Em MQ um sist. de N part. é descrito por

$$\psi_{\sigma_1 \ldots \sigma_N}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)$$

↳ quantum number: spin, energy, ang. mom, etc

But if the particles are indistinguíveis então trocar o estado de 2 part. não deve alterar em nada os resultados de exp. Estes ñ dependem de ψ mas de $|\psi|^2$

Temos $P_{ij}\, \psi_{\sigma_1 \ldots \sigma_N}(\vec{r}_1, \ldots \vec{r}_i, \ldots, \vec{r}_j, \ldots, \vec{r}_N)$
$= \psi_{\sigma_1 \ldots \sigma_N}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_j, \ldots, \vec{r}_i, \vec{r}_N)$

E devemos ter $|P\psi|^2 = |\psi|$
Logo $P^2 = 1 \Rightarrow P = \pm 1$

E temos 2 possibilidades

$P\psi = \psi \Rightarrow \psi$ é simétrico $\Rightarrow \psi^S$
$P\psi = -\psi \Rightarrow \psi$ é anti-simétrico $\Rightarrow \psi^A$

Sist. descritos por ψ^S são chamados de fermions
ψ^A " " " bósons

Em 2D pode ocorrer de $P\psi = e^{i\theta}\psi$ com $\theta \neq m\pi$ devido a topologia do espaço

P é uma permutação q. dos índices $(1, \ldots, N)$ nas coordenadas

Assim sist. de part. idênticos quant. devem ser descritos por ψ^S ou ψ^A. Ou seja um ψ qualquer $\in \mathcal{H}$ não é sempre um estado válido

Note que em geral $[H, P_{ij}] = 0$ p/ todo $i,j = 1,\dots,N$
Assim $|E\rangle$ deve ser seja simétrico ou anti-simétrico

A partir de um ψ qualquer sem simetria definida pode-se obter ψ^S e ψ^A por

$$\psi^S_{\sigma_1\dots\sigma_N}(\vec{r}_1,\dots,\vec{r}_N) = A\sum_P P\,\psi_{\sigma_1\dots\sigma_N}(\vec{r}_1\dots\vec{r}_N)$$

$$\psi^A_{\sigma_1\dots\sigma_N}(\vec{r}_1,\dots,\vec{r}_N) = B\sum_P (-1)^P\,P\,\psi_{\sigma_1\dots\sigma_N}(\vec{r}_1,\dots,\vec{r}_N)$$

$\sum_P \rightarrow$ soma sobre todas as possíveis permutações

$$(-1)^P = \begin{cases} +1 & \text{p/ } P \text{ par} \\ -1 & \text{p/ } P \text{ ímpar} \end{cases}$$

A e B são const. de normalização

Sist. não interagentes

$$H = \sum_{i=1}^{N} h_i$$

$$h_i|\phi_K\rangle = \varepsilon_K|\phi_K\rangle$$

para part. idênticas todos h_i são iguais

Temos que $|\psi_{K_1\dots K_N}\rangle = |\phi_{K_1}\rangle\otimes\dots|\phi_{K_N}\rangle$ é auto-estado de H

$|\phi_{K_i}\rangle$: estado da partícula i

Apesar das part. serem indist. temos que "ordenar" elas para termos uma descrição

Uma notação mais simples é

$|\psi_{k_1 \dots k_N}\rangle = |k_1 \dots k_N\rangle = |k_1\rangle \otimes \dots \otimes |k_N\rangle$

↓

produto direto dos estados de 1 partícula

↳ $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_N$ é a soma direta dos $\mathcal{H}$ de 1 part.

$|k_1 \dots k_N\rangle$ é uma base ortonormalizada em $\mathcal{H}_1 \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_N$

No entanto $|k_1 \dots k_N\rangle$ não tem simetria bem definida. Mas podemos definir

$$|k_1 \dots k_N\rangle^{SA} \propto \sum_P \delta_P \, P \, |k_1 \dots k_N\rangle$$

com $\delta_P = 1$ ou $(-1)^P$ para S e A

Como vimos $|k_1, \dots, k_N\rangle^S = 0$ se houver dois dos números quânticos $k_1 \dots k_N$ forem iguais

↳ exemplo $|k_a, k_b, k_b\rangle^S = 0$

↳ part. 2 e 3 tem o mesmo estado $|k_b\rangle$

Para $|k_1 \dots k_N\rangle^A$ pode-se ter n_a part. no estado k_a, n_b no estado k_b e assim por diante

Note que os índices i, j são para ident. partículas e portanto variam de 1 a N. Já os índices $a, b, \dots$ são para identificar os estados de 1 partículas

