



GÁS IDEAL QUÂNTICO

Introdução a Física Estatística - FIS724

Vamos falar sobre o gás ideal quântico e sua descrição dentro da mecânica estatística

Partículas Idênticas

- Sistema quântico de duas partículas idênticas:
 - Indistinguibilidade: O sistema não pode mudar se trocarmos duas partículas;
 - A função de onda total do sistema deve ser simétrica ou antissimétrica.
- Partículas não interagentes:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2, \quad \mathcal{H}_j = \frac{1}{2m} \vec{p}_j^2 + V(\vec{r}_j) \rightarrow \mathcal{H}_1 \psi_{n_1}(\vec{r}_1) = \epsilon_{n_1} \psi_{n_1}(\vec{r}_1) \quad \mathcal{H}_2 \psi_{n_2}(\vec{r}_2) = \epsilon_{n_2} \psi_{n_2}(\vec{r}_2), \quad E = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2}$$

- A função de onda total é combinação linear do produto das autofunções.

Um sistema quântico de N partículas idênticas pode ser representado pela função de onda

$$\Psi = \Psi(q_1, \dots, q_N), \quad (1)$$

onde q_j designa todas as coordenadas da partícula j (posição e spin, por exemplo). No entanto, nem todas as funções de onda desse tipo, que satisfazem a equação de Schrodinger independente do tempo, são representações aceitáveis de um sistema quântico. Exige-se também a propriedade de simetria,

$$\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = \pm \Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N), \quad (2)$$

indicando que o estado quântico do sistema não se altera quando se trocam as coordenadas de duas partículas. As funções de onda simétricas estão associadas a partículas de spin inteiro (fótons, fônons, mágnons, átomos de He^4). Essas partículas são denominadas **bósons** e obedecem a chamada **estatística de Bose-Einstein**. As funções de onda anti-simétricas estão associadas a partículas de spin semi-inteiro (elétrons, prótons, neutrons, átomos de He^3). Essas partículas são denominadas **férmions** e obedecem a **estatística de Fermi-Dirac**.

Vamos, por exemplo, considerar um sistema de apenas duas partículas idênticas e independentes (ou seja, praticamente não-interagentes), dado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2, \quad (3)$$

onde

$$\mathcal{H}_j = \frac{1}{2m} \vec{p}_j^2 + V(\vec{r}_j), \quad (4)$$

para $j = 1$ ou $j = 2$. As autofunções do hamiltoniano \mathcal{H} , correspondentes a uma dada energia E , podem ser escritas na forma de um produto, $\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2)$, tal que

$$\mathcal{H}_1 \psi_{n_1}(\vec{r}_1) = \varepsilon_{n_1} \psi_{n_1}(\vec{r}_1) \quad (5)$$

e

$$\mathcal{H}_2 \psi_{n_2}(\vec{r}_2) = \varepsilon_{n_2} \psi_{n_2}(\vec{r}_2) \quad (6)$$

com

$$E = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2}. \quad (7)$$

Os estados quânticos aceitáveis do sistema, no entanto, são representados pelas combinações lineares simétrica e anti-simétrica desse produto,

$$\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) + \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1)] \quad (8)$$

e

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) - \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1)]. \quad (9)$$

Vamos chamar $\psi_n(\vec{r})$ de **orbital ou estado de partícula única**. Note que $\Psi_A = 0$ quando $n_1 = n_2$. Portanto, no caso de férmions não pode haver duas partículas no mesmo orbital (ou seja, com o mesmo conjunto de números quânticos), de acordo com o **princípio de exclusão de Pauli**. Todas as evidências experimentais apoiam essa grande classificação das partículas em bósons (funções de onda simétricas) ou férmions (funções anti-simétricas). Tem havido esforços para a consideração de estatísticas intermediárias, que permanecem, no entanto, como simples especulações matemáticas.

