 estados possuem

A	B	
	A	B
A		B

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1)] \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_2(\vec{r}_1) \psi_3(\vec{r}_2) - \psi_2(\vec{r}_2) \psi_3(\vec{r}_1)] \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1) \psi_3(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2) \psi_3(\vec{r}_1)] \end{aligned}$$

No caso classico o miembro de cada familia é definido por uma lista com a menor idade de cada parente.

No quântico isso não faz sentido porque não sabemos qual particulo ésta em um dado momento. No caso do ultimo estudo de Heisenberg por exemplo

1	2	3
A		A

$$\hat{A}(\vec{F}_1, \vec{F}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [ \hat{t}_1(\vec{F}_2) \hat{t}_3(\vec{F}_2) + \hat{t}_2(\vec{F}_3) \hat{t}_1(\vec{F}_3) ]$$

A única coisa que sabemos é que hó' umo pant'culo no  
estado + e outro no 3º, mas não sabemos qual está onde!

Assim temos uma lista com os microestados de cada unidade (como a tabela acima) mas é a melhor descrição. Ao invés disso devemos ter uma lista com os números de partículas em cada estado

$$(E_{i_1}, E_{i_2}, \dots, E_{i_k}, \dots, E_{i_N}) \rightarrow (m_1, m_2, \dots, \underbrace{m_j, \dots, m_d}_{\text{nº de partículas}}, \dots, m_d) \xrightarrow{\# \text{ total de possíveis}} \xrightarrow{\text{estado de } i} \text{estado } E_j$$

Não que dada  $(m_1, \dots, m_d)$  em podemos obter  $(e_1, \dots, e_n)$   
 Não temos informações sobre qual ponto está em qual estado

Portanto como não podem haver dois fermions num mesmo espaço de estado, é chamado de número de ocupações do estado j

$$m_j = \begin{cases} 0 \text{ or } \pm \frac{1}{2} & \text{fermions} \\ 0, \pm 1, \pm 2, \dots, N & \text{bosons} \end{cases}$$

Outro ponto interessante é essor para

$$g = \frac{\text{prob. de 2 partículas ter a mesma estada}}{\text{prob. de 2 partículas ter estadas diferentes}}$$

## Terms

$$\Sigma_{\text{cut}} = 3/6 = 1/2$$

$$\sum_{i=1}^n B_{0,i} = 3/3 = 1$$

$$\text{FERM} = \frac{0}{3} = 0$$

Ou seja as prob. são diferentes e há ramos prob. mas de encontrar bosons juntos no mesmo estado: eles têm uma tendência de se juntar no mesmo estado. Os fermions têm uma tendência a se separar.

Assim dizemos que

Como veremos a diferença entre bôsons e fermions será mais surpreendente no limite de baixas  $T$ . Para ver isso considere um gás com  $N$  partículas e cujo menor nível de energia de 1 partícula é  $E_1$  (part. tem momento zero). No caso de bôsons como não há restrição sobre quantas partículas podem estar um único estado, o estado de menor energia é obtido colocando todos os  $N$  partículas no nível  $E_1$  (todos part. com  $p=0$ ) e essa será a situação a  $T=0$ . Mas no caso de fermions isso não pode ocorrer: após colocar uma partícula no estado  $E_1$  a próxima terá que ocupar o próximo nível de menor energia e assim por diante. Assim, mesmo a  $T=0$  com o só o estado de menor energia há partículas com energias muito maiores que  $E_1$ .

Por fim a estatística parece impedi-ir interação mesmo em partículas não interagentes. No caso de fermions por exemplo, é fato de que uma partícula ocupa um nível e impede que outro partícula, mesmo sem interagir com ela, ocupe esse mesmo nível: elas têm "informações" sobre a posição dessa outra partícula.

Note tb que os níveis  $E_i$  são dados pelo Hamiltoniano e as condições de confinamento.

Vamos estudar com mais detalhes os possíveis estados quânticos para um particípio livre. Isso irá facilitar a discussão posterior. Consideraremos um particípio livre, mas confinado numa região unidimensional de comprimento  $L$ : pode estar entre 0 e  $L$ . O funâo de onda  $\psi_n(x)$ , o orbital, é obtido pelo solução da eq. de Schrödinger indep. da temp.:

$$H \psi_n(x) = E_n \psi_n(x)$$

Cm:

$$H = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$p = -\hbar \frac{d}{dx}$$

Assum temos que resolver a eq.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_n(x) = E_n \psi_n(x)$$

→ operador momento  
no representação de  
coordenadas

A solução deve ter a seguinte forma

$$\psi_n(x) = C e^{ikx}$$

Cm:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{só colocar } Ce^{ikx} \text{ na eq. acima})$$

