Mecânica Estatística Quântica – 1

Alexandre Diehl

Departamento de Física - UFPel

Caracterização do problema

- sistema de N partículas idênticas, sem estrutura interna, num volume V
- as interações entre as N partículas são desprezíveis
- as coordenadas (posição e spin) são designadas pela variável Q_i
- o estado quântico de uma partícula é identificado por s_i
- o estado do gás como um todo é descrito pelo conjunto

$$\{s_1, s_2, \ldots, s_N\}$$

ou, em termos da função de onda do gás neste estado

$$\psi = \psi_{\{s_1, s_2, \ldots, s_N\}}\,(Q_1, Q_2, \ldots, Q_N)$$

- as funções de onda são soluções da equação de Schödinger independente do tempo

Propriedades da função de onda

- as funções de onda devem satisfazer o princípio de incerteza de Heisenberg, no que se refere a indistinguibilidade das partículas
- as funções de onda devem apresentar propriedades de simetria, em função do tipo de spin das partículas

$$\psi(\ldots, Q_i, \ldots, Q_j, \ldots) = \pm\psi(\ldots, Q_j, \ldots, Q_i, \ldots)$$

Obtenção dos estados acessíveis

Para obter os possíveis estados acessíveis de um gás, devemos contar o número de partículas em cada estado quântico, de acordo com as propriedades de simetria da função de onda e com a indistinguibilidade das partículas.

Estatística de Bose-Einstein (BE)

- as partículas têm spin inteiro

  exemplos: fótons, fônons, mágnons, átomos de He^4
- as funções de onda são simétricas

$$\psi(\ldots, Q_i, \ldots, Q_j, \ldots) = \psi(\ldots, Q_j, \ldots, Q_i, \ldots)$$

- as partículas são indistinguíveis
- não existe restrição no número de partículas em cada estado s
- as partículas que satisfazem a estatística de BE são chamadas de **bósons**

Estatística de Fermi-Dirac (FD)

- as partículas têm spin semi-inteiro

  exemplos : elétrons, prótons, nêutrons, átomos de He^3
- as funções de onda são anti-simétricas

$$\psi(\ldots, Q_i, \ldots, Q_j, \ldots) = -\psi(\ldots, Q_j, \ldots, Q_i, \ldots)$$

- as partículas são indistinguíveis
- existe restrição no número de partículas em cada estado: princípio de exclusão de Pauli

  "Não existe estado, para o gás como um todo, onde temos 2 ou mais partículas. Assim, cada estado s é populado com apenas 1 partícula."

- as partículas que satisfazem a estatística de FD são chamadas de **férmions**

Estatística de Maxwell-Boltzmann (MB)

- as partículas não têm propriedades de simetria
- as partículas são distinguíveis
- não existe restrição no número de partículas em cada estado
- a estatística de MB é um limite teórico apenas, já que não existe este tipo de partícula na natureza.
- no limite clássico (alta temperatura), as estatística de BE e FD devem convergir para a estatística de MB.

Formulação do problema estatístico

- gás de N partículas idênticas, num volume V, em equilíbrio a temperatura T
- um possível estado quântico do gás ideal fica inteiramente caracterizado pelo conjunto de números

$$\{n_1, n_2, \ldots, n_j, \ldots\} \equiv \{n_j\}$$

onde $n_j = 0$ ou $n_j = 1$ (férmions) ou $n_j = 0, 1, \ldots, N$ (bósons)

- como o gás é ideal,

$$E = \sum_j \varepsilon_j n_j \qquad N = \sum_j n_j$$ onde ε_j é a energia do estado j

- função de partição canônica

$$Z_N(T, V) = \sum_{\{n_j\}} e^{-\beta E(\{n_j\})} = {\sum_{\{n_j\}}}' \delta\left(\sum_j n_j - N\right) \exp\left[-\beta \sum_j \varepsilon_j n_j\right]$$

