Física estatística

Gases ideais nas estatísticas quânticas: conjunto microcanónico

MEFT, IST

"Statistical thinking will one day be as necessary for efficient citizenship as the ability to read and write."

H. G. Wells

Sistemas de partículas idênticas

Sistema mais simples:

- N partículas *idênticas*, sem interacções.
- O hamiltoneano é simplesmente

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^{N} \hat{\mathcal{H}}_i = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m}$$

  $\hat{\vec{p}}_i$ é o operador momento da partícula i.
- O hamiltoneano é independente das coordenadas do espaço das configurações e de quaisquer outras coordenadas (spin,...).
- Sistema de N partículas idênticas: sistema de *Bose* ou sistema de *Fermi*.

Bosões e fermiões

- Sistema de Bose: as funções próprias de $\mathcal{H}$ são *simétricas* na troca de qualquer par de coordenadas.
- Sistema de Fermi: as funções próprias de $\mathcal{H}$ são *anti-simétricas* na troca de qualquer par de coordenadas.
- Bosões e fermiões: partículas que formam um sistema de Bose e de Fermi, respectivamente.
- As partículas de spin inteiro são bosões; as de spin semi-inteiro são fermiões.

Bosões *ou* fermiões $\smile$

- Seja $\hat{\mathcal{P}}$ um operador que troca as posições das partículas de uma função própria Ψ_n do hamiltoneano. i e j:

$$\hat{\mathcal{P}}\Psi_n(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots) = \Psi_n(\cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots)$$

- Temos

$$\hat{\mathcal{P}}^2\Psi_n = \Psi_n \quad ; \quad \hat{\mathcal{P}}\Psi_n = \pm\Psi_n$$

  O sinal positivo corresponde aos bosões, o negativo aos fermiões.

- Será que um podemos ter alguns Ψ_n simétricos e outros anti-simétricos???

- À partida sim, mas as funções de onda simétricas, $\Psi_n^{(+)}$, e anti-simétricas, $\Psi_n^{(-)}$, formam dois conjuntos de funções próprias disjuntos:

$$\langle\Psi_m^{(+)}|\hat{\mathcal{O}}|\Psi_n^{(-)}\rangle = 0$$

Sistemas de Bose, Fermi... e Boltzmann

Para além dos sistemas de Bose e Fermi, é ainda interessante considerar os *sistemas de Boltzmann*:

- Incluem *todas* as funções próprias do hamiltoneano;
- não existem na natureza $\ddot\smile$
- dão o limite clássico a altas temperaturas.
- Devemos usar a "contagem correcta de Boltzmann"

Gás ideal no tratamento quântico

N partículas livres, indistinguíveis, num volume V.

- Os "níveis de energia" das partículas de cada partícula são dados por
$$E_{\vec{p}} = \frac{p^2}{2m}$$
onde $p = |\vec{p}|$
- $\vec{p}$ é o valor próprio do momento de uma partícula.
- Impondo condições de fronteira periódicas $[\Psi(\cdots, \vec{r}_i, \cdots) = \Psi(\cdots, \vec{r}_i + \vec{n}L, \cdots)]$,
$$\vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}\vec{n}$$
onde $\vec{n}$ é um vector cujas componentes podem tomar os valores $0, \pm 1, \pm 2, \cdots$ e $L = V^{1/3}$

Gás ideal no tratamento quântico

N partículas livres, indistinguíveis, num volume V.

- Os valores de $\vec{p}$ estão numa rede de passo $2\pi\hbar/L = h/L$
- No limite $V \to \infty$ os valores de p formam um contínuo.
- Nesse caso um elemento de volume d^3p contém $(L/h)^3 d^3p = (V/h^3)d^3p$ pontos.

$\Rightarrow$ Podemos substituir

$$\sum_{\vec{p}} \to \frac{V}{h^3}\int d^3p \quad ; \quad h = 2\pi\hbar$$

Gás ideal no conjunto microcanónico

Consideramos um gás ideal com energia total E (com uma incerteza $\Delta E \ll E$).

- O estado do gás é definido pelo conjunto dos números de ocupação $\{n_p\}$, que dão o número de partículas n_p com momento $\vec{p}$.
- Temos as restrições

$$E = \sum_p E_p n_p \quad ; \quad N = \sum_p n_p$$

- Além disso,

$$n_p = \begin{cases} 0, 1, 2, 3, \cdots & \text{para bosões} \\ 0, 1 & \text{para fermiões} \end{cases}$$

- Para um gás de Boltzmann, $n_p = 1, 2, 3, \cdots$, mas cada conjunto $\{n_p\}$ corresponde a $N! / \prod_p n_p!$ estados.

