

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FISICA

METODOS DIAGRAMATICOS NA MECANICA ESTATISTICA
DE FLUIDOS CLASSICOS E QUANTICOS⁺

Carlos Alexandre Antunes Ruas^{*}

Dissertação realizada sob a
orientação do Prof. Claudio
Scherer, apresentada ao instituto
de Fisica da UFRGS em
preenchimento parcial dos
requisitos para a obtenção do
grau de mestre em Física.

+ Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes Instituições:
Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
(CNPq), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Coordenação
de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES).

* Professor Auxiliar da Universidade Federal de Santa Maria.

Porto Alegre

1987

A memória de José Dartagnan de
de Oliveira Osório

A RODRIGO MELLO RUAS

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Claudio Scherer, orientador desta tese, pela paciência, dedicação e ensinamentos recebidos ao longo do trabalho.

Aos amigos Celso A. da Silva e Rubem Luiz Sommer pela ajuda prestada com o editor de texto.

Aos amigos Osvaldo Moraes e David Renato Domingues, pelo convívio agradável em sala.

A Elza Antunes de Oliveira, agradeço a sua dedicação, sem a qual seria impossível vencer mais esta etapa.

A Kleber Vieira de Miranda pelo exemplo e incentivo dado em Brasília.

A Anelise Neu, minha companheira pelo incentivo dado nos momentos mais difíceis.

A todos que, de alguma maneira, possibilitaram a realização deste trabalho, o meu reconhecimento.

R E S U M O:

O propósito deste trabalho é o de apresentar em um único texto os métodos diagramáticos aplicáveis à teoria microscópica de fluidos, tanto no formalismo clássico como no quântico. Procura-se explicar as propriedades macroscópicas pelos métodos da Mecânica Estatística, tratando as interações inter-moleculares perturbativamente, por expansões diagramáticas. O trabalho está dividido em partes A e B que tratam de fluidos clássicos e quânticos, respectivamente.

A parte A inicia por um capítulo de revisão de Teoria Cinética, seguido de um sobre Funções de Distribuição, que objetivam introduzir os conceitos fundamentais assim como a linguagem e a notação. No capítulo III apresenta-se o método diagramático propriamente dito e no capítulo IV fazem-se algumas aplicações tratando explicitamente o cálculo de coeficientes da expansão virial para alguns exemplos de potencial intermolecular e a densidade de probabilidade reduzida.

A parte B inicia por uma revisão do formalismo "número de ocupação", propriedades do operador de evolução e representações em Mecânica Quântica, como ferramentas fundamentais para o restante do trabalho. O método diagramático é apresentado no capítulo III, aplicado ao cálculo dos cumulantes definidos na expansão da função de partição. O propagador (função de Green) é tratado no capítulo IV pela expansão diagramática de Hugenholtz e de Feynman, Equação de Dyson e aproximação de de Hartree-Fock. Como aplicação do método apresenta-se um cálculo de calor específico.

ABSTRACT

The purpose of this work is to give in a single text the diagrammatic methods for both, the classical and quantum formalism of the microscopic theory of fluids. We seek to explain the macroscopic properties by the methods of Statistical Mechanics, dealing with the inter-molecular interactions, by perturbation theory, with diagrammatic expansions. The work is divided in parts A and B, which treat classical and quantum fluids, respectively.

Part A begins with a review chapter on Kinetic Theory, followed by one on Distribution Functions, with the purpose of introducing the fundamental concepts as well as the language and notation. In chapter III the diagrammatic method is introduced and in chapter IV some applications are made, specifically the calculation of the coefficients of the virial expansion for some examples of intermolecular interactions and the reduced probability density.

Part B begins with a review of the "occupation number" formalism, properties of the evolution operator and the interaction picture in Quantum Mechanics, as basic tools for the rest of the work. The diagrammatic method is presented in chapter III, applied to the calculation of the cumulants which are defined in the expansion of the partition function. The propagator (green's function) is treated in chapter IV by Hugenholtz diagrammatic expansion as well as Feynman's by Dyson's equation and Hartree-Fock approximation. As an application one shows a calculation of the specific heat.

S U M A R I O

PARTE A - FLUIDOS CLASSICOS

CAPITULO I

Fundamentos de Teoria Cinética.....	(001)
I-1 : Espaço de fase e espaço u.....	(001)
I-2 : Função Distribuição Molecular.....	(003)
I-3 : A equação de Boltzmann.....	(006)

CAPITULO II

Funções de Distribuição e Propriedades Termodinâmicas....	(012)
II-1 : Distribuições no espaço de configuração.....	(01)
II-2 : Função Distribuição Radial.....	(018)
II-3 : Expansão em grupo.....	(022)
II-4 : Propriedades Termodinâmicas.....	(026)
II-4-a: Propriedades Termodinâmicas e a Função de Partição.....	(026)
II-4-b: Propriedades Termodinâmicas e a Densidade de Probabilidade Reduzida.....	(028)

CAPITULO III

A necessidade de um método diagramático.....	(038)
--	-------

CAPITULO IV

Aplicações do Método Diagramático.....	(049)
IV-1: A equação de estado de um gás imperfeito: Expansão Virial.....	(049)
IV-2: Exemplos de Potencial Intermolecular.....	(056)
IV-3: Densidade de Probabilidade Reduzida.....	(065)

PARTE B - FLUIDOS QUANTICOS

CAPITULO I

I-1: Introdução(075)

I-2: Formalismo Número de Ocupação.....(076)

CAPITULO II

II-1: A Função Gran-Partição.....(084)

II-2: Operador Evolução Temporal na Representação
de Interação.....(086)

II-3: Operadores de Criação e Aniquilação na
Representação de Interação.....(090)

CAPITULO III

III-1: A Expansão em Cumulantes.....(093)

CAPITULO IV

IV-1: O Propagador e sua Expansão Diagramática.....(121)

IV-2: Equação de Dyson.....(137)

IV-3: Aproximação de Hartree-Fock.....(14)

APENDICE

A-I:(156)

A-II:(157)

A-III:(158)

BIBLIOGRAFIA:.....(164)

FUNDAMENTOS DE TEORIA CINÉTICA

I-1) - ESPAÇO DE FASE E ESPAÇO- μ

Numa descrição microscópica clássica o estado de um fluido formado por N moléculas é representado por um ponto do espaço de fase, ou seja, pela especificação de todas as coordenadas $q = (q_1, q_2, \dots, q_{\gamma N})$ e dos momenta canonicamente conjugados $p = (p_1, p_2, \dots, p_{\gamma N})$. O número total γN de coordenadas depende do tipo de moléculas: para moléculas mono-atômicas $\gamma = 3$ (as 3 coordenadas cartesianas que caracterizam a posição do centro do átomo) para di-atômicas rígidas $\gamma = 5$ (posição do centro de massa, mais os dois ângulos que indicam a orientação da linha que une os dois átomos), e para poli-atômica $\gamma = 6$ (posição mais 3 ângulos). Nesta descrição os graus de liberdade internos da molécula não são levados em conta. O espaço de fase é usualmente referido como espaço Γ . É um espaço de $2\gamma N$ dimensões.