Reif: as somas sobre $\{n_j\}$ devem ser feitas com a restrição $\sum_j n_j = N$

Formulação do problema estatístico

- cálculo no ensemble grande-canônico: **grande função de partição**

$$
\begin{aligned}
\Xi(T, V, z) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V) \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} z^N {\sum_{\{n_j\}}}' \delta\left(\sum_j n_j - N\right) \exp\left[-\beta \sum_j \varepsilon_j n_j\right] \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} z^{n_1+n_2+\dots} {\sum_{\{n_j\}}}' \delta\left(\sum_j n_j - N\right) e^{-\beta(\varepsilon_1 n_1+\varepsilon_2 n_2+\dots)} \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} {\sum_{\{n_j\}}}' \delta\left(\sum_j n_j - N\right) \prod_j \left(z e^{-\beta\varepsilon_j}\right)^{n_j}
\end{aligned}
$$

Podemos eliminar a restrição nas somas, somando sobre todos os números de ocupação.

Formulação do problema estatístico

- cálculo no ensemble grande-canônico: **grande função de partição**

$$
\begin{aligned}
\Xi(T,V,z) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_j\}}{}' \delta\left(\sum_j n_j - N\right) \prod_j \left(ze^{-\beta\varepsilon_j}\right)^{n_j} \\
&= \sum_{\{n_j\}} \prod_j \left(ze^{-\beta\varepsilon_j}\right)^{n_j} = \sum_{n_1,n_2,\ldots} \left[\left(ze^{-\beta\varepsilon_1}\right)^{n_1} \left(ze^{-\beta\varepsilon_2}\right)^{n_2} \ldots\right] \\
&= \left[\sum_{n_1} \left(ze^{-\beta\varepsilon_1}\right)^{n_1}\right] \left[\sum_{n_2} \left(ze^{-\beta\varepsilon_2}\right)^{n_2}\right] \ldots
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Xi(T,V,\mu) &= \prod_j \left[\sum_n \left(ze^{-\beta\varepsilon_j}\right)^n\right] \\
&= \prod_j \left[\sum_n e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)\,n}\right]
\end{aligned}
$$

Formulação do problema estatístico

FD $\rightarrow n = 0, 1$ (exclusão de Pauli)

$$\Xi_{FD}(T, V, \mu) = \prod_j \left[\sum_n \left(ze^{-\beta\varepsilon_j} \right)^n \right] = \prod_j \left(1 + ze^{-\beta\varepsilon_j} \right) = \prod_j \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right)$$

BE $\rightarrow n = 0, 1, 2, \ldots$

$$\begin{aligned} \Xi_{BE}(T, V, \mu) &= \prod_j \left[\sum_n \left(ze^{-\beta\varepsilon_j} \right)^n \right] = \prod_j \left[\sum_{n=0}^{\infty} \left(ze^{-\beta\varepsilon_j} \right)^n \right] \\ &= \prod_j \left(\frac{1}{1 - ze^{-\beta\varepsilon_j}} \right) \qquad \text{onde usamos} \qquad S = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \\ &= \prod_j \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}} \right) \end{aligned}$$

Formulação do problema estatístico

$$\Xi_{FD}(T,V,\mu) = \prod_j \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}\right) \quad \to \quad \ln \Xi_{FD}(T,V,\mu) = \sum_j \ln\left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}\right)$$

-

$$\Xi_{BE}(T,V,\mu) = \prod_j \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}}\right) \quad \to \quad \ln \Xi_{BE}(T,V,\mu) = -\sum_j \ln\left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}\right)$$

Equação de estado

$$pV = k_B T \ln \Xi(T,V,\mu) \quad \to \quad \frac{pV}{k_B T} = \pm \sum_j \ln\left(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}\right) \begin{cases} (+) & FD \\ (-) & BE \end{cases}$$

Limite clássico (MB): $e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)} \ll 1$ pois $\beta\mu \to -\infty$

$$\ln(1 \pm x) \approx \pm x, \quad \text{pois} \quad x \ll 1 \quad \to \quad \frac{pV}{k_B T} = \sum_j e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)} = \sum_j z e^{-\beta\varepsilon_j} = \langle N \rangle$$

