Lista 4 - Termofísica II - Descrição Quântica

26/04/21

1) a) Sabendo que

$$\phi = U - TS - \mu N$$

Escrevemos,

$$d\phi = \overset{\frown 0 - pdV}{dU} - (dTS + TdS) - (d\mu N + \mu dN)$$

O que leva a,

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \mu}\right)_{S,T,N,V} = -N \, ; \left(\frac{\partial \phi}{\partial V}\right)_{T,S,N,\mu} = -P \, ; \left(\frac{\partial \phi}{\partial \mu}\right)_{S,T,V} = -N$$

b) Em um sistema em contato com um reservatório de energia e partícula,

$$\phi + TS = \boxed{U - \mu N}$$

Como $U - \mu N$ é constante então se a entropia aumenta é necessário que a potencial grande canônico diminua.

c) Partindo de

$$U = TS - PV + \mu N$$

Como $U - TS = \Phi + \mu N$, substituindo na equação acima,

$$\Phi + \cancel{\mu N} = -PV + \cancel{\mu N}$$

$$\boxed{\Phi = -PV}$$

//

2) Partindo da definição $E_r = (\varepsilon_r - \mu N_r)$

$$\overline{N^2} = \frac{1}{\Phi} \sum_r N_r^2 e^{-\beta E_r}$$

$$= \frac{1}{\Phi} \sum_r \frac{-N_r}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} e^{-\beta E_r} \right)$$

$$= \frac{(-1)}{\Phi \beta} \sum_r N_r \left(\frac{\partial}{\partial \mu} e^{-\beta E_r} \right)$$

$$= \frac{-1}{\Phi \beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[\sum_r N_r e^{-\beta E_r} \right]$$

$\Phi \overline{N}$

$$= \frac{(-1)}{\phi \beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\phi \overline{N} \right)$$

$$= \frac{-1}{\phi \beta} \left[(\partial_\mu \phi) \overline{N} + \phi \, \partial_\mu \overline{N} \right]$$

$$\overline{N^2} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_r N_r^2 \, e^{-\beta E_r} \qquad E_r = \varepsilon_r - \mu N_r$$

$$= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_r \frac{N_r}{\beta} \left(\partial_\mu e^{-\beta E_r} \right)$$

$$\frac{1}{\mathcal{Z}} \sum \frac{1}{\beta^2} \partial_\mu^2 e^{-\beta E_r}$$

$$\overline{N^2} = \frac{(k_B T)^2}{\mathcal{Z}} \partial_\mu^2 e^{-\beta E_r} = \frac{(k_B T)^2}{\mathcal{Z}} \partial_\mu^2 \mathcal{Z}$$

A dispersão $\theta_N^2 = \overline{N^2} - \overline{N}^2$. Então, como,

$$\overline{N} = \frac{1}{\beta} \partial_\mu \ln \phi \; ; \; \overline{N^2} = \frac{-1}{\phi \beta} \left[(\partial_\mu \phi) \overline{N} + \phi \partial_\mu \overline{N} \right]$$

Assim,

$$\Theta_N^2 = \frac{1}{\phi\beta}\left[(\partial_\mu\phi)\bar{N} + \phi\partial_\mu\bar{N}\right] - \bar{N}^2$$

$$= \frac{\bar{N}}{\beta}\underbrace{\left(\partial_\mu \ln\phi\right)}_{\bar{N}} + \frac{\phi\partial_\mu\bar{N}}{\phi\beta} - \bar{N}^2$$

$$= \cancel{\bar{N}^2} + \frac{1}{\beta}\partial_\mu\bar{N} - \cancel{\bar{N}^2} = \frac{1}{\beta}\partial_\mu\bar{N}$$

Então,

$$\Theta_N = \sqrt{\frac{\partial_\mu\bar{N}}{\beta}}$$

3) A probabilidade de ocupação é definida por

$$P_\Theta(n) = \frac{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)n}}{Z}$$