O espaço de fase molecular, ou espaço- μ como é geralmente chamado, é uma combinação do espaço de configuração molecular com o espaço de "velocidade" molecular ou seja um espaço de seis dimensões, para uma molécula mono-atômica, ou em geral, 2γ dimensões. Um ponto neste espaço dará as coordenadas e velocidade da molécula. Assim o estado do sistema de N moléculas é dado por N pontos no espaço- μ .

Estes pontos movem-se com o tempo de acordo com as leis clássicas de movimento.

A dinâmica do sistema de N moléculas pode, portanto, ser descrita por um ponto no espaço- Γ ou por um conjunto de N pontos no espaço- μ . Se todas as moléculas forem idênticas, o conjunto de pontos no espaço- μ será o mesmo quando se efetuar qualquer permutação entre elas. Existirão assim $N!$ arranjos diferentes de moléculas, aos quais corresponderá o mesmo conjunto de pontos no espaço- μ . Cada um desses arranjos é representado por um diferente ponto no espaço- Γ , existindo, portanto, $N!$ pontos diferentes no espaço- Γ que correspondem ao mesmo estado do sistema físico.

Na prática nunca se pode conhecer com precisão o estado microscópico de um fluido, no sentido descrito acima. O máximo que a Mecânica Estatística nos permite conhecer são certas distribuições de probabilidade para os estados, a partir das quais as variáveis macroscópicas termodinâmicas que descrevem o fluido podem ser calculadas. As definições dessas distribuições ou densidades de probabilidade, as dependências entre elas e as suas relações com as variáveis termodinâmicas constituem o assunto deste capítulo e do próximo.

I-2) FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO MOLECULAR

Consideremos um gás constituído de N moléculas em um recipiente de volume V , a temperaturas suficientemente altas e com densidade suficientemente baixa para que a incerteza quântica da posição de cada uma das moléculas possa ser desprezada quando comparada com a distância média entre moléculas. Isto ocorrerá se um comprimento de onda típico de "de Broglie" de uma molécula for muito menor do que a distância entre elas, ou seja,

$$\lambda \ll \bar{d} \quad (I-01)$$

onde

λ - comprimento de onda característico
 $\bar{d}$ - distância média entre as moléculas.

A eq. (I-01) pode ser escrita na forma

$$\frac{2\pi}{k} \ll \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (I-02)$$

onde k é o módulo do vetor de onda, relacionado com o momentum por $p = \hbar k$. Como a energia cinética média está relacionada com a temperatura por

$$\mathcal{E} = p^2/2m = k_B T \quad (I-03)$$

um valor característico de k é

$$\hbar k = (2m k_B T)^{1/2} \quad (I-04)$$

e a eq. (I-02) pode ser escrita na forma

$$\frac{2\pi\hbar}{(2m k_B T)^{1/2}} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \ll 1 \quad (I-05)$$

Para o caso do ar atmosférico

$$\frac{2\pi\hbar}{(2m k_B T)^{1/2}} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \sim 10^{-2} \ll 1 \quad (I-06)$$

A equação (I-05) estabelece a condição para que o gás seja classificado como clássico. O nosso interesse não mais será o movimento de uma única molécula, mas sim a "função distribuição" $f(\underline{q}, \underline{\dot{q}}; t)$ que representa a "densidade" de moléculas no espaço 6-dimensional, $\underline{q}, \underline{\dot{q}}$, (espaço- μ). Assim $f(\underline{q}, \underline{\dot{q}}; t) d^3 q d^3 \dot{q}$ é o número de moléculas que no instante t estão dentro do elemento de volume $d^3 q d^3 \dot{q}$ infinitesimal quando observado na escala macroscópica, mas ainda suficientemente grande para conter um número grande de moléculas, podendo-se pois desprezar as flutuações. Definida a função distribuição, a informação de que são N moléculas no

volume V leva à condição de normalização

$$\iiint f(\underline{q}, \underline{\dot{q}}; t) d^3 \underline{q} d^3 \underline{\dot{q}} = N \quad (1-07)$$

No caso particular de moléculas uniformemente distribuídas no espaço q , ou seja, $f(\underline{q}, \underline{\dot{q}}; t)$ independente de q , segue,

$$\int f(\underline{q}, \underline{\dot{q}}; t) d^3 \underline{\dot{q}} = \frac{N}{V} \quad (1-08)$$

A teoria cinética visa encontrar a função distribuição $f(\underline{q}, \underline{\dot{q}}; t)$, para um dado tipo de interação molecular, a partir de uma dada distribuição inicial. Para $t \rightarrow \infty$ o gás deve relaxar a uma distribuição de equilíbrio, $f(\underline{q}, \underline{\dot{q}}; t) \rightarrow f(\underline{q}, \underline{\dot{q}})$, que contém todas as propriedades de equilíbrio do sistema. Em geral, podemos dizer que a $f(\underline{q}, \underline{\dot{q}}; t)$ descreve o "estado macroscópico" do gás.

I-3) A EQUAÇÃO DE BOLTZMANN

O conhecimento da termodinâmica do sistema implica então em conhecer a equação de movimento para a função distribuição, já que ela muda constantemente com o tempo devido a moléculas que entram e saem de um dado volume elementar no espaço- μ . Uma tal equação foi introduzida por Boltzmann no final do século XIX. Antes de demonstrá-la vamos introduzir uma equação mais geral, aplicável à função densidade $f(q,t)$ de uma quantidade extensiva qualquer Q , conservada ou não, definida em um espaço de coordenadas q , em qualquer número n de dimensões. Q pode ser, por exemplo, massa, carga elétrica, energia, entropia, número de partículas, probabilidade de um evento, etc. Seja $Q(V)$ a quantidade de Q que num dado instante existe dentro do volume arbitrário V , limitado pela superfície S . A variação de $Q(V)$ na unidade de tempo é igual à quantidade de Q criada (quantidade de Q destruída é quantidade criada negativa) dentro de V na unidade de tempo, menos o fluxo de Q para fora de V através da superfície S , ou seja

$$\frac{dQ(V)}{dt} = \int_V d^n q \, \sigma_q(q,t) - \oint_{S(V)} \mathbf{J}_q \cdot \hat{\mathbf{n}} dS \quad (I-09)$$

onde,

$S(V)$ = superfície da região de volume V .

$\hat{n}$ = vetor unitário, perpendicular ao elemento de área ds , dirigido para fora do volume considerado.

J_Q = corrente de Q

σ_Q = densidade de fonte por unidade de tempo

$\sigma_Q d^n q$ = quantidade criada (destruída) por unidade de tempo em $d^n q$.

A eq. (I-9) pode ainda ser reescrita, usando-se o teorema de Gauss e a definição da densidade $f(q,t)$, na forma

$$\frac{d}{dt} \int_V f(q,t) d^n q + \int_V \nabla \cdot \underline{J}_Q d^n q = \int_V \sigma(q,t) d^n q. \quad (I-10)$$

Como o volume V é fixo podemos comutar a derivada temporal do primeiro termo com a integração em volume. Além disso, como V é um volume arbitrário no espaço q a relação que se obtém pode ser escrita como uma relação entre os integrandos, ou seja,

$$\frac{\partial f(q,t)}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{J}_Q = \sigma(q,t) \quad (I-11)$$

A eq. (I-11) é conhecida como "equação geral de balanço" para a quantidade Q .