Vemos que o parâmetro  $k$  está relacionado com a energia. A princípio ele pode assumir qualquer valor e não há que nenhuma restrição de energia. A quantização só ocorre quando imponemos condições de contorno sobre a partícula e portanto sobre  $\psi_n(x)$ : a partícula está limitada a região  $L$  (como se estivesse num caixa com paredes). Podemos usar duas condições de contorno sobre  $\psi$ . A maneira direta é usar

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < L \\ \infty & \text{caso contínuo} \end{cases} \rightarrow \text{parede impenetrável}$$

Isto implica que

$$\psi(0) = \psi(L) = 0$$

$$\psi(0) = 0 \rightarrow \psi_n(x) = C \text{ sen } kx$$

$$\psi(L) = 0 \rightarrow \text{sen } KL = 0$$

$$KL = m\pi \quad m = 0, 1, \dots$$

$$K = \frac{m\pi}{L}$$

Por outro lado

$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = 0$$

$$\int_0^L |C|^2 \text{sen}^2 \left( \frac{m\pi}{L} x \right) dx = 1$$

$$u = \frac{m\pi}{L} x$$

$$du = \frac{m\pi}{L} x \times |C|^2 \int_0^{m\pi} \text{sen}^2 u \left( \frac{L}{m\pi} \right) du$$

$$|C|^2 \frac{L}{m\pi} \frac{m\pi}{2} = 1 \quad C = \sqrt{\frac{2}{L}}$$



Assim

$$\psi_m(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right) \quad m = 1, 2, \dots$$
$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$$

$m=0$  is trivial  
 $\psi(0)=0$  p/  $\neq x$

Também pode-se usar condições de contorno periódicos

$$\psi(x) = \psi(x+L)$$

$e^{ikx} = e^{ikx} e^{ikL}$

$$e^{ikL} = 1$$
$$k = \frac{2n\pi}{L} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

partículas confinadas num círculo

Para  $L \gg 1$  as duas condições são equivalentes.

Assim por conveniência iremos utilizar cond. periódico

A soma sobre microestados se torna soma sobre valores possíveis de  $k$ . O intervalo entre dois valores consecutivos é  $2\pi/L$  e quanto vai a zero no limite de  $L \rightarrow \infty$  e a soma pode ser trocada por soma integral

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

Poderemos ter que levar em conta também outros graus de liberdade, como o spin. Assim se a energia não depende do spin temos seis valores possíveis são

$$E_i \equiv E_{k,\sigma} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Se houver campo magnético externo interagindo com o spin teremos

$$E_{k,\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu_B H \sigma$$

Algumas vezes é necessário incluir outros graus de liberdade associados a rotações, vibrações, etc.

## O Problema estatístico

Como já mencionamos no caso de partículas idênticas e microestados caracterizados pelos números de ocupação. Eles caracterizam a função de onda.

$$\{m_1, m_2, \dots, m_j, \dots\} \equiv \{m_j\}$$

↳ número de partículas no orbital (estado) j

A energia do sistema fica

$$E(\{m_j\}) = \sum_j E_j m_j$$

↳ energia do orbital j

O número total de partículas é

$$N(m_i) = \sum_j m_j$$

Uma vez mais... O que importa no caso quântico, onde as partículas são indistinguíveis, não é o estado de cada uma, mas sim quantas ocupam um dado miniestado.

Agora só temos que usar essa informação nos ensembles já contados.

No ensemble canônico temos

$$Z(T, V, N) = \sum_{\{m_i\}} e^{-\beta E(\{m_i\})}$$

$(\sum m_i = N)$

$\sum m_i \rightarrow$  somo sobre todos os possíveis miniestados. Há o vínculo de que a soma de partículas  $N$  é fixa

$$= \sum_{\{m_i\}} e^{-\beta \sum_i \epsilon_i m_i} \quad \bar{m} \text{ é suficiente conter} \rightarrow \text{é } z \text{ de 1 partícula!}$$

Apesar do exponencial se fatorar a soma não fatora devido ao vínculo sobre os  $m_i$ : eles não são independentes.

$$\sum_{m_1, m_2, \dots, m_1+m_2+\dots=N} e^{-\beta \sum_i \epsilon_i m_i} \neq \sum_{m_1} e^{-\beta \epsilon_1 m_1} \sum_{m_2} e^{-\beta \epsilon_2 m_2} \dots$$

$\rightarrow$  não posso variar  $m_1$  e  $m_2$  de modo independente.