Orbitais de uma Partícula Livre (Unidimensional)

- Considerando uma partícula de massa m em uma região de comprimento L ,

$$\mathcal{H} \psi_n(x) = \varepsilon_n \psi_n(x), \quad \mathcal{H} = \frac{1}{2m} p^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \rightarrow \psi_n(x) = C e^{ikx} \quad \text{com} \quad \varepsilon_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

- Adotando condições de contorno periódicas e fazendo L grande, tem-se:

$$\psi_n(x) = \psi_n(x+L) \rightarrow k = \frac{2\pi}{L} n \quad \text{com} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

$$\sum_k f(k) \rightarrow \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{dk}{2\pi} f(k) = \frac{L}{2\pi} \int dk f(k)$$

Orbitais de uma Partícula Livre (Tridimensional)

- Generalização do problema para três dimensões:

$$\psi(\vec{r}) = C \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L_1} m_1 \vec{e}_x + \frac{2\pi}{L_2} m_2 \vec{e}_y + \frac{2\pi}{L_3} m_3 \vec{e}_z \quad \text{com} \quad \varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} f(\vec{k})$$

- Pode-se também incluir outros graus de liberdade nos orbitais, como por exemplo o de spin.

Férmions e Bósons

- Férmions: Spin semi-inteiro, função de onda antissimétrica:

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) - \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1) \right]$$

- Bósons: Spin inteiro, função de onda simétrica:

$$\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) + \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1) \right]$$

- Estatísticas de Fermi-Dirac e Bose-Einstein.

Formulação do Problema Estatístico

- Caracterização do estado quântico do gás ideal:

$$\left. \begin{array}{l} \{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\} \equiv \{n_j\} \\ \downarrow \\ \text{Número de partículas no orbital } j \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Para Férmions: } n_j = 0 \text{ ou } 1 \\ \text{Para Bósons: } n_j = 0, \dots, N \end{array}$$

- Energia de cada estado quântico e número total de partículas:

$$E\{n_j\} = \sum_j \varepsilon_j n_j$$

$$N = N\{n_j\} = \sum_j n_j$$

Gás Ideal Quântico no Ensemble Canônico

- Tratamento estatístico do gás ideal quântico: Interesse em saber quantas partículas estão em cada orbital;
- No ensemble canônico, calcula-se a soma sobre os números de ocupação com a restrição de que o número total de partículas deve ser fixo:

$$Z = Z(T, V, N) = \sum_{\{n_j\}} \exp \left[-\beta \sum_j \epsilon_j n_j \right]$$

Função de Partição

Gás Ideal Quântico no Ensemble Grande Canônico

- No ensemble grande canônico, o número de partículas não é mais fixo, e:

$$\begin{aligned} \Xi &= \Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta \mu N) Z(T, V, N) = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta \mu N) \sum_{\{n_j\}} \exp[-\beta \epsilon_1 n_1 - \beta \epsilon_2 n_2 - \dots] = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_j\}} \exp[-\beta(\epsilon_1 - \mu)n_1 - \beta(\epsilon_2 - \mu)n_2 - \dots] \\ &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp[-\beta(\epsilon_1 - \mu)n_1 - \beta(\epsilon_2 - \mu)n_2 - \dots] \\ &= \left\{ \sum_{n_1} \exp[-\beta(\epsilon_1 - \mu)n_1] \right\} \left\{ \sum_{n_2} \exp[-\beta(\epsilon_2 - \mu)n_2] \right\} \dots \\ &= \prod_j \left\{ \sum_n \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)n] \right\} \end{aligned}$$

Estatística de Bose-Einstein

- Para bósons, os valores que n pode assumir na soma presente na função de partição do grande ensemble canônico vão de 0 a ∞ . Logo, tem-se:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)n] = \left\{ 1 - \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] \right\}^{-1} \rightarrow \ln \Xi(T, V, \mu) = - \sum_j \ln \left\{ 1 - \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] \right\}$$

- Assim, o valor esperado do número médio de ocupação do j -ésimo orbital é:

$$\langle n_j \rangle = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \ln \Xi = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] - 1}$$

Estatística de Fermi-Dirac

- Já para férmions, os valores permitidos de n são apenas 0 e 1. Com isso,

$$\sum_{n=0,1} \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)n] = 1 + \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] \rightarrow \ln \Xi(T, V, \mu) = \sum_j \ln \left\{ 1 + \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] \right\}$$

- E o valor esperado do número médio de ocupação do j -ésimo orbital será:

$$\langle n_j \rangle = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \ln \Xi = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] + 1}$$

- E pode-se perceber que essa grandeza está sempre entre 0 e 1 para férmions, de acordo com o Princípio da Exclusão de Pauli.