Formulação do problema estatístico

Números de ocupação médios

$$\langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} = z\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right)_{\beta,V} \quad \rightarrow \quad \ln \Xi = \pm \sum_j \ln\left(1 \pm z e^{-\beta\varepsilon_j}\right)$$

$$\langle N\rangle = \pm z \sum_j \frac{\pm e^{-\beta\varepsilon_j}}{1 \pm z e^{-\beta\varepsilon_j}} = \sum_j \left(\frac{z e^{-\beta\varepsilon_j}}{1 \pm z e^{-\beta\varepsilon_j}}\right) \quad \rightarrow \quad \langle N\rangle = \sum_j \left(\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j-\mu)} \pm 1}\right) \quad \begin{cases} (+) & FD \\ (-) & BE \end{cases}$$

Energias médias

$$\langle E\rangle = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{z,V} = \mp \sum_j \frac{\mp z\varepsilon_j e^{-\beta\varepsilon_j}}{1 \pm z e^{-\beta\varepsilon_j}} = \sum_j \frac{z\varepsilon_j e^{-\beta\varepsilon_j}}{1 \pm z e^{-\beta\varepsilon_j}} \rightarrow \langle E\rangle = \sum_j \frac{\varepsilon_j}{e^{\beta(\varepsilon_j-\mu)} \pm 1} \quad \begin{cases} (+) & FD \\ (-) & BE \end{cases}$$

Ocupação média do estado (ou orbital) j $\rightarrow$ $\langle N\rangle = \sum_j \langle n_j\rangle \qquad \langle E\rangle = \sum_j \varepsilon_j \langle n_j\rangle$

$$\langle n_j\rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j-\mu)} \pm 1} \quad \begin{cases} (+) & FD \\ (-) & BE \end{cases}$$

Gás ideal quântico

De maneira geral, podemos reunir as duas estatísticas escrevendo

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j-\mu)} \pm 1} \qquad \ln \Xi = \pm \sum_j \ln\left[1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}\right]$$

Para temperaturas baixas (β grande) :

- para férmions:

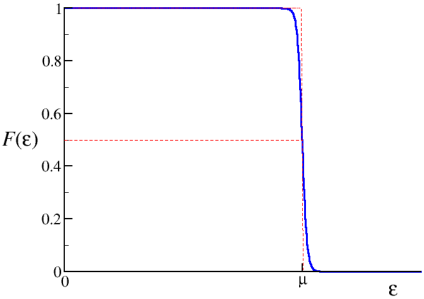
  $\langle n_j \rangle \approx 1$, para $\varepsilon_j < \mu$

  $\langle n_j \rangle \approx 0$, para $\varepsilon_j > \mu$

- para bósons: $\varepsilon_j - \mu > 0$

  $\langle n_j \rangle \approx 0$, para a maioria dos estados

  $\langle n_j \rangle \gg 1$, para as energias mais baixas



Gás ideal quântico

De maneira geral, podemos reunir as duas estatísticas escrevendo

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} \pm 1} \qquad \ln \Xi = \pm \sum_j \ln\left[1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}\right]$$

Para temperaturas baixas (β grande) :

- para férmions:

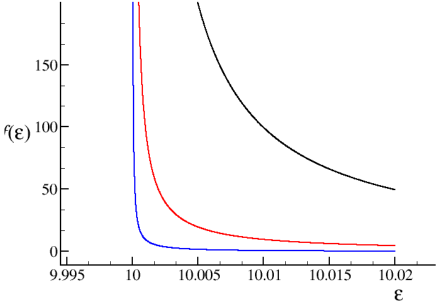
  $\langle n_j \rangle \approx 1$, para $\varepsilon_j < \mu$