Passamos agora a aplicar a equação de balanço a um gás mono-atômico. O espaço em questão é o espaço μ , de coordenadas $\underline{q}, \underline{\dot{q}}$ (isto é, $n = 6$) e a quantidade Q

considerada é o número de moléculas, ou seja, a densidade em questão é $f(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t)$, definida no parágrafo (I-2).

No espaço- μ a corrente $\underline{J}_Q$ têm 6 componentes, 3 no espaço de configuração, $f(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t) \underline{\dot{q}}$ e 3 no espaço de velocidade, $f(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t) \underline{\ddot{q}}$. A eq. (I-11) adquire a forma

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nabla}_{\underline{\dot{q}}} \cdot f \underline{\dot{q}} + \vec{\nabla}_{\underline{\ddot{q}}} \cdot f \underline{\ddot{q}} = \sigma(\underline{q}, t) \quad (I-12)$$

A aceleração de uma molécula está relacionada com a força que atua sobre ela pela lei de Newton

$$\underline{F} = m \underline{\ddot{q}} \quad (I-13)$$

Para que se possa evitar de incluir em $\underline{F}$ as forças associadas às colisões moleculares, os efeitos das colisões são simulados pelo termo de fonte, $\sigma(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t)$ na eq. (I-12). Considerando-se uma colisão binária como um fenômeno que troca instantaneamente as velocidades $\underline{\dot{q}}_1$ e $\underline{\dot{q}}_2$ das moléculas envolvidas em $\underline{\dot{q}}_1^1$ e $\underline{\dot{q}}_2^1$ vemos que o efeito de uma colisão na posição $\underline{q}$ do espaço é o de "destruir" uma molécula no ponto $(\underline{q}, \underline{\dot{q}}_1)$ do espaço- μ e outra no $(\underline{q}, \underline{\dot{q}}_2)$ e "criar" uma no $(\underline{q}, \underline{\dot{q}}_1^1)$ e outra no $(\underline{q}, \underline{\dot{q}}_2^1)$. Portanto a fonte $\sigma(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t)$ pode ser escrita em termos da secção de choque para espalhamento $\underline{\dot{q}}_1, \underline{\dot{q}}_2 \rightarrow \underline{\dot{q}}_1^1, \underline{\dot{q}}_2^1$. Para atingir este objetivo Boltzmann introduziu as seguintes hipóteses simplificadoras:

HIPÓTESES;

- (i) Só poderão ocorrer choques entre duas partículas (com isso restringimos o estudo a gases suficientemente diluídos).
- (ii) Ignora-se a existência de paredes (portanto não há colisões com as paredes).
- (iii) A seção de choque para espalhamento é considerada independente das forças externas.
- (iv) Existe o "caos molecular" ou seja, inexistência de correlações entre as velocidades das moléculas. Matematicamente é o mesmo que afirmar que

$$f(\underline{q}_1, \underline{\dot{q}}_1, \underline{q}_2, \underline{\dot{q}}_2, t) = f(\underline{q}_1, \underline{\dot{q}}_1, t) f(\underline{q}_2, \underline{\dot{q}}_2, t) \quad (I-14)$$

Mesmo com estas hipóteses simplificadoras a obtenção do termo de fonte exige um trabalho bastante longo e que não nos interessa reproduzir aqui. O leitor interessado poderá encontrar a demonstração em qualquer texto sobre teoria cinética. Considerando-se ainda que as forças externas $\underline{F}$, são independentes da velocidade, a eq. (I-12) adquire a forma

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{\dot{q}}_1 \cdot \underline{\nabla}_{\underline{q}_1} + \frac{\underline{F} \cdot \underline{\nabla}_{\underline{q}_1}}{m} \right) f_1 = \int dN \int d^3 \underline{\dot{q}}_2 \sigma(N) |\underline{\dot{q}}_1 - \underline{\dot{q}}_2| \left(f_2' f_1' - f_2 f_1 \right) . \quad (I-15)$$

Esta é a famosa "Equação de Boltzmann", onde foram usados os

seguintes símbolos:

$$f_1 \equiv f(\underline{q}_1, \dot{\underline{q}}_1, t) \quad ; \quad f_1' \equiv f(\underline{q}_1, \dot{\underline{q}}_1', t) \quad (I-16)$$

e semelhantemente para f_2 e f_2' ; Ω é a secção de choque para espalhamento na direção Ω em relação à linha de incidência, no sistema centro de massa das duas moléculas e os vetores $\dot{\underline{q}}_1'$ e $\dot{\underline{q}}_2'$ para dados valores de $\dot{\underline{q}}_1$, $\dot{\underline{q}}_2$ e Ω são obtidos por conservação de energia e momentum no choque.

Pode-se mostrar que a solução estacionária (isto é, $\partial f / \partial t = 0$) da equação de Boltzmann tem a forma

$$f(\underline{q}, \dot{\underline{q}}) = \text{cte} e^{-\beta[(\dot{\underline{q}} - \dot{\underline{q}}_0)^2/2m + V(\underline{q})]} \quad (I-17)$$

conhecida como a "distribuição de Maxwell-Boltzmann", onde $\dot{\underline{q}}_0$ é a velocidade média do gás e $V(\underline{q})$ a energia potencial de uma molécula na posição $\underline{q}$, tal que

$$\underline{F} = -\nabla_{\underline{q}} V(\underline{q}) \quad (I-18)$$

Para um fluido confinado a uma região fixa do espaço a velocidade média $\dot{\underline{q}}_0$ é nula e portanto podemos escrever

$$f(\underline{q}, \dot{\underline{q}}) = \text{cte} e^{-\beta H(\underline{q}, \underline{p})} \quad (I-19)$$

onde $\underline{p} = m\dot{\underline{q}}$ é o momentum da molécula e $H(\underline{q}, \underline{p})$ sua energia

total (ou função Hamiltoniana). A distribuição (I-19), também chamada de distribuição "canônica" ou "de Boltzmann" é válida não só para a molécula mas para sistemas arbitrariamente complexos em equilíbrio a uma temperatura $T = 1/k_B$ e será usada repetidamente no transcorrer deste trabalho.

CAPÍTULO II

FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO E PROPRIEDADES TERMODINAMICAS

No capítulo anterior introduzimos a função de distribuição molecular no espaço μ , $f(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t)$. Uma descrição mais detalhada para a distribuição de probabilidade do estado do sistema exige funções que contenham também as correlações entre as coordenadas e velocidades das moléculas. A descrição mais geral possível é aquela que dá a densidade de probabilidade para ocupação dos pontos do espaço de fase, que para um sistema de N moléculas simbolizaremos por

$$P(\underline{q}^N, \underline{p}^N) = P(q_1, \dots, q_{3N}; p_1, \dots, p_{3N}) \quad (\text{II-01})$$

Para um sistema macroscópico é em geral, impossível conhecermos uma descrição tão detalhada. Geralmente é suficiente que tenhamos uma densidade de probabilidade para as coordenadas de $n \ll N$ partículas, que está formalmente relacionada com a distribuição mais geral por

$$P(\underline{q}^n, \underline{p}^n) = \iint P(\underline{q}^N, \underline{p}^N) d^{N-n} \underline{q} d^{N-n} \underline{p} \quad (\text{II-02})$$

onde $d^{N-n} \underline{q} d^{N-n} \underline{p}$ é o volume elementar no subespaço $2 \times (N-n)$ -

dimensional, do espaço Γ de todas moléculas não pertencentes ao grupo considerado. No caso de estado de equilíbrio à temperatura T a distribuição geral $P(q^N, p^N)$ é dada pela distribuição de Boltzmann.