Assim, para $\varepsilon = \mu - x$

$$P_\theta(n) = \frac{e^{-\beta n(\mu - x - \mu)}}{Z} = \frac{e^{+\beta n x}}{Z}$$

Para $\varepsilon = \mu + x$,

$$P_\theta(n) = \frac{e^{-\beta n(\mu + x - \mu)}}{Z} = \frac{e^{-\beta n x}}{Z}$$

A probabilidade de não ocupação para $\varepsilon = \mu - x$ é

$$P_{NO}(n, \mu - x) = 1 - \frac{e^{\beta x}}{1 + e^{\beta x}} = \frac{1}{1 + e^{\beta x}} \cdot \frac{e^{-\beta x}}{e^{-\beta x}} = \boxed{\frac{e^{-\beta x}}{e^{-\beta x} + 1}}$$

$$P_O(n, \mu + x) = \boxed{\frac{e^{-\beta x}}{1 + e^{-\beta x}}} \quad \square$$

Assim, observamos que a probabilidade de ocupação para $\varepsilon = \mu + x$ é igual à prob. de não ocupação para $\varepsilon = \mu - x$.

4) Do resultado obtido na questão 2

$$\sigma_N^2 = \frac{1}{\beta} \partial_\mu \bar{N}$$

O número médio de férmions $\bar{N}_f$ e de bósons $\bar{N}_b$ são dados, respectivamente por,

$$\bar{N}_F = \frac{1}{1+e^{\beta(\varepsilon-\mu)}} \quad ; \quad \bar{N}_b = \frac{1}{1-e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}$$

↳ Distribuição de Fermi-Dirac

Para férmions,

$$\sigma_{NF}^2 = \frac{1}{\beta} \partial_\mu N_F = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{1+e^{\beta(\varepsilon-\mu)}} \right)$$

$$= \frac{1}{\beta} \left[\frac{\beta e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{\left(1+e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\right)^2} \right] = \frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{\left(1+e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\right)^2}$$

$$= \frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{(\bar{N})^2}$$

Para os bósons,

$$\Theta^2_{N_b} = \frac{1}{\beta}\partial_\mu N_b = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\left(\frac{1}{1-e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}\right)$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{-1}{\left(1-e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\right)^2}\cdot \beta e^{\beta(\varepsilon-\mu)}$$

$$= \frac{-e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{\left(1-e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\right)^2} = \frac{-e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{\left(\overline{N_b}\right)^2}$$

5) O potencial químico sem spin é dado por,

$$\mu = \frac{1}{\beta}\ln\frac{N}{Z}$$

Para $Z = 1 + e^{-\beta\varepsilon_i}$, função partição canônica, o potencial químico será,

$$\mu = k_B T\left[\ln N - \ln\left(1+e^{-\beta\varepsilon}\right)\right]$$

O acréscimo do spin permite que para um estado n_r haja a possibilidade de obter a configuração de spin (↑) up ou (↓) down.

Isso acrescenta à função partição um "degenerescência", ou seja,

$$\varepsilon_\uparrow = \varepsilon_\downarrow$$

$$Z = \left(1 + e^{-\beta\varepsilon}\right)^2 = \underbrace{\left(1 + e^{-\beta\varepsilon_\uparrow}\right)}_{Z_\uparrow}\underbrace{\left(1 + e^{-\beta\varepsilon_\downarrow}\right)}_{Z_\downarrow}$$

Assim,

$$\mu = k_B T\left[\ln N - 2\ln\left(1 + e^{-\beta\varepsilon}\right)\right]$$

b)

$$Z = \frac{1}{(h)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(cp - n\mu)} \, d^3r \, d^3p$$

$$= \frac{V e^{n\beta\mu}}{(h)^3} \boxed{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta c p} \, d^3p} \rightarrow \text{Coordenadas esféricos } (p, \theta, \phi) \quad p: (-\infty, \infty) \quad \theta: 0, \pi \quad \phi: 0, 2\pi$$

$$= \frac{V e^{n\beta\mu}}{(h)^3} \cdot 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta c p} p^2 \, dp$$

$$= \frac{4\pi V e^{n\beta\mu}}{h^3} \boxed{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta c p} p^2 dp} \rightarrow I$$

