Gases quânticos

Fermi - Dirac :

Duas partículas no mesmo estado:

$$\psi(Q_1, Q_2, \ldots Q_i, \ldots, Q_j, \ldots, Q_N) =$$

$$\psi(Q_1, Q_2, \ldots Q_j, \ldots, Q_i, \ldots, Q_N)$$

$\downarrow$

Porque são indistinguíveis

Mas... a função de ondas tem de ser antissimétrica

Exemplo

2 partículas: A e B

3 possíveis estados: 1, 2, 3

Caso clássico

1	2	3
AB	...	...
...	AB	...
...	...	AB
A	B	...
B	A	...
A	...	B
B	...	A
...	A	B
...	B	A

Bose-Einstein

1	2	3
AA	...	...
...	AA	...
...	...	AA
A	A	...
A	...	A
...	A	A

Fermi-Dirac

1	2	3
A	A	...
A	...	A
...	A	A

Formulação estatística:

Consideramos um gás de N partículas idénticas, que ocupa um volume V

Para uma partícula do gás, seja:

- r: índice que enumera os possíveis estados quânticos de essa partícula
- ϵ_r: energia de uma partícula que está no estado r
- n_r: número de partículas no estado r

Para todo o gás:

- R: índice que enumera os possíveis estados de todo o gás

Partículas que não interagem entre si:

$$E_R = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots = \sum_r n_r \varepsilon_r$$

↳ A soma extende-se sobre todos os possíveis estados nos quais pode estar uma partícula

$$\sum_r n_r = N$$

Função de partição: $Z = \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_R e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}$

↑ Soma sobre todos os possíveis estado R do gás (i.e. sistema de todas as partículas)

Número médio de partículas no estado s:

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_R n_s e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \cdots)}}{\sum_R e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \cdots)}} = \frac{1}{Z}\sum_R \left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_s}\right) e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 \cdots)}$$

$$= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_s}$$ → pode ser exprimido em função de Z.

$$\boxed{\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_s}}$$

Dispersão de n_s:

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \overline{(n_s - \bar{n}_s)^2} = \overline{n_s^2} - \bar{n}_s^2$$

$$\overline{n_s^2} = \frac{\sum_R n_s^2 e^{-\beta(\varepsilon_1 n_1 + \varepsilon_2 n_2 + \cdots)}}{\sum_R e^{-\beta(\varepsilon_1 n_1 + \varepsilon_2 n_2 + \cdots)}} =$$

$$= \frac{1}{Z}\sum_R \left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_s} n_s e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \cdots)}\right) =$$

$$= \frac{1}{Z}\sum_R \left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_s}\right)\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_s}\right) e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \cdots)} =$$

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

$$= \frac{1}{\beta^2}\left[\frac{\partial}{\partial\varepsilon_s}\left(\frac{1}{Z}\cdot\frac{\partial Z}{\partial\varepsilon_s}\right) + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial\varepsilon_s}\right)^2\right] = \frac{1}{\beta^2}\cdot\left[\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\varepsilon_s^2} + (\beta\bar{n}_s)^2\right]$$

→

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \overline{(n_s - \bar{n}_s)^2} = \overline{n_s^2} - \bar{n}_s^2 = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \varepsilon_s^2} + \cancel{\bar{n}_s^2} - \cancel{\bar{n}_s^2} =$$

$$\boxed{\overline{(\Delta n_s)^2} = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \varepsilon_s^2}} \qquad \boxed{\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \varepsilon_s}}$$

Maxwell-Boltzmann:

$n_r = 0, 1, 2, \ldots$ para cada estado r é dizer, cada estado pode ter qualquer número de partículas, sempre que

$$\sum_r n_r = N$$

Partículas distinguíveis $\Rightarrow$ as permutações de partículas contam como novos estados, mesmo que $\{n_1, n_2, \ldots\}$ sejam os mesmos

↳ Microestado: requere especificar em que estado está cada partícula!