II-1 - DISTRIBUIÇÕES NO ESPAÇO DE CONFIGURAÇÃO

Para vários propósitos estaremos interessados numa distribuição reduzida, que contenha apenas as coordenadas q^n das n partículas. Para obtê-la integramos a $P(\underline{q}^N, \underline{p}^N)$ sobre todos os momenta e sobre as coordenadas das $(N-n)$ partículas restantes. Chamando de $P_n(\underline{q}^n)$ a esta "densidade de probabilidade de n partículas dadas" escrevemos:

$$P_n(\underline{q}^n) = \frac{1}{Z_N} \int d^N \underline{p} \int d^{(N-n)} \underline{q} e^{-\beta H(\underline{q}, \underline{p})} \quad (\text{II-03})$$

onde

$$Z_N(V, T) = \int d^N \underline{q} \int d^N \underline{p} e^{-\beta H(\underline{q}, \underline{p})} \quad (\text{II-04})$$

é a "função de partição". Como na maioria dos casos de interesse o Hamiltoniano pode ser separado em dois termos

$$H = H_0 + V(\underline{q}) \quad (\text{II-05})$$

onde $H_0(\underline{p})$ depende apenas dos momenta e $V(\underline{q})$ apenas das coordenadas, o fator $\int d^N \underline{p} e^{-\beta H_0}$ que aparece tanto no numerador como no denominador da equação (II-03), cancela exatamente.

Podemos escrever

$$P_m(\underline{q}_1^m) = \frac{1}{Q_N} \int d^{(N-m)} \underline{q} e^{-\beta V(\underline{q})} \quad (\text{II-06})$$

onde definimos a "função de partição reduzida", ou como é usualmente chamada, "integral de configuração,

$$Q_N(Y, T) = \int d^N \underline{q} e^{-\beta V(\underline{q})} \quad (\text{II-07})$$

Em particular, a "densidade de partículas" com coordenadas $\underline{q}$ é o produto da densidade de probabilidade $P(\underline{q})$ de que uma dada partícula esteja em $\underline{q}$ pelo número N de partículas no sistema, isto é,

$$n_1(\underline{q}_1) = \frac{N}{Q_N} \int d\underline{q}_2 \dots d\underline{q}_N e^{-\beta V(\underline{q})} \quad (\text{II-08})$$

A função distribuição de duas partículas $n_2(\underline{q}_1, \underline{q}_2)$ é:

$$n_2(\underline{q}_1, \underline{q}_2) = \frac{N(N-1)}{Q_N} \int \exp[-\beta V(\underline{q})] d\underline{q}_3 \dots d\underline{q}_N \quad (\text{II-09})$$

onde n_2 é a densidade de probabilidade de encontrarmos uma partícula qualquer em $\underline{q}_1$ e outra partícula em $\underline{q}_2$. Para um líquido ou gás na ausência de campo externo, e considerando que o potencial de interação possua simetria esférica, $n_2(\underline{q}_1, \underline{q}_2)$ é uma função da distância entre as duas partículas,

$$\eta(\underline{q}_1, \underline{q}_2) = \eta(\underline{q}_{12})$$

onde

$$q_{12} = |\underline{q}_1 - \underline{q}_2| \quad (\text{II-10})$$

e no que segue não levaremos mais em conta os graus de liberdade rotacionais das moléculas.

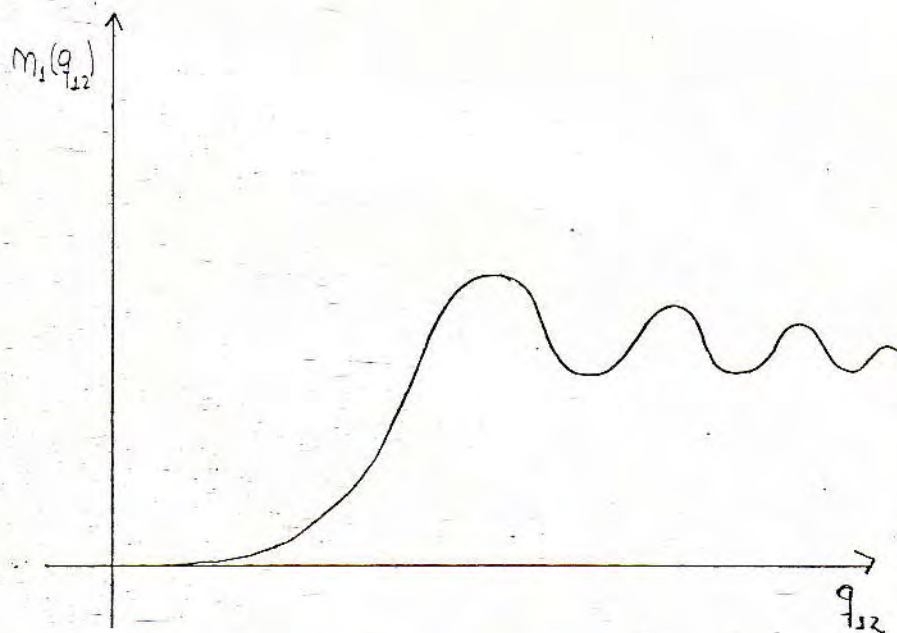


Figura II-1 : Gráfico da função distribuição para duas partículas x distância.

Quando $q_{12} \rightarrow \infty$, $n_2(q_{12})$ aproxima-se de n_1^2 , onde n_1 é a densidade de probabilidade de partícula única, pois quando a distância torna-se grande a existência de um átomo em $\underline{q}_1$ não influencia a probabilidade de se

encontrar outro átomo em $\tilde{q}_2$.

A função distribuição $n_2(q_{12})$ é obtida por difração de raios-x ou de neutrons (1,2). Ela nos dá uma medida da probabilidade de encontrarmos uma partícula a uma distância " q_{12} " de qualquer partícula do fluido.

II-2) - FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO RADIAL

Representamos por $F_n(\underline{q}^N, \underline{p}^N)$ uma função de ponto no espaço de fase de um sistema constituído por N partículas cujos termos contenham as coordenadas e/ou momenta de n partículas, i.e.,

$$F_n^N(\underline{q}^N, \underline{p}^N) = \sum_{\alpha=1}^{N!/n!(N-n)!} F_{\alpha}(\underline{q}^{\alpha}, \underline{p}^{\alpha}) \quad (\text{II-11})$$

onde o símbolo α representa um determinado grupo de n partículas e o somatório é sobre todos os possíveis grupos distintos. Em particular, para a energia cinética $n = 1$ e para o potencial de interação $n = 2$. Estaremos especialmente interessados em F_n que sejam somente funções das coordenadas $\underline{q}^n$.