Quando o problema se torna calcular isso soma com o vínculo, o que pode ser bem complicado.

Esse problema se torna muito mais simples no grande-canônico p/ que o vínculo sobre o número de partículas não existe.

$$Z_{GC}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N} Z(T, V, N)$$

$$= \sum_N e^{\mu N} \sum_{\substack{\{m_i\} \\ (\sum m_i = N)}} e^{-\beta \epsilon_1 m_1 - \beta \epsilon_2 m_2 - \dots}$$

Temos duas somas: uma para  $N$  e outra sobre  $m_i$  com  $N$  fixo. O resultado dessas duas somas é equivalente a somar sobre todos  $m_i$  sem a restrição sobre  $N$ .

Vamos analisar o exemplo de 3 mini-ensembles

$$\sum_N \sum_{m_1=0}^N \sum_{m_2=0}^{N-m_1} \sum_{m_3=N-m_1-m_2}$$

as somas  $\bar{m}$  são independentes. Mesmo p/  $N=00$

$\rightarrow$  se  $m_1=N$ , por exemplo, todos os outros  $m_i$  ( $i \neq 1$ ) tem que ser nulos. Isto, para  $N$  fixo.

Mas como há a soma sobre  $N$  haverá o termo  $N+1$  e dois mesmos com  $m_1=N$  algum outro  $m_i$  poderá ser 1.

Não vendo como um deles poderia ser 1. Depois temos o termo  $N=2$  onde como um dos  $n_i$  ( $i \neq 1$ ) poderia ser 2 ou 2 deles poderiam ser 1. É assim por diante. Então como  $n_i$  poderia assumir um valor de 0 a  $N$ . Em suma, faço uma soma com vínculo e depois considero todos os possíveis valores p/ o vínculo e isso é equivalente a somar sem o vínculo.

Na f, que no caso de magnete independentes ou os oscilos de resôndio sólido de Einstein  $Z_c$  fatores divididos as f, do = partículas seriam independentes. Aqui mesmo tende partículas que não interagem não há fatores. Porque?

No caso anterior tínhamos

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \text{ com } E_i \text{ a energia da partícula } i$$

$E$  pode ser rescrita em termos dos números de ocupações

$$E = \sum_{i=1}^d n_i E_i \quad \begin{array}{l} \text{Note que a soma agora é} \\ \text{sobre os possíveis níveis e não} \\ \text{sobre partículas} \end{array}$$

A função de partículas são

$$Z_c = \sum_E e^{-\beta E(E_1, \dots, E_N)} = \sum_{E_1, \dots, E_N} e^{-\beta(E_1 + E_2 + \dots + E_N)}$$

$$= \sum_{E_1} e^{-\beta E_1} \sum_{E_2} e^{-\beta E_2} \dots \sum_{E_N} e^{-\beta E_N}$$

Como não há restrições na energia e as partículas não interagem a soma fatora.

Mas note que nesse soma estamos contando como diferentes microestados onde as partículas são trocadas de nível. Mas esses não altera os números de ocupação

$$(E_1, E_2, \dots, E_i, \dots, E_j, \dots, E_N) \xrightarrow{i \leftrightarrow j} (E_1, E_2, \dots, E_j, \dots, E_i, \dots, E_N)$$

$\downarrow$

partícula  $i$  agora está no nível que a  $j$  estava

Assim se quisermos usar a notação  $(E_1, \dots, E_N)$  p/ o microestado e levar em conta que as partículas são indistinguíveis não podemos contar duas vezes esse estado. Isso gera um vínculo na soma fatorial que impede a sua fatorização. E não podemos escrever esse vínculo de maneira simples.

A notação de número de ocupação tem a vantagem de incorporar esse vínculo de modo mais natural.

Note tb que os estados (ou níveis) são os estados de 1 partícula. Assim quando digo  $n_2 > 2$  queremos dizer que há 2 partículas no estado 2 que é um estado de 1 partícula

$$\begin{array}{ccccccc} E_2 & \bullet & E_2 & \bullet & & E_2 & \bullet \\ E_1 & \longrightarrow & E_1 & \longrightarrow & & E_1 & \longrightarrow \\ & & \text{como } n & & & & \\ & & \text{sabemos qual part.} & & & & \\ & & \text{está em qual nível} & & & & \end{array}$$