Contagem de estados

Queremos agora obter o número de estados $\Gamma(E)$.

- No limite $V \to \infty$ os níveis de energia formam praticamente um contínuo.
- Dividimos o espectro de energia de uma partícula em *células* contendo $g_1, g_2 \cdots$ níveis.
- Os números g_i são grandes.
- A energia média da célula i é E_i.
- n_i é o número de ocupação da célula i (é uma soma dos $n_{\vec{p}}$ sobre os níveis da célula i).
- Definimos $W\{n_i\}$ como o número de estados (distintos) do sistema correspondendo aos números de ocupação $\{n_i\}$.

Contagem de estados

- Claro que:
$$\Gamma(E) = \sum_{\{n_i\}} W\{n_i\}$$
onde a soma envolve todos os conjuntos $\{n_i\}$ que verificam
$$E = \sum_i E_i n_i \quad ; \quad N = \sum_i n_i$$
- Para os gases de Fermi e de Bose basta-nos calcular w_i: o número de maneiras de distribuir n_i partículas *indistinguíveis* pela célula i (que tem g_i níveis *distinguíveis*).
- Nesses dois casos,
$$W\{n_i\} = \prod_j w_j$$

Gás de Bose

- De quantas formas podemos colocar n_i bolas indistinguíveis em g_i caixas distinguíveis, sendo que cada caixa pode receber $0, 1, 2, \cdots$ bolas?
- É o número de permutações que podemos fazer colocando as n_i bolas numa linha e mudando a posição das $(g_i - 1)$ divisões entre as caixas!

$$w_i = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}$$

- Ou seja,

$$W\{n_i\} = \prod_i w_i = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}$$

Gás de Fermi

- De quantas formas podemos colocar n_i bolas indistinguíveis em g_i caixas distinguíveis, sendo que cada caixa apenas pode receber 0 ou 1 bolas?
- É simplesmente número de maneiras de escolher n_i elementos de um conjunto de g_i elementos!

$$w_i = \begin{pmatrix} g_i \\ n_i \end{pmatrix} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

- Ou seja,

$$W\{n_i\} = \prod_i w_i = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

Gás de Boltzmann

- Começamos por distribuir as N partículas pelas várias células, de acordo com a distribuição $\{n_i\}$ (n_1 partículas na célula 1, n_2 na célula 2, etc.)
- Podemos concretizar essa distribuição de $\frac{N!}{\prod_i n_i!}$ formas diferentes.
- Mas cada célula i tem g_i níveis, pelo que podemos distribuir as n_i partículas de cada célula i de $(g_i)^{n_i}$ formas!
- O número de formas de obter a distribuição $\{n_i\}$ é então $\frac{N!}{\prod_i n_i!} \times \prod_i g_i^{n_i}$
- Esse número é dividido por $N!$, para assegurar a contagem correcta de Boltzmann, donde

$$W\{n_i\} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

As várias estatísticas

Cada uma das regras de contagem de estados corresponde a uma “estatística” ou a uma “distribuição” diferentes, dando origem às designações

- *estatística de Bose* ou de Bose-Einstein
- *estatística de Fermi* ou de Fermi-Dirac
- e *estatística de Boltzmann* ou de Maxwell-Boltzmann.

Nota: o resultado de $W\{n_i\}$ de MB pode obter-se a partir de FD e BE no limite $g_i \gg n_i$ (onde a diferença entre FD e BE deve ser pequena).

Entropia e ocupação média

A entropia pode em princípio calcular-se a partir de $S = k \log \Gamma(E)$, com $\Gamma(E) = \sum_{\{n_i\}} W\{n_i\}$.

Isso é normalmente uma "tarefa formidável"...

No entanto...

- Podemos aproximar $\Gamma(E) \simeq W\{\bar{n}_i\}$, onde $\{\bar{n}_i\}$ é o conjunto dos números de ocupação que maximiza $W\{\bar{n}_i\}$, sujeito às restrições na energia total e no número de partículas!

$\Rightarrow$ Será então

$$S \simeq k \log W\{\bar{n}_i\}$$

- Teremos que encontrar $\{\bar{n}_i\}$ e verificar que as flutuações em torno dos valores mais prováveis são pequenas.

