$$F = \frac{1}{2} \sum_{\substack{ii' \\ jj'}} \langle jj' | \hat{V} | ii' \rangle \, a_j^\dagger a_{j'}^\dagger a_{i'} a_i$$

4. Gases ideais quânticos

Para um gás ideal homogêneo (simetria de translação), um bom número quântico é o momentum $\vec{p}$ ou equivalentemente o vetor de onda $\vec{k}$, $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. O Hamiltoniano é dado por

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{x} \; \psi^\dagger(\vec{x}) \nabla^2 \psi(\vec{x})$$

Os estados de partícula livre estão normalizados para o volume do sistema:

$$\langle \vec{x} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{x}} = \phi_{\vec{k}}(\vec{x})$$

O spin S das partículas, entram como um fator de degenerescência $(2S+1)$ nas fórmulas da Mecânica Estatística. Com condições periódicas de contorno, o vetor de onda é quantizado, com

$$k_i = \left(\frac{2\pi}{L}\right) \nu_i \, , \qquad \nu_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad i = x, y, z$$

Expandimos os campos em termos desses estados, como

$$\psi(\vec{x}) = \sum_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) \, a_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{x}} a_{\vec{k}}$$

$$\psi^\dagger(\vec{x}) = \sum_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}}^*(\vec{x}) \, a_{\vec{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{x}} a_{\vec{k}}^\dagger$$

Por causa das condições periódicas de contorno, as funções $\phi_{\vec{k}}$ são ortogonais:

$$\langle \vec{k} | \vec{k}' \rangle = \int d\vec{x} \, \frac{1}{V} \, e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{x}} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \, .$$

Para o Hamiltoniano, precisamos calcular:

$$\nabla^2 \psi(\vec{x}) = -\frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} (\vec{k})^2 e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} a_{\vec{k}}$$

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} a^{+}_{\vec{k}'} a_{\vec{k}} \underbrace{\frac{1}{V} \int_V d\vec{x} \, e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{x}}}_{\delta_{\vec{k}\vec{k}'}}$$

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} \, a^{+}_{\vec{k}} a_{\vec{k}}$$, resulta diagonal em $\vec{k}$,

com a relação de dispersão $\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 = \frac{p^2}{2m}$.

Outros observáveis podem ser obtidos da mesma forma:

$$\vec{P} = -i\hbar \int d\vec{x} \, \psi^{+}(\vec{x}) \nabla \psi(\vec{x}) = \sum_{\vec{k}} (\hbar\vec{k}) \, a^{+}_{\vec{k}} a_{\vec{k}}$$

$$N = \int d\vec{x} \, \psi^{+}(\vec{x}) \psi(\vec{x}) = \sum_{\vec{k}} a^{+}_{\vec{k}} a_{\vec{k}}$$

Todos estes comutam entre si (estão na forma diagonal).
O número associado a um estado é

$$N_{\vec{k}} = a^{+}_{k} a_{k} \, .$$

Estes também são operadores dinâmicos e todos comutam entre si. Em efeito:

$$[N_{\vec{k}}, N_{\vec{k}'}] = [N_{\vec{k}}, a^{+}_{\vec{k}'} a_{\vec{k}'}]$$

$$= [N_{\vec{k}}, a^{+}_{\vec{k}'}] a_{\vec{k}'} + a^{+}_{\vec{k}'} [N_{\vec{k}}, a_{\vec{k}'}]$$

$$= \delta_{\vec{k}\vec{k}'} a^{+}_{\vec{k}} a_{\vec{k}} - \delta_{\vec{k}\vec{k}'} a^{+}_{\vec{k}} a_{\vec{k}} = 0 ,$$

tanto para bósons como para férmions. Portanto essa é a representação apropriada para calcular a função partição do ensemble Grande Canônico:

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} N_{\vec{k}} , \quad N_{\vec{k}} = a^{+}_{\vec{k}} a_{\vec{k}} , \quad N = \sum_{\vec{k}} N_{\vec{k}}$$

e escrevemos os estados como

$$| n_{\vec{k}_0} n_{\vec{k}_1} \cdots n_{\vec{k}_i} \cdots \rangle , \text{ no espaço de Fock,}$$

sendo que

$$N_{\vec{k}} | n_{\vec{k}_0} \cdots n_{\vec{k}} \cdots \rangle = n_{\vec{k}} | n_{\vec{k}_0} \cdots n_{\vec{k}} \cdots \rangle .$$