  $\langle n_j \rangle \approx 0$, para $\varepsilon_j > \mu$

- para bósons: $\varepsilon_j - \mu > 0$

  $\langle n_j \rangle \approx 0$, para a maioria dos estados

  $\langle n_j \rangle \gg 1$, para as energias mais baixas

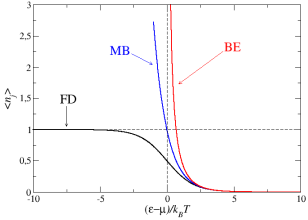


Estatística quântica no limite clássico

Condições de validade para o limite clássico:

- temperatura suficientemente alta: $\beta \to 0$
- concentração do gás suficientemente baixa: $N/V \to 0$
- a ocupação por estado é muito baixa: $\langle n_j \rangle \ll 1$

$$e^{\beta(\varepsilon_j-\mu)} \gg 1 \qquad \langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j-\mu)} \pm 1} \qquad \to \qquad \langle n_j \rangle = e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}$$



BE: $\langle n_i \rangle \to \infty$ quando $\varepsilon \to \mu$

$\mu < 0$ para bósons livres

FD:

$$\langle n_i \rangle \to \begin{cases} 1 & \text{para } \varepsilon \ll \mu \\ 0 & \text{para } \varepsilon > \mu \end{cases}$$

Estatística quântica no limite clássico

Gás de partículas livres,

$$\varepsilon_j \equiv \varepsilon_{\vec{k},\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu_B H \sigma$$

μ_B é o magneton de Bohr, $\sigma = \pm 1$ e H é o campo externo

No caso sem spin, $\varepsilon_j \equiv \varepsilon_{\vec{k}} = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$$\ln \Xi = \sum_j e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \quad \rightarrow \quad \ln \Xi = \sum_{\vec{k}} e^{-\beta\left(\hbar^2 k^2/2m - \mu\right)} = e^{\beta\mu} \sum_{\vec{k}} e^{-\beta\hbar^2 k^2/2m}$$

Como calcular $\displaystyle\sum_{\vec{k}}$?

Lembrando um pouco de mecânica quântica....

Estados quânticos de uma partícula livre

- partícula não-relativística de massa m, sem spin
- vetor de posição $\vec{r}$ e momento $\vec{p}$
- confinada num volume V, sem força aplicada sobre ela

O estado (orbital) s de partícula única é obtido da equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi$$

cuja solução de ondas planas é dada por

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\, e^{-i\omega t} \quad \rightarrow \quad \mathcal{H}\psi = \varepsilon\psi \quad \rightarrow \quad \psi(\vec{r}) = A\, e^{i\vec{k}.\vec{r}}$$

$$\nabla^2\psi + \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\psi = 0 \quad \rightarrow \quad -(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) + \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} = 0$$

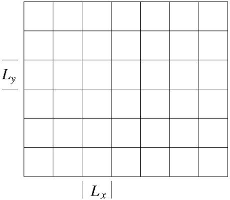
energia do orbital s $\quad \rightarrow \quad \varepsilon = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$

Estados quânticos de uma partícula livre

Quantização de energia:

- utilizando soluções de ondas planas, num recipiente com condições de contorno periódicas
- utilizando soluções de ondas estacionárias, num recipiente fechado de volume V, sem o uso de condições de contorno periódicas

Quantização de ondas planas:



O volume $V = L_x L_y L_z$ é grande, tal que não existe reflexão, e a onda se propaga indefinidamente usando condições de contorno periódicas:

$$
\begin{aligned}
\psi(x + L_x, y, z) &= \psi(x, y, z) \\
\psi(x, y + L_y, z) &= \psi(x, y, z) \\
\psi(x, y, z + L_z) &= \psi(x, y, z)
\end{aligned}
$$

$$\psi(x + L_x, y, z) = e^{ik_x L_x}\,\psi(x, y, z) \quad \rightarrow \quad k_x L_x = 2\pi n_x \qquad (n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$$