Para um sistema em equilíbrio com um reservatório térmico, e com um número fixo de partículas, o valor esperado desta função é

$$\langle F_n^N(V, T) \rangle = Z_N^{-1}(V, T) \iint d\underline{p}^N d\underline{q}^N \sum F_{\alpha}(\underline{q}_{\alpha}) e^{-\beta H^N(\underline{p}^N, \underline{q}^N)} \quad (\text{II-12})$$

$$= \frac{1}{n!} \int \dots \int d\underline{q}_{\underline{1}} \dots d\underline{q}_{\underline{n}} F_n(\underline{q}_{\underline{1}}, \dots, \underline{q}_{\underline{n}}) \eta_n^N(\underline{q}_{\underline{1}}, \dots, \underline{q}_{\underline{n}}; V, T)$$

onde a segunda linha define a densidade de probabilidade reduzida de n corpos $n_m^N(q_1, \dots, q_n; V, T)$.

Devido ao fato do potencial entre as N partículas ser uma função simétrica nas coordenadas, cada termo no somatório $\alpha = 1, 2, \dots, \frac{N!}{n!(N-n)!}$ dará uma contribuição idêntica, e a primeira linha da equação (II-12) pode ser reescrita na forma

$$\langle F_m^N(V, T) \rangle = Q_N^{-1}(V, T) \frac{N!}{n!(N-n)!} \int d\tilde{q}_1 \dots d\tilde{q}_n F_m(q_1, \dots, q_n) e^{-\beta V^N} \quad (\text{II-13})$$

Comparando a equação (II-12) com a equação (II-13), obtemos a seguinte expressão para a densidade de probabilidade reduzida dos n corpos.

$$n_m^N(q_1, \dots, q_n; V, T) = Q_N^{-1}(V, T) \frac{N!}{(N-n)!} \int \dots \int d\tilde{q}_{m+1} \dots d\tilde{q}_m e^{-\beta V^N} \quad (\text{II-14})$$

Se integrarmos a equação (II-14) em $q_1, \dots, q_n$ obteremos

$$\int \dots \int d\tilde{q}_1 \dots d\tilde{q}_m n_m^N(q_1, \dots, q_n; V, T) = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (\text{II-15})$$

No caso de termos um sistema em que o número N de partículas não é fixo, mas sim seu potencial químico μ , as médias devem ser tomadas no ensemble gran-canônico e a eq. (II-12) passa a ser escrita na forma

$$\langle F_m^\mu(V, T) \rangle \equiv \frac{1}{m!} \int \dots \int_{\tilde{q}_1} \dots \int_{\tilde{q}_m} F_m(q_1, \dots, q_m) m_m^\mu(q_1, \dots, q_m; V, T) \quad (II-16)$$

$$= \mathcal{Z}^{-1}(V, T, \mu) \sum_{N=m}^{\infty} \frac{1}{N!} \iint d^N q \, d^N p \, F_m^\mu(q^N) e^{-\beta[H^N - \mu N]}$$

onde $\mathcal{Z}(V, T, \mu)$ é a função gran-partição, definida por

$$\mathcal{Z}(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N!} Z_N \quad (II-17)$$

De forma semelhante à equação (II-14) podemos escrever

$$m_n^\mu(q_1, \dots, q_n; V, T) = \mathcal{Z}^{-1} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{1}{(N-n)!} \int d^N p \int_{\tilde{q}_{n+1}} \dots \int_{\tilde{q}_N} e^{-\beta[H^N - \mu N]} \quad (II-18)$$

e da mesma forma normalizamos $n_n^\mu(q_1, \dots, q_n; V, T)$ a

$$\int \dots \int_{\tilde{q}_1} \dots \int_{\tilde{q}_m} m_n^\mu(q_1, \dots, q_n; V, T) = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle \quad (II-19)$$

Observamos que tanto $n_m^N(q_1, \dots, q_n; V, T)$ quanto $n_n^\mu(q_1, \dots, q_n; V, T)$ são proporcionais à densidade de probabilidade de encontrarmos uma partícula qualquer em q_1 , outra em $q_2, \dots$ e assim sucessivamente até q_n e não um conjunto específico de partículas.

Se as partículas em um gás forem não correlacionadas, as funções de distribuição reduzidas tomam a forma

$$\eta_m^N(\underline{q}_1, \dots, \underline{q}_m; V, T) = \left(\frac{N}{V}\right)^m \quad (\text{II-20})$$

e

$$\eta_m^\mu(\underline{q}_1, \dots, \underline{q}_m; V, T) = \left\langle \frac{N}{V} \right\rangle^m \quad (\text{II-21})$$

Assim é conveniente introduzir novas funções distribuição $g_m^N(q_1, \dots, q_m; V, T)$, e $g_m^\mu(q_1, \dots, q_m; V, T)$ definidas por

$$\eta_m^N(\underline{q}_1, \dots, \underline{q}_m; V, T) = \left(\frac{N}{V}\right)^m g_m^N(\underline{q}_1, \dots, \underline{q}_m; V, T) \quad (\text{II-22})$$

e

$$\eta_m^\mu(\underline{q}_1, \dots, \underline{q}_m; V, T) = \left(\frac{\langle N \rangle}{V}\right)^m g_m^\mu(\underline{q}_1, \dots, \underline{q}_m; V, T) \quad (\text{II-23})$$

A função $g_m(q_1, \dots, q_m; V, T)$ se chama função radial".

No próximo capítulo veremos o porquê da necessidade de se conhecer a função distribuição radial, obtendo a dependência de algumas funções termodinâmicas com esta função.

II-3) - EXPANSÃO EM GRUPO

A expansão em grupo de Kahn e Uhlenbeck (3) é talvez o método mais simples de perturbação para o tratamento de um gás imperfeito. Uma grande classe de sistemas é descrito pelo Hamiltoniano clássico para N partículas

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \quad (\text{II-24})$$

onde $V_{ij} = V(\underline{q}_i - \underline{q}_j)$ é o potencial de interação entre as moléculas i e j . A integral sobre os momenta na definição da função de partição, eq. (II-03), pode ser efetuada, resultando em

$$Z_N(V, T, \mu) = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \int d^N \underline{q} \exp \left[-\beta \sum_{i,j} V_{ij} \right] \quad (\text{II-25})$$

onde $\lambda_T = (2\pi\hbar^2/mkT)^{1/2}$ é o comprimento de onda térmico.

Se o potencial entre as partículas V_{ij} for de curto alcance, então para valores grandes de separação entre as partículas $V_{ij} = 0$ e $\exp(-V_{ij}) = 1$. Assim é conveniente introduzir a função f_{ij} definida por

$$f_{ij} = e^{-\beta V_{ij}} - 1$$

(II-26)

Dessa forma f_{ij} torna-se zero fora da região de interação, e na região central, fortemente repulsiva, onde $V_{ij} \rightarrow \infty$, a função $f_{ij} = -1$. Portanto f_{ij} é um parâmetro melhor que V_{ij} para uma expansão.

Plotamos na figura (II-1), o gráfico para f_{ij} e V_{ij} em função da distância relativa entre as partículas.