Para bósons se permutação ocorrer entre partículas no mesmo nível não temos um novo estado

$$P_{23} |k_a k_b k_b\rangle = |k_a k_b k_b\rangle$$

Assim há somente $\frac{N!}{n_a!\, n_b! \ldots}$ distintas permutações

Para férmions há $N!$ permutações distintas

Logo os fatores de normalização são

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ p/ férmions $\frac{1}{\sqrt{N!}\sqrt{n_a! \ldots n_z!}}$

Assim

$$|k_1 \ldots k_N\rangle^S = \frac{1}{\sqrt{N!\, n_a!\, n_b! \ldots}} \sum_p |k_1 \ldots k_N\rangle$$

$$|k_1 \ldots k_N\rangle^A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p |k_1 \ldots k_N\rangle$$

Pode-se mostrar que $|k_1 \ldots k_N\rangle^{SA}$ formam uma base ortonormal.

Na verdade temos o sub-espaço simétrico e anti-simétrico do nosso espaço de Hilbert. As funções que descrevem sist. de part. idênticas devem pertencer a um destes subespaços. Deve-mos assim "refazer" toda nossa MQ usando estes subespaços ao invés do espaço de Hilbert todo

Em especial temos

$$\mathbb{1}^{SA} = \frac{1}{N!} \sum_{k_1 \ldots k_N} |k_1 \ldots k_N\rangle^{SA}\, {}^{SA}\langle k_1 \ldots k_N|$$

↳ fator $N!$ se deve pq qnd somamos sobre todos os $k_1, \ldots k_N$ de modo indep. vamos contar microestados indist como dist. (aqueles onde só muda a ordem dos k's. $|k_a k_b\rangle^{SA} = |k_b k_a\rangle^{SA}$

Como exemplo e para discutir uma propriedade que usaremos muito vamos calcular

$$^{A}\langle k_1' \dots k_N' | k_1, \dots, k_N \rangle^{A} = \sum_{PP'} (-1)^{P'} (-1)^{P} \langle k_1' \dots k_N' | P' P | k_1 \dots k_N \rangle$$

Agora temos que usar que $\sum_{PP'} (-1)^{P'} (-1)^{P} P' P = N! \sum_{P} (-1)^{P} P$

Permutar duas vezes é igual a permutar uma vez mas temos $N!$ termos. A primeira permutação sobre uma seq. $\forall$ $(1 \dots N)$ irá produzir todas as possíveis possibilidades. Teremos

$$P_1 (1 \dots N) \; ; \; P_2 (1 \dots N) \; \dots \; P_{N!} (1 \dots N)$$

Agora aplicamos novamente todas as permutações possíveis $(\sum_P)$ sobre cada um dos $N!$ termos. E cada um dos $N!$ termos irá produzir todas as $N!$ possibilidades (a única coisa que muda a a sequencia inicial onde a permutação atua. Mas como somamos sobre todas as permutações iremos gerar todas as possíveis seq. indep. da seq. inicial)

Para duas partículas temos

$$\sum_{PP'} (-1)^{P} (-1)^{P'} P P' |12\rangle = \sum_{P} (-1)^{P} \left(|12\rangle - |21\rangle \right)$$

$$= |12\rangle - |21\rangle - |21\rangle + |12\rangle$$

$$= 2 \left(|12\rangle - |21\rangle \right)$$

$$= 2 \sum_{P} (-1)^{P} P |12\rangle$$

Isso justifica $\sum_{PP'} \frac{(-1)^{P} (-1)^{P'}}{N!} \langle k_1' \dots k_N' | P' P | k_1 \dots k_N \rangle$

$$= \sum_{P} (-1)^{P} \langle k_1' \dots k_N' | P | k_1 \dots k_N \rangle$$

Se consideramos $P'P$ atuando no ket

Vamos considerar agora o caso onde P' atua no bra e P no ket, pois será útil depois

$$\sum_{PP'} \langle 1'2' | P' P | 12 \rangle = \left(\langle 1'2' | + \langle 2'1' | \right) \left(|12\rangle + |21\rangle \right)$$

$$= \langle 1'2' | 12 \rangle + \langle 1'2' | 21 \rangle + \langle 2'1' | 12 \rangle + \langle 2'1' | 21 \rangle$$

A princípio os 4 termos parecem distintos. Mas note que

$$\langle 1'2' | 21 \rangle = \langle K_{1'} K_{2'} | K_2 K_1 \rangle = \langle K_{1'} | K_2 \rangle \langle K_{2'} | K_1 \rangle$$
$$= \langle K_{2'} | K_1 \rangle \langle K_{1'} | K_2 \rangle$$
$$= \langle K_{2'} K_{1'} | K_1 K_2 \rangle$$
$$= \langle 2'1' | 12 \rangle$$