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x \qquad k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y \qquad k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z \quad \rightarrow \quad \varepsilon = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right)$$

Estados quânticos de uma partícula livre

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x \quad \rightarrow \quad \Delta k_x = \left(\frac{2\pi}{L_x}\right) \Delta n_x$$

Quando $V \rightarrow \infty$, ou seja, $L_x \rightarrow \infty$, os valores de k_x, k_y e k_z estão densamente espaçados:

$$L_x \rightarrow \infty \qquad \Delta k_x \rightarrow dk_x$$

Assim, para dados k_y e k_z, o número Δn_x de valores inteiros n_x para os quais k_x está compreendido no intervalo k_x e $k_x + dk_x$ é dado por

$$\Delta n_x = \frac{L_x}{2\pi} dk_x$$

Assim,

$$\sum_{k_x=-\infty}^{+\infty} f(k_x) \quad \rightarrow \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f(k_x) \left(\frac{L_x}{2\pi} dk_x\right) \qquad \sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k\, f(\vec{k})$$

$$\ln \Xi = \frac{V}{(2\pi)^3} e^{\beta\mu} \int d^3k\, e^{-\beta\hbar^2 k^2/2m} = \frac{V}{(2\pi)^3} e^{\beta\mu} \left(\frac{2\pi m}{\beta\hbar^2}\right)^{3/2}$$

Estatística quântica no limite clássico

Grande potencial termodinâmico

$$\Phi = -\frac{1}{\beta}\ln \Xi = -\frac{V}{(2\pi)^3}\, e^{\beta\mu} \left(\frac{2\pi m}{\beta\hbar^2}\right)^{3/2} = -V\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} (k_B T)^{5/2}\, e^{\beta\mu}$$

Potencial de Helmholtz $\quad F = \Phi + \mu N \qquad N = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{T,V}$

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -V\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}(k_B T)^{5/2}\, e^{\beta\mu}\frac{1}{k_B T} = \frac{\Phi}{k_B T} \quad \rightarrow \quad \Phi = -N k_B T$$

Para obter o **potencial químico**, $\quad N = V\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}(k_B T)^{5/2}\, e^{\beta\mu}\frac{1}{k_B T}$

$$\ln N = \ln V + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right) + \frac{5}{2}\ln(k_B T) + \frac{\mu}{k_B T} - \ln(k_B T)$$

$$\beta\mu = \ln\left(\frac{N}{V}\right) - \frac{3}{2}\ln(k_B T) - \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right) \quad \rightarrow \quad \beta\mu = \ln\left(\frac{N}{V}\lambda^3\right) \qquad \lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{1/2}$$

Estatística quântica no limite clássico

Potencial de Helmholtz,

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

Entropia do sistema (equação de Sackur-Tetrode)

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk_B\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln T + s_0\right]$$

$$s_0 = \frac{5}{2} - \frac{3}{2}\ln\left(\frac{h^2}{2\pi mk_B}\right)$$

- o fator h surge naturalmente
- o fator de contagem de Boltzmann $N!$ é incluído
- a entropia é extensiva : não existe o paradoxo de Gibbs na formulação quântica

Estatística quântica no limite clássico

Degenerescência de spin :

"Se cada partícula tem um momento angular de spin intrínseco s, *as possíveis orientações deste spin são dadas por sua projeção*

$$m_s = -s, -s+1, \ldots, s-1, s$$

ou seja, existem $g_s = 2s+1$ *possíveis estados de mesma energia associados com cada estado de translação de uma partícula."*

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

$$\ln \Xi = g_s \frac{V}{(2\pi)^3} \, e^{\beta\mu} \left(\frac{2\pi m}{\beta\hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$\Phi = -g_s \, V \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \, e^{\beta\mu}$$

Gás ideal quântico

Equação de estado e número de partículas

$$\frac{pV}{k_BT} = \pm \sum_j \ln\left(1 \pm z e^{-\beta\varepsilon_j}\right) \qquad N = \sum_j \langle n_j \rangle = \sum_j \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon_j} \pm 1} \qquad \begin{cases} (+) & FD \\ (-) & BE \end{cases}$$

Para partículas livres e sem spin $\quad \rightarrow \quad \varepsilon_j = \varepsilon_k = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$

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

$$\frac{pV}{k_BT} = \pm \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \, \ln\left(1 \pm z e^{-\beta\varepsilon_k}\right)$$

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \, \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon_k} \pm 1}$$

A solução destas equações depende da estatística que estamos usando (FD ou BE).