Cada partícula tem o estado 2 permitido para ela. Note que p/ fermions isso é proibido. O fato de 1 partícula ocupar seu nível 2 proíbe outra de ocupar seu nível 2

apesar de elas não integrarem

Assim

$$Z_{GC}(\tau, V, \mu) = \sum_{m_1, m_2, \dots} e^{\beta \mu (n_1 + m_2 + \dots)} e^{-\beta (\varepsilon_1 m_1 + \varepsilon_2 m_2 + \dots)}$$
$$= \sum_{m_1, m_2, \dots} e^{-\beta (\varepsilon_1 - \mu) m_1} e^{-\beta (\varepsilon_2 - \mu) m_2} \dots$$

Agora a soma fatora.

$$\left( \sum_{m_1} e^{-\beta (\varepsilon_1 - \mu) m_1} \right) \left( \sum_{m_2} e^{-\beta (\varepsilon_2 - \mu) m_2} \right) \dots$$

$$Z_{GC}(\tau, V, \mu) = \prod_i \underbrace{\left( \sum_{m_i} e^{-\beta (\varepsilon_i - \mu) m_i} \right)}_{Z_{GC}^i \rightarrow \text{do nível } i}$$

fatora mas não nos  $Z_{GC}$  de 1 partícula, mas no  $Z_{GC}$  de 1 nível

Noté que no caso de partículas distinguíveis tb podemos fazer a soma sobre números de ocupações. Mas temos que levar em conta de que há mais que um microestado para um conjunto  $\{m_i\}$ : quando trocamos os estados de duas partículas temos um novo microestado, mas os números de ocupações não mudam

Assim

$$\sum_{\{m_i\}} \longrightarrow \sum_{\{m_i\}} \frac{N!}{m_1! m_2! \dots}$$

$\hookrightarrow$  # de maneiras de tirar as partículas sem alterar os números de ocupações

Obtida  $Z_{GC}$  podemos obter  $\bar{E}$  e  $\bar{N}$  e escrever  $\bar{\Phi}$  da mesma maneira que fizemos anteriormente.

Aqui tb é de interesse o valor médio  $\bar{m}_j$

Note que  $\bar{s}(i, N) \rightarrow \bar{s}(i_{\text{mij}}) = \frac{\sum_i m_i e^{-\beta(E_i - \mu)} / Z_{GC}}{\sum_i m_i} = \frac{\prod_i e^{-\beta(E_i - \mu)m_i}}{\prod_i Z_{GC}}$

Assim

$$\bar{m}_j = \sum_{i \in \text{mij}} m_i \frac{\prod_i e^{-\beta(E_i - \mu)m_i}}{\prod_i Z_{GC}}$$

↳ Note que não somo sobre os valores de  $m_i$  mas sim sobre  $i_{\text{mij}}$  e por isso usei  $\bar{s}(i_{\text{mij}})$  e não  $\bar{s}(m_i)$ . É equivalente já que p/ duas variáveis aleatórias  $X$  e  $Y$  temos:  $\bar{X} = \sum_{x,y} x \bar{s}(x,y) = \sum_x x \left[ \sum_y \bar{s}(x,y) \right] = \sum_x \bar{s}(x)$

$$\frac{\partial}{\partial E_j} \prod_i e^{-\beta(E_i - \mu)m_i} = -\beta m_i \prod_i e^{-\beta(E_i - \mu)m_i} \quad \bar{s}(x)$$

Logo

$$\bar{m}_j = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E_j} \ln Z_{GC}$$

↑ ocupações médias (no ensemble) do nível  $j$ . Isso vai depender de  $\beta$ ,  $\mu$  e da energia  $E_j$  do nível.

Note que é a ocupação do estado de um único partícula

Para obter uma expressão final para  $Z_{GC}$  temos que distinguir os dois tipos de estatístico:

Bosons:  $m_j = 0, 1, 2, \dots$

Fermions:  $m_j = 0, 1$

### Estatístico de Bosons

Para bosons temos que realizar a soma

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

Isso é uma progressão geométrica:  $1 + a + a^2 + a^3 + \dots$  cujo soma é  $\frac{1}{(1-a)^2}$ .

Para a série convergir preciso  $a = e^{-\beta(E_j - \mu)} < 1$  para todo  $j$

$$-\beta(E_j - \mu) < \ln 1 = 0 \\ E_j - \mu < 0$$

Considerando o menor valor de  $E_j$  como 0 tenho  $\mu < 0$

→ potencial químico  $\mu$  tem que ser sempre negativo.

Como veremos o caso limite de  $\mu \rightarrow 0^-$  irá levar os fenômenos de condensação de Bose-Einstein.

Portanto temos

$$Z_{GC} = \prod_j \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_j - \mu)}}$$

$$\ln Z_{GC} = - \sum_i \ln [1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}]$$

o que leva a

$$\bar{m}_j = \frac{1}{\beta} [\underline{1} - e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}]^{-1} \propto e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}$$

$$\bar{m}_j = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} - 1} \rightarrow \text{distribuições de Bose-Einstein}$$

Vemos que a condição  $e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)} < 1$  garante  $\bar{m}_j \geq 0$  para todo j.