Assim obtemos o mesmo resultado e temos

$$^{AS}\langle K_1' \dots K_N' | K_1 \dots K_N \rangle^{AS} = \sum_P (-1)^P \langle K_1' \dots K_N' | P | K_1 \dots K_N \rangle$$
$$= \sum_P (-1)^P \delta(K_1' - K_{P1}) \dots \delta(K_N' - K_{PN})$$

De fato a notação $|k_1, ..., k_N\rangle^{SA}$ é ruim pq sugere que neste estado a part. 1 tem estado k_1, a 2 tem estado k_2 e assim por diante. Mas devido a semetrização isso não é verdade (é correto para o estado $|k_1, ..., k_N)$

De novo $|k_a k_b\rangle^{SA} = |k_b k_a\rangle^{SA}$
$\forall$ dois estados $|k_1 ... k_N\rangle^{SA}$ e $|k_1' ... k_N'\rangle$ onde a diferença seja só a ordem dos ks são iguais

Um notação melhor é $|n_a ... n_M\rangle \equiv |k_1 ... k_N\rangle^{SA}$

Com n_a o # de part. no estado k_a (auto-estado de 1 particula)

Essa notação é a de número de ocupação. Nela ñ fica explicito se temos férmions ou bósons
Além dos estados, os operadores tb devem obedecer a simetria. Não faz sentido calcular valores esperados de observáveis que de algum modo identificam a particula ; prob. de achar 2 na posição $\vec{r}_1$. Temos a prob. de achar uma das N particulas em $\vec{r}_1$. Do mesmo modo obter o spin da particula i $\vec{S}_i$ não faz sentido.
Todos os observáveis devem obedecer $[P, O] = 0$
Podemos semetrizar ou anti-simetrizar os observáveis, Ou obter a representação deste observável nos sub-espaços simétricos ou anti-simétricos.
Para um observavel O, por exemplo, temos

$$^{A}\langle k_1', ..., k_N' | O | k_1, ..., k_N\rangle^{A} = \sum_{PP'} \frac{(-1)^P (-1)^{P'}}{\sqrt{N!}\sqrt{N!}} \langle k_1' ... k_N' | P' O P | k_1 ... k_N\rangle$$

Agora usamos que $\sum_{PP'} PP' = N! \sum_P P$

Temos que assumir que $O = O_1 \otimes \dots \otimes O_N$ com todos os O_i o mesmo operador mas atuando em distintas part.
Assim

$$\langle 1' 2' | O_1 \otimes O_2 | 2 1 \rangle = \langle 1' | O_1 | 2 \rangle \langle 2' | O_2 | 1 \rangle$$
$$= \langle 2' 1' | O_1 \otimes O_2 | 1 2 \rangle$$

Logo

$$^{A}\langle k_1' \dots k_N' | O | k_1 \dots k_N \rangle = \sum_P (-1)^P \langle k_1' \dots k_N' | O P | k_1 \dots k_N \rangle$$

O traço fica

$$Tr[O] = \frac{1}{N!} \sum_{k_1 \dots k_N} {}^{SA}\langle k_1 \dots k_N | O | k_1 \dots k_N \rangle^{N}$$

Is novamente devido a $\sum_{k_1} \dots \sum_{k_N}$ ter termos onde a unica diferença é a ordem dos ks

Note tb como atua o operador P

$$P|k_1 \ldots k_N\rangle = |k_{P1}, \ldots k_{PN}\rangle$$

$$P\,\psi_{k_1 \ldots k_N}(\vec{r}_1 \ldots \vec{r}_N) = \langle \vec{r}_1 \ldots \vec{r}_N | P | k_1 \ldots k_N\rangle$$

$$= \psi_{k_1 \ldots k_N}(P\vec{r}_1, \ldots, P\vec{r}_N)$$

$$= \psi_{Pk_1 \ldots Pk_N}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)$$

$\Rightarrow$ pode atuar tanto nas coordenadas como nos números quânticos

A simetria da função de onda tem consequencias importantes para o comportamento de um sist. de part. idênticos.

Como de costume vamos estudar o gás ideal

Iremos obter o operador densidade para depois ter as funções de partição

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad \text{com } K^2 = k_1^2 + \dots + k_N^2$$

Primeiro vamos obter $\rho = e^{-\beta H}$ na base de momento (simetrico ou anti)
Para simplificar vamos supor $m_a = 1$ ou 0 p/ facilitar a normalização

$${}^{SA}\langle k_1' \dots k_N' | e^{-\beta H} | k_1 \dots k_N \rangle^{SA} = \sum_{PP'} \frac{\delta_P \delta_{P'}}{N!} \langle k_1' \dots k_N' | P' e^{-\beta H} P | k_1 \dots k_N \rangle$$

usando $\sum_{PP'} PP' = N! \sum_{P} P$

$$= \sum_{P} \delta_P \langle k_1' \dots k_N' | e^{-\beta H} | k_{P1}, \dots, \vec{k}_{PN} \rangle$$

$$= e^{-\beta \hbar^2/2m (k_1^2 + \dots + k_N^2)} \sum_{P} \delta_P \, \delta(k_1' - k_{P1}) \dots \delta(k_N' - k_{PN})$$