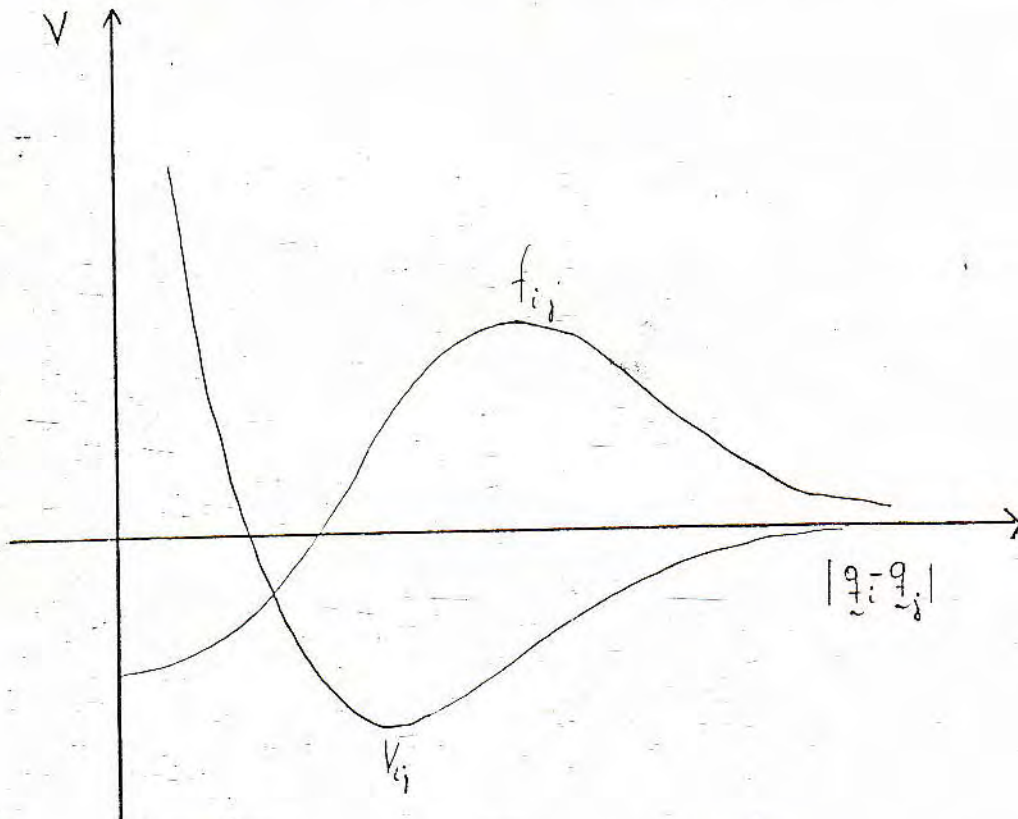


Figura (II-1) - Gráfico de f_{ij} e V_{ij}

A partir da equação (II-26), podemos definir uma nova função que chamaremos de "fator de Boltzmann modificado" $w_N(q_1, \dots, q_N)$, já que esta função não leva em conta a

contribuição dos momenta. O fator de Boltzmann completo é, $e^{-\beta H}$, onde,

$$H = H_0 + \sum_{i < j} V_{ij}(\underline{q}_{ij}) \quad (\text{II-27})$$

enquanto que a W_N é definida por

$$\prod_{(ij)}^{\frac{1}{2}N(N-1)} e^{-\beta V_{ij}} = e^{-\beta \sum_{(ij)} V_{ij}} \equiv W_N(\underline{q}_1, \dots, \underline{q}_N) \quad (\text{II-28})$$

Podemos agora reescrever a equação (II-07) como função do fator de Boltzmann modificado

$$Q_N(V, T) = \int \dots \int d\underline{q}_1 \dots d\underline{q}_N \prod_{(ij)}^{\frac{1}{2}N(N-1)} (1 + \frac{1}{T} V_{ij}) = \int \dots \int d\underline{q}_1 \dots d\underline{q}_N W_N(\underline{q}_1, \dots, \underline{q}_N) \quad (\text{II-29})$$

Semelhantemente a função gran partição será escrita na forma

$$\mathcal{Z}(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda_T^{3N} N!} e^{\beta N \mu} \int \dots \int d\underline{q}_1 \dots d\underline{q}_N W_N(\underline{q}_1, \dots, \underline{q}_N) \quad (\text{II-30})$$

Definimos a seguinte expansão em cumulantes para a função gran-partição

$$\mathcal{Z}(V, T, \mu) = \exp \left[\sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_T^{3l} l!} e^{\beta l \mu} \int \dots \int d\underline{q}_1 \dots d\underline{q}_l U_l(\underline{q}_1, \dots, \underline{q}_l) \right] \quad (\text{II-31})$$

Expandindo a eq. (II-31) em potências de $e^{\beta\mu/\lambda_T^3}$ e igualando os termos com os de igual ordem da eq. (II-30) obtemos as $U_N(q_1, \dots, q_N)$ em termos dos fatores de Boltzmann modificados. As funções $U_N(q_1, \dots, q_N)$ são chamadas de funções de Ursell, ou "funções de grupo". É de suma importância conhecermos estas funções, pois nos parágrafos seguintes faremos uso da densidade de probabilidade reduzida, que pode ser escrita como uma combinação das $U_N(q_1, \dots, q_N)$. Dessa forma, igualando os coeficientes, obteremos

$$U_1(q_1) = W_1(q_1)$$

$$U_2(q_1, q_2) = W_2(q_1, q_2) - W_1(q_1)W_1(q_2)$$

$$U_3(q_1, q_2, q_3) = W_3(q_1, q_2, q_3) - W_1(q_1)W_2(q_2, q_3)$$

(II-32)

$$- W_1(q_2)W_2(q_1, q_3) - W_1(q_3)W_2(q_1, q_2)$$

$$+ 2W_1(q_1)W_1(q_2)W_1(q_3)$$

II-4) - PROPRIEDADES TERMODINAMICAS

II-4-a): PROPRIEDADES TERMODINAMICAS E A FUNÇÃO DE PARTIÇÃO

Sabemos que as funções termodinâmicas tais como energia interna, entropia, etc., podem ser expressas como funções da função de partição, que por sua vez depende dos níveis de energia do sistema. Portanto se forem obtidas informações detalhadas sobre os níveis de energia do sistema é possível em princípio, calcular a função de partição e a partir dela as propriedades termodinâmicas do sistema físico. As relações correspondentes que podem ser encontradas em qualquer livro texto de Mecânica Estatística são, por exemplo,

Energia interna:

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right) \quad (\text{II-33})$$

Entropia:

$$S = k_B \ln Z_N + (U/T) \quad (\text{II-34})$$

Energia livre
de Helmholtz:

$$A = U - TS = -k_B T \ln Z_N \quad (\text{II-35})$$

Calor específico a volume constante:

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{k_B T^2 \frac{\partial \ln Z_N}{\partial T}}{\partial T} \right) \quad (\text{II-36})$$

Para os gases as variáveis mecânicas relevantes são a pressão e o volume e valem as relações adicionais

Pressão,

$$P = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N \quad (\text{II-37})$$

Entalpia,

$$H = U + PV$$

$$= k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_V + k_B T V \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_T \quad (\text{II-38})$$

Energia livre de Gibbs,

$$G = H - TS$$

$$= -k_B T \ln Z_N + k_B T V \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_T \quad (\text{II-39})$$

No parágrafo seguinte mostraremos a maneira de expressar essas variáveis em termos da função distribuição radial de 2 corpos.