Bose - Einstein

partículas indistinguíveis

$\{n_1, n_2, \dots\} \rightarrow$ Especificar estes valores é suficiente porque as permutações de partículas não fazem diferença

$\sum_r n_r = N$

Caso simples especial: N não é fixo

↳ Exemplo: gás de fotões

Os fotões podem ser absorvidos/emitidos constantemente

↳ $N \neq$ fixo

Fermi - Dirac:

$\{n_1, n_2, \dots\} \rightarrow$ suficiente para especificar o estado

↳ mas: em este caso, cada $n_r = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} \quad \forall r$

$\sum_r n_r = N$

Comportamento quando $T \to 0$:

Bose-Einstein: todas as partículas tendem ao estado fundamental $\Rightarrow n_1 \to N$

$E \to N\varepsilon_1$

Fermi-Dirac: uma partícula/estado $\Rightarrow$ vai a haver muitos estados com energias $\neq \varepsilon_1$ $\Rightarrow$ há um conjunto de estados de baixa energia preenchidos

Valor médio do nº de partículas num nível s:

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_R n_s e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \cdots)}}{\sum_R e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \cdots)}} = \frac{\sum_{n_1, n_2, \ldots} n_s e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \cdots)}}{\sum_{n_1, n_2, \ldots} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \cdots)}}$$

Os estados R do gás diferem no nº de partículas em cada estado de energia

Notação: $\sum^{(s)} \equiv$ soma que exclui o valor s

$$\bar{n}_s = \frac{\sum^{(s)}_{n_1, n_2, \ldots} n_s e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \cdots)} \cdot e^{-\beta n_s \varepsilon_s}}{\sum^{(s)}_{n_1, n_2, \ldots} e^{-\beta(\varepsilon_1 n_1 + \varepsilon_2 n_2 + \cdots)} e^{-\beta n_s \varepsilon_s}} =$$

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \varepsilon_s} \sum^{(s)}_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)}}{\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \varepsilon_s} \sum^{(s)}_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(\varepsilon_1 n_1 + \varepsilon_2 n_2 + \dots)}} =$$

a) Gás de fotões → Estatística de Bose - Einstein

Nº de fotões não é fixo, pode variar

↳ Absorvidos / emitidos com muita facilidade

$n_1, n_2, \dots$: vão de 0 a ∞ → não há restrições

Então:

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \varepsilon_s} \cancel{\sum^{(s)}_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)}}}{\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \varepsilon_s} \cancel{\sum^{(s)}_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(\varepsilon_1 n_1 + \varepsilon_2 n_2 + \dots)}}} =$$

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \varepsilon_s}}{\sum_s e^{-\beta n_s \varepsilon_s}}$$

$$\bar{n}_s = \frac{-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \sum_{n_s} e^{-\beta n_s \varepsilon_s}}{\sum_s e^{-\beta \varepsilon_s n_s}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \ln\left(\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \varepsilon_s}\right)$$

$$\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \varepsilon_s} = \sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta n_s \varepsilon_s} = 1 + e^{-\beta \varepsilon_s} + e^{-2\beta \varepsilon_s} + \dots =$$

N não é fixo!

$$= \frac{1}{1-e^{-\beta \varepsilon_s}}$$

Série geométrica infinita. Conhecida.

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \ln\left(\frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon_s}}\right) = -\frac{1}{\cancel{\beta}} \frac{1}{\frac{1}{\cancel{1-e^{-\beta\varepsilon_s}}}} \cdot \frac{-1}{\left(1-e^{-\beta\varepsilon_s}\right)^{\cancel{2}}} \left(-e^{-\beta\varepsilon_s}\cdot(\cancel{\beta})\right)$$

$$\boxed{\bar{n}_s = \frac{e^{-\beta\varepsilon_s}}{1-e^{-\beta\varepsilon_s}}} \longrightarrow \text{Distribuição de Planck}$$

b) Estatística de Fermi-Dirac (gás de electrões)

$N =$ fixo $\to$ cálculo mais complexo

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \varepsilon_s} \sum^{(s)}_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)}}{\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \varepsilon_s} \sum^{(s)}_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(\varepsilon_1 n_1 + \varepsilon_2 n_2 + \dots)}} =$$

$\to$ Soma em todos os possíveis valores tal que $\sum_r n_r = N$

$\sum^{(s)}$: notação: soma que exclui o valor s

Se temos uma partícula no estado s: $n_s = 1 \Rightarrow \sum_r^{(s)} n_r = N-1$

Se $n_s = 0 \Rightarrow Z_s(N) \equiv \sum^{(s)}_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)}$