Estatística de Fermi-Dirac

$$\frac{pV}{k_B T} = \frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3k \,\ln\left(1+ze^{-\beta\varepsilon_k}\right) = \frac{V}{(2\pi)^3}4\pi\int_0^\infty dk\,k^2\,\ln\left(1+ze^{-\beta\varepsilon_k}\right)$$

troca de variável: integral em energia $\rightarrow$ $k=\left(\frac{2m}{\hbar^2}\varepsilon_k\right)^{1/2}$ $\rightarrow$ $dk=\frac{1}{2k}\frac{2m}{\hbar^2}d\varepsilon$

$$\begin{aligned}
\frac{p}{k_B T} &= \frac{1}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \varepsilon^{1/2}\,\ln\left(1+ze^{-\beta\varepsilon}\right)d\varepsilon \\
&= \frac{1}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left[\frac{2}{3}\varepsilon^{3/2}\,\ln\left(1+ze^{-\beta\varepsilon}\right)\Big|_0^\infty+\frac{2}{3}\beta\int_0^\infty\frac{\varepsilon^{3/2}ze^{-\beta\varepsilon}}{1+ze^{-\beta\varepsilon}}d\varepsilon\right] \\
&= \frac{1}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{2}{3}\beta\int_0^\infty\frac{\varepsilon^{3/2}}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon}+1}d\varepsilon
\end{aligned}$$

troca de variável: $\beta\varepsilon = x$ $\rightarrow$ $\frac{p}{k_B T}=\frac{1}{\lambda^3}\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{x^{3/2}}{z^{-1}e^x+1}dx$

$$\boxed{\frac{p}{k_B T}=\frac{1}{\lambda^3}f_{5/2}(z)}$$

$$f_{5/2}(z)=\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{x^{3/2}}{z^{-1}e^x+1}dx$$

(função de Fermi-Dirac)

Estatística de Fermi-Dirac

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3k\,\frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon_k}\pm 1} = \frac{V}{(2\pi)^3}4\pi\int_0^\infty dk\,k^2\,\frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon_k}+1}$$

troca de variável: integral em energia $\rightarrow\quad k = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\varepsilon_k\right)^{1/2} \quad\rightarrow\quad dk = \frac{1}{2k}\frac{2m}{\hbar^2}d\varepsilon$

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon}+1}d\varepsilon$$

troca de variável: $\beta\varepsilon = x \quad\rightarrow\quad \frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{z^{-1}e^x+1}dx$

$$\boxed{\frac{N}{V} = \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3}f_{3/2}(z)} \qquad f_{3/2}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{z^{-1}e^x+1}dx \qquad \text{(função de Fermi-Dirac)}$$

Estatística de Fermi-Dirac

Função de Fermi-Dirac – Apêndice E do Pathria

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x + 1} \qquad (0 \le z \le \infty; \nu > 0)$$

Função Gamma $\rightarrow$ $\Gamma(n) = \int_0^\infty e^{-x}\, x^{n-1}\, dx$ $\begin{cases} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \\ \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \\ \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \end{cases}$

Relações úteis:

$$f_{\nu-1}(z) = \frac{\partial f_\nu(z)}{\partial(\ln z)} = z\,\frac{\partial f_\nu(z)}{\partial z}$$

$$f_{3/2}(z) = z\,\frac{\partial f_{5/2}(z)}{\partial z}$$

Estatística de Fermi-Dirac

Algumas propriedades para o gás ideal de Fermi:

Energia interna $$U = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{z,V} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}\right)_{z,V}$$

$$\Phi = -k_B T \ln \Xi \qquad \text{e} \qquad \Phi = -pV \qquad \rightarrow \qquad \ln \Xi = \frac{pV}{k_B T}$$

$$\begin{aligned} U &= k_B T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{pV}{k_B T}\right)\right]_{z,V} & \rightarrow \quad & \frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \qquad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \\ &= k_B T^2 V f_{5/2}(z) \frac{d}{dT}\left(\frac{1}{\lambda^3}\right) & \rightarrow \quad & \frac{d}{dT}\left(\frac{1}{\lambda^3}\right) = -\frac{3}{\lambda^4}\frac{d\lambda}{dT} = \frac{3}{2}\frac{1}{\lambda^3}\frac{1}{T} \\ &= \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \end{aligned}$$

Como $$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \quad \rightarrow \quad \frac{V}{\lambda^3} = \frac{N}{f_{3/2}(z)} \qquad \boxed{U = \frac{3}{2} N k_B T \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}}$$

Estatística de Fermi-Dirac

Algumas propriedades para o gás ideal de Fermi:

Energia interna $$U = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{z,V} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}\right)_{z,V}$$

$$\Phi = -k_B T \ln \Xi \qquad \text{e} \qquad \Phi = -pV \qquad \rightarrow \qquad \ln \Xi = \frac{pV}{k_B T}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{p}{k_B T} &= \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \\ \frac{N}{V} &= \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \end{aligned}\right\} \quad \frac{pV}{N k_B T} = \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}$$

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \qquad \rightarrow \qquad \boxed{p = \frac{2}{3}\frac{U}{V}}$$

Esta expressão é válida para qualquer gás ideal (não relativístico), quântico ou clássico, desde que sejam usadas as expressões corretas para p e U.

Validade do limite clássico

$$\ln \Xi = \frac{V}{(2\pi)^3}\, e^{\beta\mu} \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2}\right)^{3/2} \quad \rightarrow \quad \ln \Xi = V\, z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2}$$

$$N = \langle \sum_j n_j \rangle = z\, \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} = V\, z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \qquad \rightarrow \qquad z = \frac{N}{V}\, \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}}$$

Condição de validade clássica $\rightarrow$ $\boxed{z = e^{\beta\mu} \ll 1}$

$$\frac{N}{V}\, \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \ll 1 \quad \rightarrow \quad \boxed{a \gg \lambda} \qquad a = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \quad \rightarrow$$ distância molecular típica

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$ **comprimento de onda térmico de** *de Broglie*

O comprimento de onda térmico de *de Broglie* tem a mesma ordem de grandeza do comprimento de onda de *de Broglie*, h/p, de uma partícula (não-relativística) com energia cinética da ordem de $k_B T$ (Hill, 1986).

Validade do limite clássico

Elétrons de condução num metal:

- comprimento de onda térmico $\lambda = \dfrac{h}{\sqrt{3mk_BT}} \approx 62\,\text{Å}$

$m_e = 9.109\times10^{-31}\,\text{kg} \qquad h = 6.6256\times10^{-34}\,\text{J} \qquad k_B = 1.38054\times10^{-23}\,\text{J/K} \qquad T = 300\,\text{K}$

- separação média a entre os elétrons :

  "o número de elétrons de condução é igual ao número de átomos vezes a valência da espécie atômica (1 para Na, K, Cu, 2 para Zn)"

  diâmetro atômico médio $\approx 2\,\text{Å}$ $\rightarrow$ tomando 1 elétron por átomo, $a \approx 2\,\text{Å}$

  $a \ll \lambda \quad \rightarrow$ condição de aproximação clássica inválida

- os elétrons de condução formam um gás denso $(a \ll \lambda)$
- as interações entre os elétrons de condução podem ser desprezadas
- a estatística a ser usada é a de Fermi-Dirac