A função de partição fica

$$Z_c = Tr[e^{-\beta H}] = \frac{1}{N!} \sum_{K_1 \dots K_N} {}^{SA}\langle K_1 \dots K_N | e^{-\beta H} | K_1 \dots K_N \rangle^{SA}$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{K_1 \dots K_N} \sum_{p} \delta_p \, e^{-\beta E} \, \delta(K_1 - K_{p1}) \dots \delta(K_N - K_{pN})$$

Antes de continuar este cálculo vamos obter ρ na representação de coordenados

$${}^{AS}\langle \vec{r}_1' \dots \vec{r}_N' | e^{-\beta H} | \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N \rangle^{AS} = \sum_p \delta_p \langle \vec{r}_1' \dots \vec{r}_N' | e^{-\beta H} | \vec{r}_{p1} \dots \vec{r}_{pN} \rangle$$

$$= \sum_p \delta_p \langle \vec{r}_1' | e^{-\beta \hbar^2 K_1^2/2m} | \vec{r}_{p1} \rangle \dots \langle \vec{r}_N' | e^{-\beta \hbar^2 K_N^2/2m} | \vec{r}_{pN} \rangle$$

Usando que

$$\langle \vec{r}' | e^{-\beta p^2/2m} | \vec{r} \rangle = \left(\frac{m}{2\pi \beta \hbar^2} \right)^{3/2} \underbrace{e^{-\frac{m}{2\beta\hbar^2} |\vec{r} - \vec{r}'|^2}}_{\text{gaussiana}}$$

Definindo $\lambda = \dfrac{h}{(2\pi m K_B T)^{1/2}} = \left(\dfrac{2\pi\beta\hbar^2}{m} \right)^{1/2}$

$$\langle \vec{r}' | e^{-\beta p^2/2m} | \vec{r} \rangle = \frac{1}{\lambda^3} e^{-\pi/\lambda^2 |\vec{r} - \vec{r}'|^2} \equiv f(\vec{r} - \vec{r}')$$

Temos

$${}^{SA}\langle \vec{r}_1' \dots \vec{r}_N' | e^{-\beta H} | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N \rangle = \sum_p \delta_p \, f(\vec{r}_1' - \vec{r}_{p1}) \dots f(\vec{r}_N' - \vec{r}_{pN})$$

A função de partição, $Tr[e^{-\beta H}]$, fica

$$Z_c = Tr[e^{-\beta H}] = \frac{1}{N!} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \, {}^{SA}\langle \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N | e^{-\beta H} | \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N \rangle^{SA}$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_p \delta_p \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \, f(\vec{r}_1 - \vec{r}_{p1}) \dots f(\vec{r}_N - \vec{r}_{pN})$$

Vamos analisar com mais cuidado o integrando

$$\sum_p \delta_p \; f(\vec{r}_1-\vec{r}_{p1}) \dots f(\vec{r}_N-\vec{r}_{pN})$$

Primeiro devemos notar que o maior termo nesta soma é quando $p_i = i$ ($p = \mathbb{1}$) já que $f(0) = \frac{1}{\lambda^3}$ e

$f(\vec{r})$ decai exp. com $|\vec{r}|$

O próximo termo é quando somente um par de partículas é trocado. Essem termo fica $f(\vec{r}_i-\vec{r}_j)\, f(\vec{r}_j-\vec{r}_i)$
Depois temos os termos onde 2 pares são trocados, 3 pares, etc...

Logo temos a

$$\sum_p f(\vec{r}_1-\vec{r}_{p1}) f(\vec{r}_N-\vec{r}_{pN}) = \frac{1}{\lambda^{3N}}\left[1 \pm \sum_{i<j} f_{ij} f_{ji} + \sum_{i<j<k} f_{ij} f_{jk} f_{ki} \pm \dots\right]$$

Com $f_{ij} = \lambda^3 f(\vec{r}_i-\vec{r}_j)$

Assim

$$Z_c = \frac{1}{N!}\frac{1}{\lambda^{3N}} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \left[1 \pm \sum_{i<j} f_{ij} f_{ji} + \sum_{i<j<k} f_{ij} f_{jk} f_{ki} + \dots\right]$$

$$= \frac{1}{N!\,\lambda^{3N}}\left[V^N \pm V^{N-2} \sum_{i<j} \int d\vec{r}_i\, d\vec{r}_j\, f_{ij}^2 + \dots\right]$$

$$= \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \left[1 \pm \frac{N(N-1)}{V^2} \int d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, f_{12}^2 + \dots\right]$$

$$\iint d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\; e^{-2\pi|\vec{r}_1-\vec{r}_2|/\lambda^2} = \int d\vec{r}\; e^{-2\pi\vec{r}^2/\lambda^2} \int d\vec{R}$$

