Física estatística

Estatísticas quânticas dos vários "ensembles"

MEFT, IST

"There are lies, damned lies and statistics."

Mark Twain

Conjunto microcanónico

O conjunto microcanónico nas estatísticas quânticas

- Todos os sistemas do ensemble:
  - contêm um número fixo N de partículas;
  - ocupam um volume V fixo;
  - têm energia no intervalo E e $E + \Delta E$, com $\Delta E \ll E$.
- $\Gamma(N, V, E, \Delta E)$ é o número de estados verificando as condições anteriores.

  (para simplificar a notação, escrevemos apenas $\Gamma = \Gamma(E)$)
- Na representação da energia o hamiltoneano e a matriz densidade são diagonais,

$$\rho_{mn} = \delta_{mn} |b_n|^2$$

Conjunto microcanónico (cont.)

- Usamos o *princípio da equiprobabilidade a priori*,

$$|b_n|^2 = \begin{cases} \text{const.} & , \; E < E_n < E + \Delta E \\ 0 & , \; \text{caso contrário} \end{cases}$$

  - E_n são os valores próprios do hamiltoneano;
  - se escolhermos a constante igual a $1/\Gamma(E)$ temos satisfeita a condição de normalização

$$\mathrm{Tr}(\hat{\rho}) = \sum_n \rho_{nn} = 1$$

  - se escolhermos a constante igual a 1 temos

$$\mathrm{Tr}(\hat{\rho}) = \Gamma(E) \quad \text{e} \quad \hat{\rho} = \sum_{E<E_n<E+\Delta E} |\phi_n\rangle\langle\phi_n|$$

    A soma é feita *sobre estados* e não *sobre valores próprios da energia*.

Conjunto microcanónico (cont.)

- Para um sistema macroscópico o espectro $\{E_n\}$ é praticamente contínuo...
- ... para $\Delta E \ll E$, a densidade de estados $\omega(E)$ é dada por

$$\Gamma(E) = \omega(E)\Delta E$$

- A termodinâmica obtém-se de

$$S(E, V) = k \log \Gamma(E)$$

- $\Gamma(E)$ é o número total de estados acessíveis, calculado pela mecânica quântica já tendo em conta a indistinguibilidade das partículas $\Rightarrow$ não aparece o paradoxo de Gibbs!
- A partir daqui é tudo igual ao caso clássico $\ddot\smile$

A terceira lei da termodinâmica

Temos um novo resultado a partir da definição da entropia, que não se obtém classicamente!

Suponhamos que temos apenas um estado acessível, $\Gamma(E) = 1$.

- Claro que a construção do *ensemble* é irrelevante: todos os sistemas do *ensemble* estão no mesmo estado $\ddot\smile$
- A entropia do sistema... é zero!

No zero absoluto um sistema está no seu estado fundamental!

- Se G é a degenerescência do estado fundamental, então $S = k \log G$ quando $T = 0$.
- Se $G = 1$ (o estado fundamental é único), $S = 0$ quando $T = 0$!

A terceira lei da termodinâmica (cont.)

- Se o estado fundamental não é único, mas $G \lesssim N$, então $S \lesssim k \log N$ quando $T = 0$.
- A terceira lei da termodinâmica mantém-se válida, pois a entropia por partícula quando $T = 0$ é da ordem de $\log N/N$!

No entanto... para sistemas macroscópicos o espectro de energia é praticamente contínuo!

- O argumento acima só é válido para $kT \ll \Delta E$, onde ΔE é a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado.
- Para sistemas macroscópicos essa condição corresponde a $T \ll 1$ K (!)
- A história não termina aqui...

Conjunto canónico

- O sistema é especificado pelos parâmetros N, V e T (a energia E pode variar)
- No tratamento clássico não se utilizou de modo crucial a mecânica clássica!

⇒ Toda a dedução feita anteriormente se mantém, mudando a integração no espaço de fase para o somatório nos estados quânticos do sistema,

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \int dp\, dq \longrightarrow \sum_n$$

- A matriz densidade é

$$\rho_{mn} = \delta_{mn} \exp\left(-\beta E_n\right)$$

com $\beta = 1/kT$.

Conjunto canónico: função de partição

- À temperatura T a probabilidade de que um sistema, escolhido aleatoriamente entre os sistemas do ensemble, tenha energia E_n é proporcional ao *factor de Boltzmann*, $\exp(-\beta E_n)$.
- A função de partição é dada por

$$Q_N(V,T) = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}) = \sum_n \exp(-\beta E_n)$$

  Novamente é uma *soma sobre estados*, e não uma soma sobre valores próprios da energia!
- A ligação à termodinâmica faz-se como no caso clássico,

$$Q_N(V,T) = \exp[-\beta A(V,T)]$$

Conjunto canónico: valores médios

- O operador densidade é dado por

$$\hat{\rho} = \sum_n |\phi_n\rangle \exp(-\beta E_n)\langle\phi_n| = \exp\left(-\beta\hat{\mathcal{H}}\right)$$

$$\text{pois} \quad \exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}) = \sum_j \frac{(-\beta\hat{\mathcal{H}})^j}{j!} \quad \text{e} \quad \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = \mathbb{I}$$

- A função de partição pode escrever-se

$$Q_N(V, T) = \mathrm{Tr}\exp\left(-\beta\hat{\mathcal{H}}\right)$$

- O valor médio de um observável calcula-se de

$$\langle\mathcal{O}\rangle = \frac{\mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{O}}\hat{\rho})}{\mathrm{Tr}(\hat{\rho})} = \frac{\mathrm{Tr}\left(\hat{\mathcal{O}}\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}})\right)}{Q_N}$$

Conjunto grande canónico

- O operador $\hat{\rho}$ opera num espaço de Hilbert com um número indefinido de partículas (!)
- $\hat{\rho}$ deve comutar com o hamiltoneano e com um operador $\hat{N}$ cujos valores próprios são $0, 1, 2, \cdots$, representando o número de partículas do sistema.
- A função de partição, será

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T)$$

- Note-se que a partir daqui podemos calcular todas as propriedades termodinâmicas do sistema $\Rightarrow$ já nem precisamos de saber a forma da matriz densidade...

Conjunto grande canónico: matriz densidade

Não precisamos da matriz densidade, mas podemos generalizar facilmente a partir do caso anterior:

- no conjunto canónico clássico a densidade de probabilidade de ter um sistema com energia $\mathcal{H}$ é proporcional a $\exp\left[-\beta\mathcal{H}(p,q)\right]$...
- ... a probabilidade de obter o sistema no estado de energia E_n é proporcional a $\exp(-\beta E_n) \equiv \rho_{nn}$, donde $\hat{\rho} = \exp\left(-\beta\hat{\mathcal{H}}\right)$.
- No conjunto grande canónico clássico, a densidade de probabilidade de ter um sistema com energia $\mathcal{H}$ e N partículas é proporcional a $\exp\left[-\beta(\mathcal{H} - \mu N)\right]$...
- ... donde vamos ter $\hat{\rho} = \exp\left[-\beta\left(\hat{\mathcal{H}} - \mu\hat{N}\right)\right]$

Conjunto grande canónico: valores médios

- Os valores médios calculam-se a partir de

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \langle \mathcal{O} \rangle_N Q_N$$

onde $\langle \mathcal{O} \rangle_N$ é o valor médio do conjunto canónico com N partículas.

- Em termos dos operadores será

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

e

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{\Xi} \mathrm{Tr} \left\{ \hat{\mathcal{O}} \exp \left[-\beta \left(\hat{\mathcal{H}} - \mu \hat{N} \right) \right] \right\}$$