### Estatísticos de Fermions

Nesse caso  $m_j = 0$  ou  $\underline{1}$  e temos

$$\sum_m e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)m} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}$$

Portanto

$$Z_{GC} = \prod_i [1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}]$$

i

$$\ln Z_{GC} = \sum_i \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}]$$

o que leva

$$\bar{m}_j = -\frac{1}{\beta} [\underline{1} + e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}]^{-1} (-\beta) e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}$$

$$\bar{m}_j = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1} \rightarrow \text{Distribuições de Fermi-Dirac}$$

$\mu$  Note que não há restrições se o valor de  $e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}$  é portanto pode ser positivo ou negativo.  
Note que como  $e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} > 0 \rightarrow 0 \leq \bar{m}_j \leq 1$

Assim vemos que a expressão para  $\bar{m}_j$  é diferente para bosons e fermions. Ou seja como eles se distinguem entre os possíveis microestados é diferente e nesse sentido dizemos que eles obedecem a estatísticas distintas.

As fórmulas acima podem ser escritas de maneira compacta

- $\ln Z_{GC}^{F,B} = \pm \sum_i \ln [\underline{1} \pm e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}]$

- $\bar{m}_j^{F,B} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} \pm 1}$

Note que p/  $\epsilon_j$  fixo um aumento de T aumenta  $\bar{m}_j$ .  
Excitações térmicas populam mais o nível ou o tornam mais acessível

com sinal + p/ fermions e - p/ bosons

Note que as reloções termodinâmicas continuam valendo, inclusive

$$\Phi(T, V, \mu) \rightarrow -\frac{1}{\beta} \ln Z_{\text{ac}} \text{ no limite } N \rightarrow \infty$$

Vemos então que usar o ensemble grande-canônico é mais fácil. No entanto os grande-zos que obtemos, como  $\bar{N}$ , ficam em funções de  $T, V + \mu$  e em alguns casos elas podem não ser as mais adequadas para o sistema físico em consideração. Pode ocorrer de estarmos mais interessados no comportamento em funções de  $N$  e não de  $\mu$ . Ou só temos controle sobre  $N$  e não sobre  $\mu$ .

Nesse caso usamos a reloção

$$\bar{N} = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} + 1} = N = \text{constante}$$

para obter  $N(N, T)$  e assim ter todos os grande-zos em termos de  $(T, N, V)$ . Mas inverter a eq.  $N(\mu)$  é em geral complicado.

Poderemos obter o comportamento de  $\mu$  em alguns casos limites

$$T \text{ fixo}, N \rightarrow 0 : e^{\beta \mu} \gg 1 \Rightarrow \mu \rightarrow -\infty$$

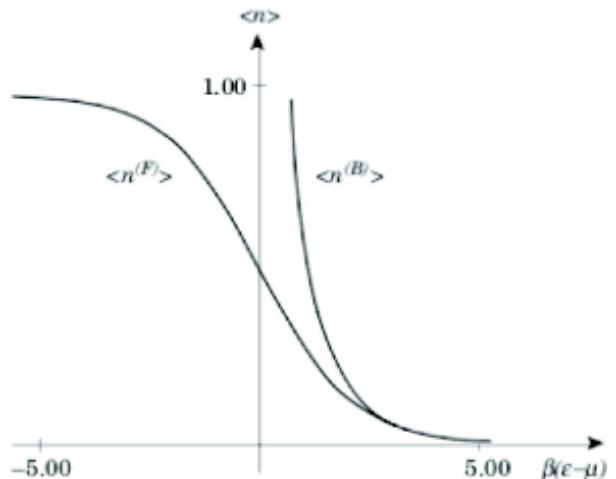
$$N \text{ fixo} \& T \rightarrow \infty (\beta \rightarrow 0) : e^{\beta E_i} e^{\beta \mu} \gg 1 \Rightarrow \mu \rightarrow -\infty$$

↳ Termos com  $E_i$  alta começam a se tornar irrelevantes:  $e^{\beta E_i}$  se torna pequeno por causa de  $\beta \rightarrow 0$ . Então  $e^{\beta \mu}$  tem que se tornar grande ( $\mu \rightarrow -\infty$ ) p/ manter  $N$  fixo. Fisicamente o aumento de  $T$ , torna estados de alta energia mais acessíveis e  $\mu$  tem que aumentar para evitar que a ocupação desses estados aumente