Para a Grande Função Partição:

$$\mathcal{Q} = \mathrm{Tr} \left\{ \exp[-\beta(\mathcal{H} - \mu N)] \right\} =$$

$$= \sum_{\{n\}} \langle n_{\vec{k}_0} \cdots n_{\vec{k}} \cdots | e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu N)} | n_{\vec{k}_0} \cdots n_{\vec{k}} \cdots \rangle$$

$$= \sum_{\{n\}} \langle n_{\vec{k}_0} \cdots n_{\vec{k}} \cdots | e^{-\beta \sum_{\vec{k}} (\varepsilon_{\vec{k}} - \mu) N_{\vec{k}}} | n_{\vec{k}_0} \cdots n_{\vec{k}} \cdots \rangle$$

$$= \sum_{\{n\}} e^{-\beta \sum_{\vec{k}} [\varepsilon(\vec{k}) - \mu] n_{\vec{k}}} = \sum_{\{n\}} \prod_{\vec{k}} e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu) n_{\vec{k}}}$$

$$= \prod_{\vec{k}} \sum_{n_{\vec{k}}} e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu) n_{\vec{k}}}$$

e no momento de realizar a última soma entram as particularidades da estatística:

4.a) Bose - Einstein

Para o número de ocupação $n_{\vec{k}} = 0, 1, 2 \ldots, \infty$

$$\mathcal{Q}_{BE} = \prod_{\vec{k}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)} \right]^n$$

$$= \prod_{\vec{k}} \frac{1}{1 - \exp[\beta(\mu - \varepsilon_{\vec{k}})]},$$

sendo $e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)} = x\, e^{-\beta \varepsilon_{k}} < 1$, ou $\mu < \varepsilon_{\vec{k}}$ para termos convergência. A grande função partição fatora:

$$\mathcal{Q}_{BE} = \prod_{\vec{k}} z_{\vec{k}}, \quad \text{com} \quad z_{\vec{k}} = \left[1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_k)}\right]^{-1}$$

e para o Grande Potencial:

$$\Omega_{BE} = + k_B T \sum_{\vec{k}} \ln \left[1 - x\, e^{-\beta \varepsilon_{\vec{k}}} \right] = -PV$$

4.b) Fermi-Dirac

$$n_{\vec{k}} = 0, 1$$

$$\mathcal{Q}_{FD} = \prod_{\vec{k}} \sum_{n=0}^{1} \left[e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} \right]^n = \prod_{\vec{k}} \left(1 + x e^{-\beta \varepsilon_{\vec{k}}} \right)$$

$$= \prod_{\vec{k}} z_{\vec{k}} \,, \qquad z_{\vec{k}} \equiv 1 + x e^{-\beta \varepsilon_{\vec{k}}}$$

e para o Grande Potencial:

$$\Omega_{FD} = -PV = -k_B T \sum_{\vec{k}} \ln\left(1 + x e^{-\beta \varepsilon_{\vec{k}}} \right) .$$

As propriedades termodinâmicas são obtidas como antes.

Na dedução anterior usamos como representação os números do momentum. O procedimento pode ser generalizado para qualquer conjunto de números quânticos, em relação aos quais o Hamiltoniano é escrito na forma diagonal:

$$\mathcal{H} = \sum_i \varepsilon_i a_i^+ a_i .$$

Escrevemos como sendo $\{|n_0 n_1 \ldots n_i \ldots\rangle\}$ a base na representação de número relativa a esses estados. Os operadores números são:

$$N_i = a_i^+ a_i$$

e temos que $[N_i, N_k] = 0$, $[N_i, \mathcal{H}] = 0$, $[N_i, N] = 0$ para todo (i,k), com

$$N = \sum_i N_i .$$

A avaliação da função partição do ensemble grande canônico é imediata

$$\mathcal{Q} = \mathrm{Tr}\left[\exp\{\beta(\mathcal{H} - \mu N)\}\right]$$

$$= \sum_{\{n\}} \langle n_0 n_1 \ldots n_i \ldots | \, e^{-\beta \sum_i (\varepsilon_i - \mu) a_i^+ a_i} \, | n_0 n_1 \ldots n_i \ldots \rangle$$

$$= \prod_i \left(\sum_{n_i} x^{n_i} e^{-\beta \varepsilon_i n_i} \right) = \prod_i z_i ,$$

onde

$$z_i \equiv \sum_{n_i} \left(x e^{-\beta \varepsilon_i} \right)^{n_i} .$$

Para férmions, $n_i = 0, 1$.