As várias distribuições

Usando o método dos multiplicadores de Lagrange, como fizémos na teoria cinética, vem

$$\bar{n}_i = \begin{cases} \frac{g_i}{z^{-1}\exp(\beta E_i)\mp 1} & \text{Bose e Fermi} \\ g_i z \exp(-\beta E_i) & \text{Boltzmann} \end{cases}$$

As várias distribuições podem escrever-se de forma compacta,

$$\boxed{\bar{n}_i = \frac{g_i}{z^{-1}\exp\left(\beta E_i\right) + a}}$$

com $a = -1$ para Bose-Einstein, $a = 1$ para Fermi-Dirac e $a = 0$ para Maxwell-Boltzmann.

As várias distribuições (cont.)

$\Rightarrow$ Como $\bar{n}_i \propto g_i$, podemos interpretar a quantidade $\bar{n}_i/g_i$ como o número mais provável de partículas *num único* nível de energia E_p:

$$\bar{n}_p = \frac{1}{z^{-1}\exp\left(\beta E_p\right) + a}$$

$a = -1, +1, 0$ para BE, FD e MB, respectivamente.

- O resultado final é independente de g_i $\ddot\smile$
- Os parâmetros z e β são os dois multiplicadores de Lagrange.
  - $E = \sum_p E_p \bar{n}_p$ permite identificar $\beta = 1/kT$;
  - $N = \sum_p \bar{n}_p$ permite identificar $z = \exp(\beta\mu)$ (fugacidade).

Entropia

Usando os valores de $\bar{n}_i$ nas várias expressões de $W\{\bar{n}_i\}$, temos

$$S = k \log W\{\bar{n}_i\} = k \sum_i \left[\bar{n}_i \log \left(\frac{g_i}{\bar{n}_i} - a \right) - a g_i \log \left(1 - a \frac{\bar{n}_i}{g_i} \right) \right]$$

$a = -1, +1, 0$ para as estatísticas de Bose, de Fermi e de Maxwell, respectivamente.

Para Maxwell-Boltzmann é

$$S = k \log W\{\bar{n}_i\} = k \sum_i \left[\bar{n}_i \log \left(\frac{g_i}{\bar{n}_i} \right) \right] = -k \sum_i \left[\bar{n}_i \log \left(\frac{\bar{n}_i}{g_i} \right) \right]$$

Parentesis sobre a entropia

Seja f_p a probabilidade de realização de um estado quântico p.

- É possível definir a entropia de um *ensemble* como

$$S = -k \sum_p f_p \log f_p = -k \langle \log f \rangle$$

- É uma expressão relacionada com o teorema H, o qual inclui explicitamente o tempo.
- Comparar a expressão de S com $g_i = 1$ e
  - $a = 0$ com o termo de colisão de Boltzmann e o teorema H.
  - $a \neq 0$ (BE e FD) e $g_i = 1$ com o termo de colisão de Boltzmann (e respectivo teorema H) para as funções de Wigner (exercícios 1. dos exames de 11/6/2014 e de 1/6/2015).

Entropia (cont.)

A expressão para a entropia pode ainda escrever-se na forma

$$\frac{S}{k} = \sum_i g_i \left\{ \frac{\beta E_i - \log z}{z^{-1}\exp(\beta E_i) + a} + a \log\left[1 + az\exp(-\beta E_i)\right] \right\}$$

com $a = -1, +1, 0$ para BE, FD, e MB, respectivamente.

⇒ Para esta expressão ser válida, falta mostrar que as flutuações em torno de $\bar{n}_i$ são pequenas...

Isso será feito com o conjunto grande canónico.

- A partir de S todas as funções termodinâmicas podem ser calculadas...
- ... após se determinar z em função de N por via de $\sum_p \bar{n}_p = N$.

O gás de Boltzmann no conjunto microcanónico

Para o gás de Boltzmann, vem:

$$(\cdots) \quad z = \frac{N}{V}\lambda^3 \quad ; \quad \lambda = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{1/2}$$

λ é o *comprimento de onda térmico*

$$(\cdots) \quad E = \frac{3}{2}NkT$$

$$(\cdots) \quad \frac{S}{k} = \beta E - N \log z = \frac{3}{2}N - N \log\left[\frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2}\right]$$

$$(\cdots) \quad PV = NkT$$

Entropia do gás de Boltzmann

- A expressão para a entropia é equivalente à equação de Sackur-Tetrode.
- O termo (V/N) garante que não há "paradoxo de Gibbs".
- Note-se que a equação de Sackur-Tetrode não satisfaz a terceira lei da termodinâmica...
- Os gases de Bose e de Fermi podem estudar-se de modo semelhante, mas é mais conveniente fazê-lo com o conjunto grande canónico.