Vamos analisar um pouco as fórmulas  $\bar{m}_i^{F,B}$ . Ao lado temos um gráfico de  $\bar{m}_i^F$  em função de  $\beta(\epsilon - \mu)$

No caso de fermions temos que estudar dois casos  $\epsilon > \mu$  e  $\epsilon < \mu$ . Para baixas temp,  $T \ll 1$ , temos  $\beta \gg 1$

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \bar{m}_i^F \approx \begin{cases} 0 & \text{p/ } \epsilon_i > \mu \\ \pm 1 & \text{p/ } \epsilon_i < \mu \end{cases}$$



Ou seja q/  $T \ll 1$  temos um conjunto de níveis, só com  $\epsilon_i < \mu$ , ocupados (em média) e um conjunto desocupado.

Os fermions ocupam todos os níveis até  $\epsilon_i = \mu$ .

Note que  $\mu$  depende de  $N$  e de  $T$

Na figura ao lado podemos ver melhor isso. Temos  $\bar{m}_i^F$  em função de  $\epsilon$  para diversos valores de  $T$ . Para  $T=0$  vemos que a função se torna uma função degrau: há um mudanço brusco no valor de  $\bar{m}_i^F$  em  $\epsilon = \mu$ .

Assim chamamos  $\epsilon = \mu(T=0)$  de energia de Fermi

Note que conforme  $T$  aumenta níveis que não eram acessíveis a  $T=0$  se tornam acessíveis: fermions populam esses níveis

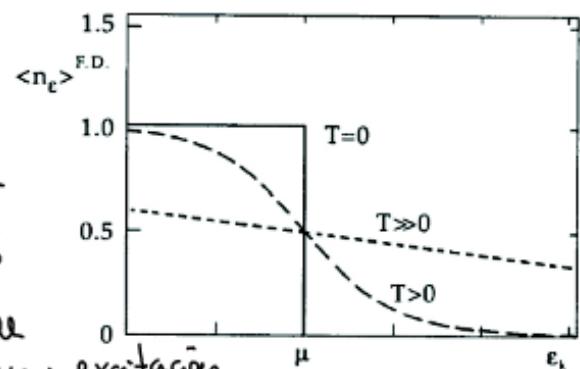
Para bosons o limite  $T \rightarrow 0$  é diferente. Nesse caso temos

$$e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \rightarrow 1 \text{ p/ } \forall i$$

Para  $\beta \rightarrow \infty$  a exponencial domina e logo

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \bar{m}_i^B \approx \begin{cases} 0 & \text{p/ quase todos } \epsilon_i \\ \gg 1 & \text{p/ os estados de baixa energia onde } e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \text{ não é tão grande} \end{cases}$$

$\rightarrow$  Os bosons tendem a se concentrar todos nos estados de baixa energia.



Outra cosa limite de interesse é o de altas temp onde esperamos recuperar o limite clássico sem distinguir entre fermions e boses. Vamos estudar-lo com maior cuidado.

## Límite Clássico

\* no sentido que que só mudamos um sinal

Como vimos anteriormente a expressão de  $\bar{n}_j$  para fermions e boses é bem similar\*. Porém logo no limite clássico não devemos mais ser capazes de distinguir entre boses e fermions.

Esse limite ocorre quando a exponencial domínia:

$$e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} \gg 1 \rightarrow \epsilon_j - \mu \gg k_B T$$

discutido  
acima

Em geral esse limite ocorre para altas temp. Isso parece em certo dício com  $\epsilon_j - \mu \gg k_B T$ . Mas note que se fixarmos  $N$  então  $\mu$  é função de  $T$  e acaba tendendo a  $-\infty$  mais rápidamente que  $T$ . A diferença entre boses e fermions tb é menor mas maior em altas com  $\epsilon_j \gg \mu$ .

Note que nesse limite temos

$\bar{n}_j \ll 1$  para qualquer estado  $j$ . Ou seja é muito pouco provável encontrar níveis com duplo ocupação e justamente isso que diferencia boses de fermions. Há muitos mais estados acessíveis do que partitivos.