Para bósons, $n_i = 0, 1, 2 \ldots +\infty$.

O cálculo dos valores médios dos números de ocupação, também é imediato. Escrevemos:

$$\bar{n}_i \equiv [N_i] = Tr\{\rho a_i^\dagger a_i\}$$

$$= \frac{1}{\mathcal{Q}} Tr\left[exp\{-\beta(\mathcal{H}-\mu N)\} a_i^\dagger a_i \right].$$

Usando as propriedades do traço ($Tr(AB) = Tr(BA)$), escrevemos:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\mathcal{Q}} Tr\left\{ a_i \, e^{-\beta(\mathcal{H}-\mu N)} a_i^\dagger \right\}.$$

Precisamos avaliar:

$$a_i e^{-\beta(\mathcal{H}-\mu N)} = a_i e^{-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) N_k}$$

O operador a_i comuta com todo N_k, com $k \neq i$. Só fica por calcular

$$a_i \, e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu) N_i}$$

Mais geral, calcular

$$e^{\lambda N_i} a_i e^{-\lambda N_i},$$

usando a identidade de Campbell-Baker-Hausdorff

$$e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} = B + \frac{\lambda}{1!}[A, B] + \frac{\lambda^2}{2!}[A,[A,B]] + \cdots$$

com $B = a_i$, $A = N_i = a_i^\dagger a_i$ e $\lambda = \beta(\varepsilon_i - \mu)$

Precisamos do comutador $[A, B] = [N_i, a_i] = -a_i = -B$

$$e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} = B - \frac{\lambda}{1!} B + \frac{\lambda^2}{2!} B + \cdots$$
$$= \exp(-\lambda) \cdot B.$$

Portanto:

$$e^{\beta(\varepsilon_i - \mu) N_i} a_i e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu) N_i} = e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} a_i$$

e finalmente:

$$a_i e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu) N_i} = e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu) N_i} a_i .$$

Obtemos:

$$\bar{n}_i = [N_i] = \frac{1}{\mathcal{Z}} Tr\{ e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu N)} a_i^\dagger a_i \} = \frac{1}{\mathcal{Z}} Tr\{ a_i e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu N)} a_i^\dagger \}$$
$$= e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \frac{1}{\mathcal{Z}} Tr\{ e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu N)} a_i a_i^\dagger \}$$
$$= x e^{-\beta\varepsilon_i} [a_i a_i^\dagger] , \quad \text{com } x = e^{\beta\mu}.$$

Dependendo da estatística, temos:

$$a_i a_i^\dagger = \pm a_i^\dagger a_i + 1 , \quad \begin{cases} + , & \text{bósons} \\ - , & \text{férmions} \end{cases}$$

Assim: $\bar{n}_i = [a_i^\dagger a_i] = (1 \pm \bar{n}_i) x e^{-\beta\varepsilon_i}$

Resolvendo para $\bar{n}_i$, temos:

$$\bar{n}_i (1 \mp x e^{-\beta \varepsilon_i}) = x e^{-\beta \varepsilon_i} \quad \begin{cases} -, \text{ para bósons} \\ +, \text{ para férmions} \end{cases}$$

e

$$\boxed{\bar{n}_i = \frac{x e^{-\beta \varepsilon_i}}{1 \mp x e^{-\beta \varepsilon_i}}}$$

ou

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp \beta(\varepsilon_i - \mu) \mp 1} \quad \begin{cases} -, \text{ para bósons,} \\ +, \text{ para férmions} \end{cases}$$

O método convencional calcula primeiro a o grande potencial Ω:

$$\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Q} = -k_B T \sum_i \ln z_i ,$$

e

$$k_B T \bar{n}_i = -\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln \mathcal{Q} \Rightarrow \bar{n}_i = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \Omega .$$

Neste cálculo evidenciamos de maneira direta que a estatística quântica é consequência das relações de comutação ou anticomutação da álgebra dos operadores de criação e destruição.