$\vec{r} = \vec{r}_1-\vec{r}_2$

$$= \left(\frac{\pi\lambda^2}{2\pi}\right)^{3/2} V$$

$R = \vec{r}_1+\vec{r}_2/2$

$$= \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \left[1 \pm \frac{N(N-1)}{2^{3/2}} \frac{\lambda^3}{V} + \dots\right]$$

$\Rightarrow$ Para $N=2$

$$\sum_P f(\vec{r}_1 - \vec{r}_{P1}) f(\vec{r}_N - \vec{r}_{NP}) = f(0) f(0) \pm f(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) f(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$$

$$= \frac{1}{(\lambda^3)^2} \pm \frac{1}{(\lambda^3)^2} e^{-2\pi|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2/\lambda^2}$$

$$Z_c = \frac{1}{2!}\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{1}{(\lambda^3)^2}\left(1 \pm e^{-2\pi r_{12}^2/\lambda^2}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\frac{1}{(\lambda^3)^2}\left(V^2 \pm \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\, e^{-2\pi r_{12}^2/\lambda^2}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^2\left[1 \pm \frac{1}{V^2}\int dR \int dr\, e^{-2\pi r^2/\lambda^2}\right]$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^2\left[1 \pm \frac{1}{V}\left(\sqrt{\frac{\cancel{\pi}}{2\cancel{\pi}/\lambda^2}}\right)^3\right]$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^2\left[1 \pm \frac{1}{2^{3/2}}\frac{\lambda^3}{V}\right]$$

O primeiro termo é igual ao obtido classicamente $1/N! \, (V/\lambda^3)^N$ para o gas ideal.

Assim vemos que temos o limite clássico quando $V/\lambda^3 \ll 1$. Na verdade precisamos $\frac{V}{N}\frac{1}{\lambda^3} \gg 1$

$\rightarrow$ distância média entre part. $(V/N)^{1/3} \gg \lambda$

Note que o fator de Gibbs tb aparece automaticamente

→ Pode obter uma expansão em termos de λ^3/V para Z_c

Note tb que $\lambda = \dfrac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$ → temos o limi de clássico para T altas

Vamos analizar $\langle \vec{r}_1 \vec{r}_2 | e^{-\beta H} | \vec{r}_1 \vec{r}_2 \rangle$ → parte diagonal

$$= \frac{1}{2\lambda^6} \left[1 \pm e^{-2\pi r_{12}^2/\lambda^2} \right]$$

Utilizando Z_c temos

$$\langle \vec{r}_1 \vec{r}_2 | \rho | \vec{r}_1 \vec{r}_2 \rangle = \frac{1}{V^2} \left[1 \pm e^{-2\pi r_{12}^2/\lambda^2} \right]$$

O primeiro termo é a dist. de prob. clássica onde as part. estão dist. uniformemente

Agora para dist. $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \approx \lambda$ o segundo termo se torna importante e temos correções a dist. clássica

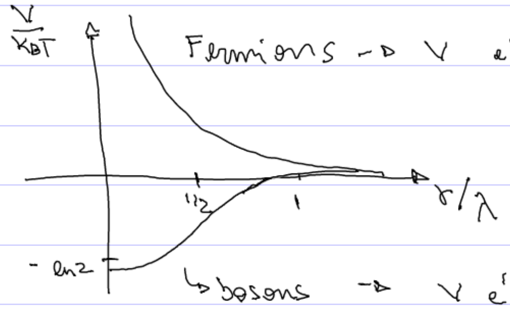
Para bósons a prob. de estarem perto aumenta
fermions " " " " " diminue

Isso pode ser interpretado como uma interação (potencial) adicional. Simetria da função de onda age como uma interação

Pode-se construir um pot. para part. clássicas que seja eq. aos efeitos da simetria. Este potencial deve obedecer

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \propto e^{-\beta V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} \equiv 1 \pm e^{-2\pi (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2/\lambda^2}$$

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -k_B T \ln\left[1 \pm e^{-2\pi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)/\lambda^2}\right]$$



→ V depende de T

→ não descreve as prob. de transição (elementos não diagonais)

Ensemble grande-canonico

Vamos obter $Tr[e^{-\beta H}]$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{k_1 \dots k_N} {}^{SA}\langle k_1 \dots k_N | e^{-\beta H} | k_1 \dots k_N \rangle^{SA}$$

Podemos obter a estatística de MB, FD e BE dependendo de qual tipo de vetores $|k_1 \dots k_N\rangle$ usamos