II-4-b): PROPRIEDADES TERMODINAMICAS E A DENSIDADE DE PROBABILIDADE REDUZIDA

Vamos obter algumas relações para as variáveis termodinâmicas como pressão, energia, potencial químico e compressibilidade usando a função distribuição radial.

i) Energia interna:

A energia interna é justamente o valor esperado do Hamiltoniano. No ensemble canônico, temos

$$U(V,T,N) = \langle H \rangle = \frac{\int d^N p d^N q H e^{-\beta H}}{\int d^N p d^N q e^{-\beta H}} \quad (\text{II-40})$$

Usando a equação (II-24) segue

$$\begin{aligned} U(V,T,N) &= \frac{\iint d^N p d^N q \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j} V_{ij} \right) e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} e^{-\beta \sum_{i,j} V_{ij}}}{\iint d^N p d^N q e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} e^{-\beta \sum_{i,j} V_{ij}}} \\ &= \frac{\iint d^N p d^N q \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right) e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} e^{-\beta \sum_{i,j} V_{ij}}}{\iint d^N p d^N q e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} e^{-\beta \sum_{i,j} V_{ij}}} + \frac{\iint d^N p d^N q \left(\sum_{i,j} V_{ij} \right) e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} e^{-\beta \sum_{i,j} V_{ij}}}{\iint d^N p d^N q e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} e^{-\beta \sum_{i,j} V_{ij}}} \end{aligned} \quad (\text{II-41})$$

As integrais em dp podem ser resolvidas, resultando em

$$U(V, T, N) = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} N(N-1) \frac{\int \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 V(q_{12}) \int \dots \int d\mathbf{q}_3 \dots d\mathbf{q}_N e^{-\beta \sum_{i,j} V_{ij}}}{\int \dots \int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N e^{-\beta \sum_{i,j} V_{ij}}} \quad (\text{II-42})$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 V(q_{12}) n_2^N(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; V, T)$$

O primeiro termo do lado esquerdo é a contribuição cinética para a energia interna, e o segundo a contribuição devido à interação entre as partículas.

Para potenciais esfericamente simétrico, $V(\mathbf{q}_{ij}) = V(q_{ij}) = V(q)$ onde $\mathbf{q}_{ij} = |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|$, a densidade de probabilidade reduzida de duas partículas toma a forma $n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = n_2(\mathbf{q}_{12}; V, T)$. Fazendo uma troca de variáveis de integração, pelas coordenadas relativas e centro de massa e integrando em seguida sobre o centro de massa, teremos

$$U(V, T, N) = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int d\mathbf{q} 4\pi q^2 V(q) g_2^N(q; V, T) \quad (\text{II-43})$$

onde usamos a definição de g_2^N , eq. (II-22). Assim a função distribuição radial e o potencial $V(q)$ caracterizarão completamente o comportamento de um fluido clássico de partículas esfericamente simétricas.

(ii) Pressão

Vamos considerar uma caixa cubica de volume $V = L^3$ que contém N partículas. A caixa será suficientemente grande para que possamos desprezar os efeitos das paredes.. Da equação (II-37)

$$P = k_B T \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N(V, T) \right)_{T, N} = k_B T \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Q_N(V, T) \right)_{T, N} \quad (\text{II-44})$$

A segunda igualdade usa o fato de que o fator de Z_N que corresponde à integral sobre os momenta é independente do volume V . Usando o fato que

$$\frac{\partial f(V(L))}{\partial V} = \frac{\partial f}{\partial L^3} = \frac{L \partial f}{3V \partial L} \quad (\text{II-45})$$

segue

$$P = \frac{k_B T L}{3V} \left(\frac{\partial \ln Q_N(V, T)}{\partial L} \right)_{T, N} \quad (\text{II-46})$$

Fazendo na equação (II-07) a troca de variável $q_i = Lx_i$ tal que $q_i = L$ quando $x_i = 1$, $dq_i = Ldx_i$ ela adquire a forma

$$Q_N(V;T) = L^{3N} \int_0^L \dots \int_0^L dx_1 \dots dx_{3N} e^{-\beta V^N((Lx)^N)} \quad (\text{II-47})$$

Substituindo a eq. (II-47) na eq. (II-46) obtemos

$$\begin{aligned} \frac{P}{k_B T} &= \frac{L}{3V} \frac{1}{Q_N(V;T)} \frac{\partial Q_N(V;T)}{\partial L} \\ &= \frac{L}{3V} \frac{3N}{Q_N(V;T)} L^{3N-1} \int \dots \int dx_1 \dots dx_{3N} e^{-\beta V^N((Lx)^N)} \\ &\quad + \frac{L}{3V} \frac{1}{Q_N(V;T)} \int \dots \int dx_1 \dots dx_{3N} \left(-\beta \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial V}{\partial q_{ij}} \frac{\partial q_{ij}}{\partial L} \right) e^{-\beta V^N} \end{aligned} \quad (\text{II-48-a})$$

$$= \frac{N}{V} - \frac{N(N-1)\beta}{6V} \iint dq_1 dq_2 q_{12} \frac{\partial V(q_{12})}{\partial q_{12}} \frac{\int dq_3 \dots dq_N e^{-\beta V^N(q^N)}}{Q_N(V;T)}$$

Assim

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{N}{V} - \frac{\beta}{6V} \iint dq_1 dq_2 q_{12} \frac{\partial V}{\partial q_{12}} \eta_2^N(q_1, q_2; V; T) \quad (\text{II-48-b})$$

Para potenciais esfericamente simétricos a eq.

(II-48-b) torna-se

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{N}{V} - \frac{\beta}{6V} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int_0^\infty dq 4\pi q^2 \frac{\partial V}{\partial q} g_2^N(q; V; T) \quad (\text{II-48-c})$$

Assim obtivemos uma expressão para a pressão dependente unicamente da função distribuição radial.