$\uparrow$ Exclui s

$n_s = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$ $\to$ Não há outros possíveis valores (spin semi-inteiro)

$$\bar{n}_s = \frac{0 \cdot e^{-\beta\varepsilon_s \cdot 0} Z_s(N) + e^{-\beta\varepsilon_s \cdot 1} Z_s(N-1)}{Z_s(N) + e^{-\beta\varepsilon_s} Z_s(N-1)} \Rightarrow$$

$$\bar{n}_s = \frac{1}{\frac{Z_s(N)}{Z_s(N-1)} e^{\beta \varepsilon_s} + 1}$$

Dividimos acima
e abaixo por $Z_s(N-1)\, e^{-\beta \varepsilon_s}$

Para $\underbrace{\Delta N}_{1} \ll N \Rightarrow \ln Z_s(N-\Delta N) = \ln Z_s(N) - \left.\frac{\partial \ln Z_s}{\partial N}\right|_N \cdot \Delta N$

série de Taylor

$\alpha_s \equiv \frac{\partial \ln Z_s}{\partial N} \Rightarrow \ln Z_s(N-\Delta N) = \ln Z_s(N) - \alpha_s \Delta N$

$$Z_s(N-\Delta N) = Z_s(N)\, e^{-\alpha_s \Delta N}$$

$Z_s \to$ Soma sobre muitos possíveis estados $\Rightarrow \frac{\partial \ln Z_s}{\partial N}$ deve de ser insensível a qual é o estado s que estamos a excluir $\Rightarrow$ aproximamos $\alpha_s \simeq \alpha$ (constante $\forall s$)

$\alpha \simeq \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \longrightarrow$ Para todos os estados

$\Delta N = 1 \Rightarrow Z_s(N-1) = Z_s(N)\, e^{-\alpha} \Rightarrow \boxed{\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} + 1}}$

Distribuição de Fermi-Dirac

$\alpha \to$ Pode ser determinado através da condição de $\to$

normalização : $\sum_r \bar{n}_r = N$

$$\sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_r} + 1} = N$$ (Mas não vamos a calcular)

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} + 1}$$ → denominador → nunca pode ser

$< 1 \Rightarrow$ $\boxed{0 \leq \bar{n}_s \leq 1}$

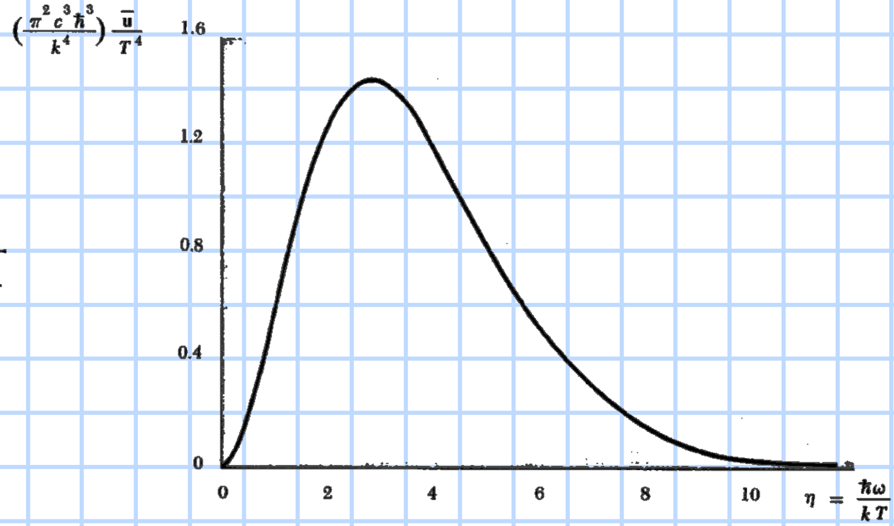
Reflecte o princípio de exclussão de Pauli

Radiação do corpo negro

$\bar{u}(\omega, T)d\omega$ = densidade de energia média (é dizer, energia média por unidade de volume) de fotões com frequência entre ω e $\omega + d\omega$

$$\eta \equiv \beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

$$\bar{u}(\omega; T)\, d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \frac{\eta^3\, d\eta}{e^\eta - 1}$$



Máximo em $\eta \simeq 3$

$\downarrow$

Escala $\Rightarrow$ para T_1 o máximo acontece quando

$$\frac{\hbar\omega_1}{kT_1} = \tilde{\eta} \simeq 3$$

Para T_2 $\quad \frac{\hbar\omega_2}{kT_2} = \frac{\hbar\omega_1}{kT_1}$ $\rightarrow$ lei de deslocamento de Wien

Energia média total em função da temperatura:

$$\bar{u}_0(T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \underbrace{\int_0^\infty \frac{\eta^3\, d\eta}{e^\eta - 1}}$$

$\hookrightarrow$ Será um valor constante

Então: $\boxed{\bar{u}_0(T) \propto T^4}$ $\rightarrow$ lei de Stefan-Boltzmann

$$\int_0^\infty \frac{\eta^3 d^3\eta}{e^\eta - 1} = \frac{\pi^4}{15} \Rightarrow \boxed{\bar{u}_0 = \frac{\pi^2}{15}\frac{(kT)^4}{(c\hbar)^3}}$$