Usando a notação de número de ocupação

$$|n_1, \dots, n_M\rangle \equiv |k_1, \dots, k_N\rangle^{SA}$$

↳ ordem do menor nível até o maior

Temos que

$$\hat{H} |n_1, \dots, n_M\rangle = E |n_1 \dots n_M\rangle \quad \text{com } E = \sum_a n_a \varepsilon_a$$

e

$$\hat{N} |n_1 \dots, n_M\rangle = N |n_1, \dots, n_M\rangle \quad \text{com } N = \sum_a n_a$$

↳ pode ser interpretado como def. de $\hat{N}$

tb temos $\hat{n}_a |n_1, \dots n_M\rangle = n_a |n_1 \dots n_M\rangle$

Nesta nova notação

$$\langle n_1' \dots n_M' | n_1, \dots, n_M\rangle = \delta_{n_1', n_1} \dots \delta_{n_M', n_M}$$

$$\langle n_1' \dots n_M' | \rho | n_1 \dots n_M\rangle = \frac{1}{Z} e^{-\beta \sum_a n_a \varepsilon_a} \delta_{n_1' n_1} \dots \delta_{n_M' n_M}$$

com $Z = \sum' e^{-\beta \sum_a n_a \varepsilon_a}$

↳ soma sobre todos possíveis $|n_1, \dots n_M\rangle$ com $\sum_a n_a = N$

Os elementos diagonais de ρ dão a prob. de uma dada "configuração"

$$P(\{n_a\}) = \langle n_1, \dots, n_M | \hat{\rho} | n_1, \dots, n_M\rangle = \frac{1}{Z} e^{-\beta \sum_a n_a \varepsilon_a}$$

Note que tb pode-se usar esta notação ou linguagem para obter a est. de MB (part. dist.). Só devemos lembrar que para cada conf. $\{n_a\}$ há $N!/n_1! \dots n_M!$ diferentes microestados com a mesma energia. Assim adicionamos este fator e temos

$$Z^{MB} = \underbrace{\frac{1}{N!}}_{\text{fator de gibbs}} \sum_{\{n_1, \dots, n_M\}}' \underbrace{\frac{N!}{n_1! \dots n_M!}}_{\text{\# de dif. microestados (p/ part. dist) para um dado } \{n_1, \dots, n_M\}} e^{-\beta \sum_a n_a \varepsilon_a}$$

$$= \sum_{\{n_1, \dots, n_M\}}' \frac{1}{n_1! \dots n_M!} e^{-\beta \sum_a n_a \varepsilon_a}$$

Assim podemos escrever uma forma única para Z

$$Z_c = \sum_{\{n_a\}}' g\{n_a\} e^{-\beta \sum_a n_a \varepsilon_a}$$

Com $\quad g\{n_a\} = \begin{cases} N!/(n_1! \dots n_m!) & p/ \quad MB \\ 1 & p/ \quad BE \\ 1 \text{ ou } 0 & p/ \quad FD \end{cases}$

↳ se algum $n_k \neq 0$ ou 1

Para evitar a soma com vínculo → grande canônico

$$\langle n_1' \dots n_m' | \rho_{GC} | n_1 \dots n_m \rangle = \frac{1}{Z_{GC}} e^{-\beta \sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)} \delta_{n_1' n_1} \dots$$

$$Z_{GC} = \sum_N \sum_{\{n_a\}}' e^{-\beta \sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)}$$

$$\sum_n \sum_{\{n_a\}}' = \sum_{\{n_a\}}$$

sem vínculo

$$= \prod_a \left(\sum_{n_a} e^{-\beta n_a (\varepsilon_a - \mu)} \right)$$

↳ fatora no produto de níveis de 1 partícula ao invés do produto de part. do caso de MB

Também temos

$$P(\{n_a\}) = \frac{1}{Z_{GC}} e^{-\beta \sum_a n_a (\varepsilon_a - \mu)}$$

Para bosons

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n(\varepsilon - \mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}} \quad \rightarrow \text{é uma PG}$$

e logo

$$Z_{GC}^{BE} = \prod_a \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_a - \mu)}}$$

Para férmions

$$\sum_{n=0}^{1} e^{-\beta n(\varepsilon - \mu)} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}$$

$$Z_{GC}^{FD} = \prod_a \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_a-\mu)}\right)$$

Vale a pena lembrar que

$$Z^{MB}_{GC} = \sum_{\{n\}} \frac{1}{n_1!\dots n_M!} e^{-\beta\sum_a n_a(\varepsilon_a-\mu)} = \prod_a \sum_a \frac{e^{-\beta n_a(\varepsilon_a-\mu)}}{n!}$$

$$= \prod_a \sum_n \frac{\left[e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right]^n}{n!}$$

$$= \prod_a \exp\left[e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right]$$