Como queremos  $e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} \gg 1$  para qualquer  $j$ , devemos ter

$$e^{-\beta\mu} \gg 1 \rightarrow z = e^{\beta\mu} \ll 1$$

Vamos expandir as mesmas expressões para  $Z_{G0}$  e  $\bar{n}_i$  para  $z \ll 1$

No caso de  $Z_{G0}$ , como de costume, expandimos o ln

$$\ln Z_{G0}^{F,B} = \sum_i \ln [1 \pm e^{\beta(\epsilon_i - \mu)}]$$

usamos  $\ln(1 \pm x) \approx \pm x - x^2/2 + \dots$

$$\approx \pm \sum_i \left[ \pm e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} - \frac{e^{-2\beta(\epsilon_i - \mu)}}{2} + \dots \right]$$

$$\ln Z_{GC}^{FB} = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu)} = \frac{1}{2} \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu)} + \dots$$

No caso de  $\bar{m}_i$ :

$$\bar{m}_i^{FB} = [e^{\beta(E_i - \mu)} \pm 1]^{-1} = e^{\beta(E_i - \mu)} [1 \pm e^{-\beta(E_i - \mu)}]^{-1}$$

e usamos  $(1 \pm x)^{-1} \approx 1 \mp x + x^2$

$$\begin{aligned}\bar{m}_i^{FB} &\approx e^{\beta(E_i - \mu)} [1 \mp e^{-\beta(E_i - \mu)} + \dots] \\ &= e^{-\beta(E_i - \mu)} \mp e^{2\beta(E_i - \mu)} + \dots\end{aligned}$$

No limite clássico podemos considerar somente o primeiro termo:

$$\begin{aligned}\ln Z_{GC}^{\text{clássico}} &= \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu)} \\ \bar{m}_i^{\text{clássico}} &= e^{-\beta(E_i - \mu)}\end{aligned}$$

Vamos considerar agora o caso do gás ideal para compararmos com os resultados clássicos obtidos antes

No gás ideal quântica termos

$$E_{K,\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Assim

$$\ln Z_{GC}^{\text{cl}} = \sum_{K,\sigma} \exp \left[ -\beta \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right]$$

lo soma sobre os níveis (membrana) e spin

No limite  $N \rightarrow \infty$  podemos fazer a soma por uma integração

$$\ln Z_{GC}^{\text{cl}} = \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 K \exp \left[ -\beta \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right]$$

lo é a degenerescência dos estados de spin: quanto estados de spin ( $\sigma$ ) há p/ energia fixa.

Egual  
descri

$$\ln Z_{GC}^{\text{cl}} = \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} e^{\beta \mu} \left( \frac{2m\pi}{\beta \hbar^2} \right)^{3/2} \quad \gamma = h/2\pi$$

O grande potencial termodinâmico  $\Phi = -\beta \ln Z_{GC}$  fica

$$\Phi^{\text{cl}} = -\gamma V \left( \frac{2\pi m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{1/2} e^{\mu/k_B T}$$

Esse resultado é igual ao obtido no caso clássico, a menos do fator  $\gamma$  que não tem análogo clássico ( $m$  considera os spin no caso clássico).

No entanto no caso clássico haveríamos colocado um fator de norma algébrica do espaço de fase que chamarmos de  $\hbar = \epsilon p \delta x$ . Aqui esse fator aparece naturalmente e seu valor numérico que é o arbitrário é dado pelo mecanismo quântico: é a constante de Planck  $\hbar$ . Além disso nesse resultado já contém o fator de contagem " $\bar{N}$ " que no caso clássico foi introduzido arbitrariamente.

Esses resultados têm grande importância e podem ser vistos como uma fonte evidência da necessidade do MQ. É interessante notar que a necessidade do MQ aparece na análise de um sistema totalmente clássico. De fato existem algumas discussões sobre a origem do fator " $\bar{N}$ " e sua necessidade (veja "The Gibbs Paradox and the distinguishability of identical particles", AJP 79, 741 (2012))

Vamos voltar a nosso análise e tentar entender o limite clássico em termos do número de partículas. Para isso obtemos  $\bar{N}$

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \gamma \sqrt{\frac{1}{3}} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right]$$

$$\gamma \sqrt{\frac{1}{3}} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}$$

No limite  $N \rightarrow \infty$  devemos ter  $\bar{N} \rightarrow N$  e assim

$$\gamma \sqrt{\frac{1}{3}} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} = N$$

$$e^{P^H} = \frac{N}{\sqrt{\gamma}} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2}$$

E no limite clássico então

$$e^{P^H} \ll 1 \rightarrow \frac{N}{\sqrt{\gamma}} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \ll 1$$

Escrevendo  $a = (\gamma/N)^{1/3}$ , que representa a distância média entre as partículas, temos

$$a \gg \left( \frac{1}{\gamma} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$$

O lado direito do eq. tb é uma unidade de comprimento, e no mundo de é a relevante p/ o limite clássico.  
Podemos escrever

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

$\lambda_T$  é conhecida como o "comprimento de onda térmico de de Broglie". Ele aparece diversas vezes em nossos cálculos para o gás ideal e tem uma interpretação e justificativa simples. Considere partículas com energias típicas de  $\frac{3}{2} k_B T$  e portanto velocidades típicas de  $\sqrt{3k_B T/m}$ .