Utilizando a resolução por partes
$uv - \int v du$

$$I = \frac{p^2 e^{-\beta c p}}{-\beta c}\Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{-1}{\beta c} e^{-\beta c p} 2p\, dp \qquad \begin{cases} u = p^2 \\ dv = e^{-\beta c p} dp \end{cases}$$

$$= \frac{-p^2}{\beta c} e^{-\beta c p}\Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{2p}{\beta c} e^{-\beta c p} dp \qquad \begin{cases} du = 2p\,dp \\ v = \frac{-1}{\beta c} e^{-\beta c p} \end{cases}$$

$\rightarrow 0$

$$= \int_0^{\infty} \frac{2p}{\beta c} e^{-\beta c p} dp \qquad \begin{cases} u = p \\ dv = e^{-\beta c p} dp \end{cases}$$

$$= \frac{2}{\beta c}\left[\frac{-p}{\beta c} e^{-\beta c p}\Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{-1}{\beta c} e^{-\beta c p} dp\right] \qquad \begin{cases} du = dp \\ v = \frac{-1}{\beta c} e^{-\beta c p} \end{cases}$$

$\rightarrow 0$

$$= \frac{2}{(\beta c)^2}\int_0^{\infty} e^{-\beta c p}\, dp = \frac{-2}{(\beta c)^3}\, e^{-\beta c p}\Big|_0^{\infty}$$

$$= \frac{2}{(\beta c)^3}$$

Assim, a função partição fica

$$\mathcal{Z} = \frac{4\pi V}{h^3} e^{-\beta n \mu} \cdot \frac{2}{(\beta c)^3} = \frac{8\pi V e^{-\beta n \mu}}{(hbc)^3}$$

Dessa forma é possível calcular a densidade de estado fazendo $\bar{N}/V$,

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z}$$

Dividindo a função partição para férmions e bóson. A função partição para férmions $\mathcal{Z}_f$ é dado por,

$$\mathcal{Z}_f = \frac{8\pi V}{(\hbar b c)^3}\left[1 + e^{\beta\mu}\right]$$

A função partição para bósons Z_b é dada por

$$Z_b = \frac{8\pi V}{(\hbar bc)^3} \boxed{\sum_{n}^{N} e^{n\beta\mu}}$$

Soma finita → Progressão Geométrica

$$= \frac{8\pi V}{(\hbar cb)^3}\left(\frac{1}{1-e^{\beta\mu}}\right)$$

Retornando à definição de $\bar{N}$

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln Z$$

Assim, o valor médio de estados ocupados para férmions $\bar{N}_f$ é

$$\bar{N}_f = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\left(\frac{8\pi V}{(\hbar bc)^3}\left[1+e^{\beta\mu}\right]\right)$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\left[\ln\frac{8\pi V}{(\hbar bc)^3} + \ln\left(1+e^{\beta\mu}\right)\right]$$

$$N_f = \frac{e^{\beta\mu}}{1+e^{\beta\mu}}$$

A densidade de estado $\frac{\overline{N_f}}{V} = \frac{e^{\beta\mu}}{1+e^{\beta\mu}} \frac{1}{V}$.

Para bósons,

$$\overline{N_b} = \frac{1}{\beta} \partial_\mu \ln \mathcal{Z}_b = \frac{1}{\beta} \partial_\mu \left[\ln \frac{8\pi V}{(\hbar c b)^3} - \ln(1 - e^{\mu\beta}) \right]$$

$$= \left(\frac{1}{1 - e^{\mu b}} \right) e^{\mu b}$$

Assim a densidade será

$$\frac{\overline{N_b}}{V} = \frac{e^{\mu b}}{1 - e^{\mu b}}$$