Assim podemos escrever as três Z_{GC} em uma única forma

$$\ln Z_{GC} = \frac{1}{g}\sum_a \ln\left[1 + g\, e^{-\beta(\varepsilon_a-\mu)}\right]$$

$$g = \begin{cases} 1 & FD \\ 0 & MB \\ -1 & BE \end{cases}$$

$\rightarrow$ deve tomar $\lim_{g\to 0}$

$\downarrow$

$$\frac{1}{\cancel{g}}\sum_a \cancel{g}\, e^{-\beta(\varepsilon_a-\mu)} \rightarrow \ln Z_{GC}^{MB} = e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}$$

Disto pode-se obter

$$\Phi = -k_B T \ln Z = -pV$$

e $S = -\partial\Phi/\partial T$ $\quad p = \partial\Phi/\partial V$ $\quad N = -\partial\Phi/\partial\mu$

tb temos

$$\langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial\mu}\Big|_{T,V} = \sum_a \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+g}$$

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \Big|_{z,V} = \sum_a \frac{\varepsilon_a}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + g}$$

↳ cuidado em manter $z = e^{\beta\mu}$ const.

O valor esperado de um observável $\hat{O}$ qualquer

$$\langle O \rangle = Tr[\rho O] = \frac{Tr\left[e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\hat{O}\right]}{Tr\left[e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right]}$$

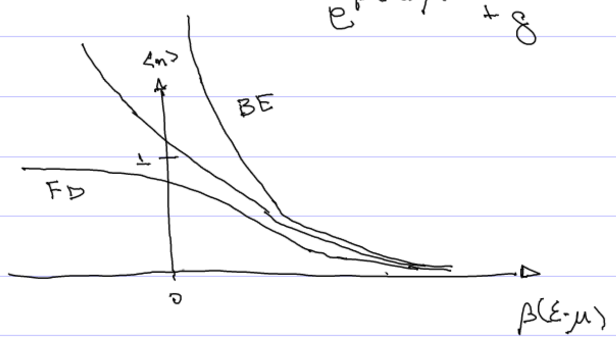
$$= \frac{1}{Z_{GC}} \sum_{\{n\}} g\{n_a\} \langle n_1, \dots, n_n | e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \hat{O} | n_1, \dots, n_n \rangle$$

$$= \frac{1}{Z_{GC}} \sum_{\{n_a\}} g\{n_a\} e^{-\beta \sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)} \langle n_1 \dots n_n | O | n_1, \dots, n_n \rangle$$

Usando isto pode-se verificar as expressões para $\langle H \rangle$ e $\langle N \rangle$

Um observável relevante é

$$\langle n_a \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_a-\mu)} + g} \quad \leftarrow \quad -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_a} \ln Z$$



→ para $\beta(\varepsilon-\mu) \gg 1$ → BE, FD e MB se tornam iguais

↳ limite clássico

Parece ocorrer p/ T baixas, mas note que $\mu(T)$

Bosons : para $\beta(\varepsilon_a - \mu) \to 0$ $\quad \langle n_a \rangle \to \infty$

ε_a perto de μ se torna muito ocupado. Veremos que $\mu < \varepsilon_a$ p/ ∀ a

↳ $\mu \to \varepsilon_0$ e $\langle n_a \rangle \to \infty$ é a cond. de Bose-Einstein

Fermions $\quad 0 \leq \langle n_a \rangle \leq 1$

para $|\beta(\varepsilon - \mu)| \to \infty \quad (T \to 0)$

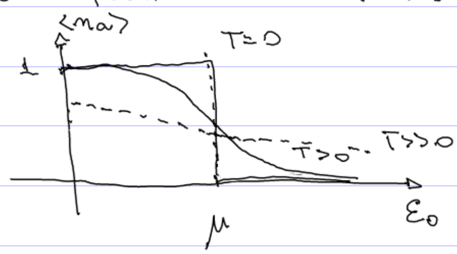
níveis $\varepsilon_a > \mu \Rightarrow \langle n_a \rangle \to 0$

$\varepsilon_a < \mu \Rightarrow \langle n_a \rangle \to 1$

para $\beta(\varepsilon - \mu) \to 0 \quad (T \to \infty)$

todos níveis com quase mesmo $\langle n_a \rangle$

Para fermions temos



$T=0 \Rightarrow$ vemos o princípio de exclusão de pauli claramente

$\Rightarrow \mu(T=0) \Rightarrow \varepsilon_F$

Note que diferença entre MB, FD e BE se torna pequena quando

$$e^{\beta(\varepsilon_a - \mu)} >> 1 \quad p/ \ \forall \ a$$

$$\Rightarrow \langle n_a \rangle << 1 \quad \Rightarrow \quad \wp(n_a > 1) \text{ é pequena}$$

para ter $e^{-\beta(\varepsilon_a - \mu)} >>$ p/ $\forall$ a faço

$$e^{-\beta\mu} >> 1$$

b) gás ideal $\bar{N} = e^{\beta\mu} V \left(\frac{2\pi m K_B T}{h^2}\right)^{3/2}$

$$N = e^{\beta\mu} V \left(\frac{1}{\lambda}\right)^3$$

$$e^{-\beta\mu} \gg 1$$

$$\to \frac{V}{N}\left(\frac{1}{\lambda}\right)^3 \gg 1$$

Limite clássico pode ser visto de 2 modos

eq.