Limite Clássico

- Para temperaturas baixas podemos observar alguns limites para o caso dos Férmions:

(β grande)

$$\langle n_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \ln \Xi = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] + 1}$$

$$\langle n_j \rangle \approx 1 \text{ para } \epsilon_j < \mu,$$

$$\langle n_j \rangle \approx 0 \text{ para } \epsilon_j > \mu$$

Limite Clássico

- Para temperaturas baixas podemos observar alguns limites para o caso dos Bósons:

(β grande)

$$\langle n_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \ln \Xi = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] - 1}$$

$\langle n_j \rangle \approx 0$ para a grande maioria dos orbitais, exceto para as energias mais baixas, quando $\langle n_j \rangle \gg 1$.

- Nesse limite não podemos distinguir entre bósons e férmions

esperamos obter $\langle n_j \rangle \ll 1$ para qualquer j

$$\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] \gg 1,$$

$$z = \exp(\beta\mu) \ll 1.$$

- Podemos expandir as eqs abaixo para z pequeno

As fórmulas no ensemble grande canônico para os dois tipos de partículas (férmions ou bósons) podem ser resumidas pelas seguintes equações:

$$\ln \Xi_{FD, BE} = \pm \sum_j \ln \left[1 \pm \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)] \right] \quad \langle n_j \rangle_{FD, BE} = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] \pm 1},$$

- Expandindo para z pequeno:

$$\ln \Xi_{FD, BE} = \sum_j \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)] \mp \frac{1}{2} \sum_j \exp[-2\beta(\epsilon_j - \mu)] + \dots$$

$$\langle n_j \rangle_{FD, BE} = \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)] \left\{ 1 \mp \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)] + \dots \right\}.$$

- Selecionando os termos dominantes teremos:

$$\ln \Xi_{cl} = \sum_j \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)], \quad \langle n_j \rangle_{cl} = \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)].$$

- Utilizando o espectro de energia já apresentado anteriormente é possível fazer as seguintes manipulações:

$$\epsilon_j \equiv \epsilon_{\vec{k}, \sigma} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \ln \Xi_{cl} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \exp \left[-\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right].$$

$$\ln \Xi_{cl} = \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} \exp \left[-\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right] =$$

$$\rightarrow \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \exp(\beta\mu) \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{3/2}, \quad \gamma = 2S + 1$$

- Podemos reescrever a equação anterior de outra forma e obter um importante resultado:

$$\ln \Xi_{cl} = \gamma V \lambda_{th}^{-3} \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{3/2},$$

$$\left\langle \sum_j n_j \right\rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_{cl} = \gamma V \lambda_{th}^{-3} \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{3/2} \rightarrow N,$$

$$\exp(\beta\mu) = \frac{N}{V} \frac{h^3}{\gamma (2\pi m k_B T)^{3/2}}.$$

$$\frac{N}{V} \frac{h^3}{\gamma (2\pi m k_B T)^{3/2}} \ll 1.$$

- Para entender o significado dessa desigualdade, observemos o seguinte:

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = a \quad \text{distância intermolecular típica}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad \text{"comprimento de onda térmico" de de Broglie.}$$

- Podemos considerar as seguintes expressões para uma energia e velocidade típicas

$$\frac{3}{2}k_B T \quad \text{energia típica}$$

$$v = \sqrt{3k_B T/m} \quad \text{velocidade típica}$$

Por meio dessas relações e da desigualdade obtida anteriormente, temos que:

$$v = \frac{3k_B T}{2h}, \quad \text{frequência de de Broglie,}$$

$$\lambda_T = \frac{v}{\nu} = \frac{2h}{\sqrt{3k_B T m}}, \quad \text{comprimento de onda térmico}$$

$$a = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \lambda_T = \frac{2h}{\sqrt{3k_B T m}},$$

Distribuição de Maxwell-Boltzmann

- Utilizando alguns dos resultados obtidos podemos chegar em outros resultados importantes.