Por outro lado já vimos que em MQ o momento linear de um partícula é dado por  $p = \hbar k$  com  $k$  um número de onda. Assim podemos associar um comprimento de onda a partícula dado por

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = 2\pi \frac{\hbar}{p} = \frac{\hbar}{p}$$

Essa expressão foi proposta para partículas pelos primeiros vez por Louis de Broglie e por isso se chama de comprimento de onda de de Broglie. Note que para ondas a expressão sai totalmente de fato que  $E = hf$ ,  $v = \lambda f$  e  $p = E/v$  (radiações tb transporta momento)

Portanto para massas partículas de energia  $3/2 k_B T$  temos um comprimento de onda de de Broglie

$$\lambda = \frac{\hbar}{m v} = \frac{\hbar}{m} \sqrt{\frac{m}{3k_B T}}$$

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{3mk_B T}}$$

Vemos que  $\lambda$  é do mesmo orden de magnitude que  $\lambda_T$ . Assim no limite clássico temos

$$a \gg \lambda_T$$

Portanto temos dois modos (pelo menos) de entender o limite clássico de baixa concentração ou temp. suficientemente alta.

- $a \gg \lambda_T$ : partículas estão distantes e suficiente para não "notar" o efeito ondulatório
- $m \ll 1$ : há poucas partículas por mil e dificilmente ocorre dupla ocupação e que "revisor" o efeito quântico

Por último podemos obter a distribuição de Maxwell-Boltzmann nos como estamos no ensemble grande-canônico temos que eliminar a dependência em  $\mu$ .

Temos

$$\bar{n}_i^{\text{can}} = e^{-\beta(E_i - \mu)} = e^{\beta\mu} e^{-\beta E_i} = z_i e^{-\beta E_i}$$

Assim temos que obter  $e^{\beta\mu}$  em termos de  $N$  (que é o parâmetro fixo no canônico). Para isso usamos que

$$\bullet \ln Z_{\text{can}}^{\text{can}} = \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu)} = z \sum_i e^{-\beta E_i}$$

$$\bullet N = z \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{can}}^{\text{can}} \quad (\text{Identificamos } N \text{ com } \bar{N})$$

O que leva a

$$N = z \sum_i e^{-\beta E_i} \rightarrow z = N / \left( \sum_i e^{-\beta E_i} \right)$$

Logo

$$\bar{n}_i^{\text{can}} = N \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

Fico dendo que  $\bar{m}_i/N$  obedece a dist. de Maxwell-Boltzmann para gáses discretos. Elas tiveram sido discutidas no exemplo do gás de Boltzmann, quando postularemos serem justificadas a existência de níveis discretos de energia.

Também podemos estudar o caso do contínuo no limite  $N \rightarrow \infty$

$$\frac{\bar{m}_i}{N} \rightarrow p_0(v) dv = \frac{\sqrt{(2\pi m)^3} e^{-\beta mv^2/2}}{\sqrt{(2\pi m)^3} \int d^3k \exp(-\beta mv^2/2)}$$

o que leva a

$$p_0(v) = 4\pi \left( \frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

que é a dist. de veloc. obtida no caso descrito.

Assim terminaremos o estudo dos sistemas quânticos em geral. A seguir iremos estudar com mais detalhes o caso de fermions e modelos e depois o caso de bosons.

Como veremos continuaremos se concentrando no caso do gás ideal desprezando interações entre os partículas. Não obteríamos esperar que tal aproximação seja boa para descrever sistemas físicos reais, em especial líquidos e sólidos.

No entanto tal aproximação tem uma ampla aplicação na física estatística.

No caso de bosons a aproximação produz resultados bons em três casos importantes: fôtons, fônoneis e o gás de Bose-Einstein. Estes casos explicam a radiação de corpo negro e a condensação de Bose-Einstein. O comportamento de supercondutores e superfluidos, por outro lado, tem semelhanças com as propriedades do gás de Bose.

No caso de fermions é ainda mais surpreendente, já que em geral os partículas ( $e^-$ , por exemplo) apresentam forte interações mas veremos que metais, isolantes e condutores são bem descritas por um gás ideal de fermions. Estes de neutrinos são outra cosa. Note que os fermions livres que descrevem bem o sistema não são os partículas originais propriamente ditas "quase-partículas" obtidas por uma aproximação. Essa aproximação é a teoria de líquidos de Fermi-Landau.