$$v/\lambda^3 \gg 1$$

$$\langle n_a \rangle \ll 1$$

→ Flutuação em $\langle n_a \rangle$

Pode-se mostrar

$$\langle n_a^2 \rangle = \frac{1}{Z_{GC}}\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_a}\right)^2 Z_{GC}\Big|_{\beta,T} = \frac{1}{Z_{GC}}\frac{-1}{\beta^2}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_a}\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_a}$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_a}\left(-\frac{1}{\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_a}\right) + \frac{1}{\beta^2}\frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon}\right)^2$$

$$= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \langle n_a \rangle}{\partial \varepsilon_a} + \langle n_a \rangle^2$$

Logo $\langle n_a^2 \rangle - \langle n_a \rangle^2 = \left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_a}\right)^2 \ln Z$

$$= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_a}\langle n_a \rangle$$

$$= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_a}\left(\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_a-\mu)} + g}\right)$$

$$= -\frac{1}{\beta}\frac{-\beta e^{\beta(\varepsilon_a-\mu)}}{\left(e^{\beta(\varepsilon_a-\mu)} + g\right)^2}$$

Assim $\frac{\Delta n_a^2}{\langle n_a \rangle^2} = e^{\beta(\varepsilon_a-\mu)} = \frac{1}{\langle n_a \rangle} - g$

Flut. relativos é invers prop. a $\langle n_a \rangle$

Para MB : $g = 0$ → "flut. normais"
BE : $g = -1$ → flut. são maiores
FD : $g = 1$ → flut são menores e → 0
qd $\langle n_a \rangle \to 1$

$\mathcal{P}(n_a)$ → n_a part. no nível a

$$p(n_a) = \frac{g\{n_a\}\, e^{-\beta n_a (\varepsilon_a - \mu)}}{\sum_{n_a} g\{n_a\}\, e^{-\beta n_a(\varepsilon_a - \mu)}}$$

vem de que $\mathcal{P}(\{n_a\})$ é um produto $p(n_a)$

p/ MB

$$p(n_a) = \frac{1/n_a! \, \left(z e^{-\beta \varepsilon_a}\right)^{n_a}}{\exp\left(z\, e^{-\beta \varepsilon_a}\right)}$$

$s(1-r) = 1$

$s = 1/_{1-r}$

p/ BE

$S = 1 + r + r^2 = 1 + rS$

$$p(n_a) = \frac{\left(z\, e^{-\beta \varepsilon_a}\right)^{n_a}}{\sum_{n_a} e^{-\beta(\varepsilon_a - \mu) n_a}} = \frac{\left(z\, e^{-\beta \varepsilon_a}\right)^{n_a}}{\left(1 - z e^{-\beta \varepsilon_a}\right)^{-1}}$$

$$= \left(z\, e^{-\beta \varepsilon_a}\right)^{n_a} \left(1 - z e^{-\beta \varepsilon_a}\right)$$

p/ FD

$$p(n_a) \quad \frac{e^{-\beta n(\varepsilon - \mu)}}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}} = \begin{cases} \dfrac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}} & \text{p/ } n_a = 0 \\[2ex] \dfrac{1}{1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}} & \end{cases}$$

Em termos de $\langle n \rangle$ temos

$$p^{MB}(n_a) = \frac{(\langle n_a \rangle)^{n_a}}{n!} e^{-\langle n_a \rangle} \rightarrow \text{Poisson (part. são indep.)}$$

$$p^{BE}(n_a) = (z e^{-\beta \varepsilon})^n (1 - z e^{-\beta \varepsilon})$$

$$= \left(\frac{\langle n \rangle}{1 + \langle n \rangle} \right)^n \frac{1}{1 + \langle n \rangle}$$

$\hookrightarrow$ dist. geométrica (devido à correlação positiva)

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

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

$$- e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} (1 + \langle n \rangle) + \langle n \rangle = 0$$

$$e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} = \frac{\langle n \rangle}{1 + \langle n \rangle}$$

$$1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} = 1 - \frac{\langle n \rangle}{1 + \langle n \rangle} = \frac{1}{1 + \bar{n}}$$

$$p^{FD} = \begin{cases} \langle n \rangle & \text{p/ } n = 1 \\ 1 - \langle n \rangle & \text{p/ } n = 0 \end{cases}$$