$$\ln \Xi_{cl} = \sum_j \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)],$$

$$\langle n_j \rangle_{cl} = \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)].$$

$$\ln \Xi_d = z \sum_j \exp(-\beta \epsilon_j). \quad N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_d(\beta, z, V) = z \sum_j \exp(-\beta \epsilon_j).$$

$$\langle n_j \rangle_d = z \exp(-\beta \epsilon_j) = \frac{N \exp(-\beta \epsilon_j)}{\sum_j \exp(-\beta \epsilon_j)}, \quad \frac{\langle n_j \rangle_d}{N} = \frac{\exp(-\beta \epsilon_j)}{\sum_j \exp(-\beta \epsilon_j)},$$

$$\frac{\langle n_j \rangle_d}{N} \rightarrow p_0(v) dv = \frac{\frac{V}{(2\pi)^3} \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m}\right) d^3 \tilde{k}}{\frac{V}{(2\pi)^3} \int \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m}\right) d^3 \tilde{k}}.$$

Fazendo $p = mv = \hbar k$, podemos escrever

$$p_0(v) = 4\pi \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{-3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right),$$

Limite Clássico no Formalismo de Helmholtz

- Utilizando a expressão para a energia livre de Helmholtz podemos obter uma relação entre entropia e a temperatura, o volume e o número de partículas no sistema.

$F = \Phi + \mu N$, energia livre de Helmholtz.

$\Phi_d = -\gamma V \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)$, grande potencial termodinâmico

$$N = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T,V}.$$

$$F = -k_B T N \left\{ 1 + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T - \ln \left[\frac{1}{\gamma} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B} \right)^{3/2} \right] \right\}$$

- Finalmente podemos obter a entropia como função da temperatura, do volume e do número de partículas no sistema.

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} k_B N \ln T + Ns_0 ,$$

onde

$$s_0 = \frac{5}{2} k_B - k_B \ln \left[\frac{1}{\gamma} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B} \right)^{3/2} \right] .$$

Gás Diluído de Moléculas Diatômicas

- Desprezando as interações entre os graus de liberdade a função canônica de um gás diluído de moléculas diatômicas é:

$$Z = \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} Z_{\text{int}}^N ,$$

$$Z_{\text{int}} = \gamma_1 \gamma_2 g_e Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}} ,$$

$$\gamma_i = (2S_i + 1) ,$$

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2}{2I} J(J+1) \right]$$

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] = \left[2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right]^{-1} ,$$

- Por meio dessas expressões podemos definir expressões para a temperatura específica de rotação e vibração:

$$\Theta_r = \frac{\hbar^2}{2k_B I} \quad \Theta_v = \frac{\hbar \omega}{k_B} \quad \epsilon_{\text{vib}} = k_B \left(\frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_v/T)}{[\exp(\Theta_v/T) - 1]^2}$$

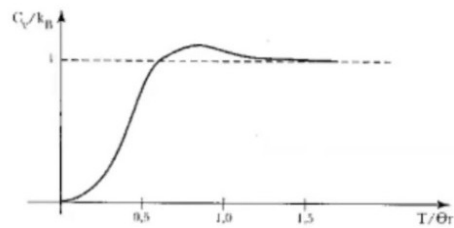
- Podemos analisar nos limites de altas e baixas temperaturas

Para baixas temperaturas ($T \ll \Theta_v$), o calor específico se anula exponencialmente.

Para altas temperaturas ($T \gg \Theta_v$), recuperamos o resultado clássico dado pelo teorema da equipartição, $\epsilon_{\text{vib}} = k_B$.

$$\sum_{n=0}^{\infty} \varphi_n(x) = \int_0^{\infty} \varphi(x) dx + \frac{1}{2} \varphi(0) - \frac{1}{12} \varphi'(0) + \frac{1}{720} \varphi'''(0) + \dots, \quad \text{expansão de Euler-MacLaurin}$$

$$Z_{rot} = \frac{T}{\Theta_r} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right) + \frac{1}{15} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right\}, \quad c_{rot} = k_B \left\{ 1 + \frac{1}{45} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right\}.$$



Dependência do calor específico rotacional com a temperatura.

Gás	$\Theta_r (K)$	$\Theta_v (K \times 10^3)$
H_2	85,4	6,10
N_2	2,86	3,34
O_2	2,07	2,23
CO	2,77	3,07
NO	2,42	2,69
HCl	15,2	4,14