(iii) Potencial químico

Vamos usar um pequeno truque para encontrar a expressão para o potencial químico. Se N (número de partículas) for muito grande, podemos escrever,

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T} \sim A(V,T,N) - A(V,T,N-1) \quad (\text{II-49})$$

Da equação (II-35) vem

$$\mu = -k_B T \ln Z_N + k_B T \ln Z_{N-1} \quad (\text{II-50})$$

As equações (II-07) e (II-25) dão,

$$Z_N(V,T) = (N! \lambda_T^{3N})^{-1} Q_N(V,T) \quad (\text{II-51})$$

$$Z_{N-1}(V,T) = [(N-1)! \lambda_T^{3(N-1)}]^{-1} Q_{N-1}(V,T)$$

Substituindo a eq. (II-51) na eq. (II-50) após alguns cancelamentos obtemos

$$\mu = -k_B T \ln \frac{Q_N(V,T)}{Q_{N-1}(V,T)} + k_B T \ln \frac{N!}{(N-1)!} + 3k_B T \ln \lambda_T \quad (\text{II-52})$$

Vamos introduzir a função

$$V^N(\underline{q}^N; \gamma) = \sum_{i=2}^N \gamma V(\underline{q}_{i1}) + \sum_{2 \leq i < j \leq N} V(\underline{q}_{ij}) \quad (\text{II-53})$$

que no limite $\gamma = 1$ coincide com o potencial $V^N(\underline{q}^N)$. A integral de configuração definida em função de $V^N(\underline{q}^N, \gamma)$ tem a seguinte propriedade,

$$Q_N(V, T; \gamma) \Big|_{\gamma=1} = V Q_N(V, T) \quad (\text{II-54})$$

e

$$Q_N(V, T; \gamma) \Big|_{\gamma=0} = V Q_{N-1}(V, T) \quad (\text{II-55})$$

logo

$$\ln \frac{Q_N(V, T)}{Q_{N-1}(V, T)} = \int_0^1 d\gamma \frac{d}{d\gamma} \ln Q_N(V, T; \gamma) + \ln V \quad (\text{II-56})$$

Substituindo a eq. (II-56) na eq. (II-52), temos

$$\frac{N}{k_B T} = \ln \left(\frac{N \lambda_T^3}{V} \right) - \int_0^1 d\gamma \frac{d}{d\gamma} \ln Q_N(V, T; \gamma) \quad (\text{II-57})$$

Com um pouco de álgebra se obtém

Com um pouco de álgebra se obtém

$$\frac{\mu}{k_B T} = \ln \left(\frac{N \lambda_T^3}{V} \right) + \frac{1}{N k_B T} \int_0^1 d\gamma \iint d\tilde{q}_1 d\tilde{q}_2 V(\tilde{q}_{12}) \eta_2^N(\tilde{q}_1, \tilde{q}_2; V, T) \quad (\text{II-58})$$

e para potenciais esfericamente simétricos

$$\frac{\mu}{k_B T} = \ln \left(\frac{N \lambda_T^3}{V} \right) + \left(\frac{N}{V} \right) \frac{1}{k_B T} \int_0^1 d\gamma \int_0^\infty 4\pi q^2 V(q) g_2^N(q, q; V, T) \quad (\text{II-59})$$

obtendo-se assim o potencial químico em termos da função distribuição radial

(iv) Compressibilidade

Para obtermos a compressibilidade isotérmica a partir da função distribuição radial vamos considerar a equação (II-19), para $n = 1$ e $n = 2$, obtendo

$$\langle N \rangle = \int d\tilde{q}_1 \eta_1^\mu(\tilde{q}_1; V, T) \quad (\text{II-60})$$

e

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle = \iint d\tilde{q}_1 d\tilde{q}_2 \eta_2^\mu(\tilde{q}_1, \tilde{q}_2; V, T) \quad (\text{II-61})$$

O potencial gran-canônico Ω está relacionado com a função de partição gran-canônica

$$\Omega(V, T, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z}(V, T, \mu) \quad (\text{II-62})$$

e com as médias $\langle N \rangle$ e $\langle N^2 \rangle$ por

$$\langle N \rangle = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (\text{II-63})$$

e

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = k_B T \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{V, T} = k_B T \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (\text{II-64})$$

Podemos relacionar o último membro da eq. (II-64) com a compressibilidade. Lembrando a relação de Gibbs-Duhein

$$S dT - V dp + \langle N \rangle d\mu = 0 \quad (\text{II-65})$$

vemos que para uma transformação a T fixo podemos escrever

$$d\mu = \frac{V}{N} dp \quad (\text{II-66})$$

e portanto

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \Big|_{T,V} = \frac{\langle N \rangle}{V} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial P} \Big|_{T,V} = \frac{\langle N \rangle^2}{V} \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial P} \Big|_{T,V} \quad (\text{II-67})$$

onde $n = \langle N \rangle / V$.

A compressibilidade isotérmica é definida por

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_{T, \langle N \rangle} = - \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial P} \Big|_{T,V} \quad (\text{II-68})$$

ou seja

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \Big|_{T,V} = \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T \quad (\text{II-69})$$

Substituindo a eq. (II-69) na eq. (II-64) vem

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{k_B T \langle N \rangle^2}{V} \kappa_T \quad (\text{II-70})$$

Subtraindo $\langle N \rangle$ em ambos os membros e usando as eqs. (II-60) e (II-61) se obtém

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\langle N \rangle} \int \frac{dq_1}{\tilde{\omega}_1} \frac{dq_2}{\tilde{\omega}_2} \left[n_2^\mu(q_1, q_2; V, T) - n_1^\mu(q_1; V, T) n_1^\mu(q_2; V, T) \right] \\ & = \frac{k_B T \langle N \rangle}{V} \kappa_T - 1 \end{aligned} \quad (\text{II-71})$$

No caso mais usual a interação entre as moléculas $V(\tilde{q}_1, \tilde{q}_2)$ depende apenas da distância $q = |\tilde{q}_1 - \tilde{q}_2|$. Neste caso a função $n_2^\mu(\tilde{q}_1, \tilde{q}_2)$ também só depende de q . Assim uma transformação de variável permite efetuar uma das integrais

triplos na eq. (II-71) e mais as integrais angulares, resultando

$$k_T = \frac{V}{k_B T \langle N \rangle} \left\{ 1 + \langle n \rangle \int_0^\infty dq \, 4\pi q^2 \left[g_2^\mu(q; V, T) - 1 \right] \right\} \quad (\text{II-72})$$

onde usamos a relação entre n_n^μ e g_n^μ , eq. (II-23). Esta equação se chama "equação de Ornstein-Zernike" ou equação da compressibilidade, escrita em termos da função distribuição radial. No parágrafo (IV-3) procuraremos representar graficamente a função densidade de probabilidade reduzida e a função distribuição radial de dois corpos $n_2(\underset{\sim}{q}_1, \underset{\sim}{q}_2)$.

CAPÍTULO III

A NECESSIDADE DE UM METODO DIAGRAMATICO

A função de partição gran canônica, conforme vimos no capítulo II, pode ser escrita na forma

$$\mathcal{Z}(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda_T^{3N} N!} e^{\beta \mu N} Q_N(V, T) \quad (\text{III-01})$$

Como o potencial é de curto alcance, torna-se conveniente escrevermos a $Q_N(V, T)$ na forma da equação (II-29). Assim a equação (III-01) será

$$\mathcal{Z}(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda_T^{3N} N!} e^{\beta \mu N} \int \prod_{i=1}^N d\mathbf{q}_i \prod_{i,j=1}^N \left(1 + f_{ij} \right)^{\frac{1}{2}N(N-1)} \quad (\text{III-02})$$

Os fatores de Boltzmann modificados, para uma, duas, três, ... partículas no volume V podem ser escritos em termos das funções $U_N(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$, como segue das equações (II-32)

$$W_1(\mathbf{q}_1) = U_1(\mathbf{q}_1)$$

$$W_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = U_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) + U_1(\mathbf{q}_1)U_1(\mathbf{q}_2)$$

$$W_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = U_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) + U_1(\mathbf{q}_1)U_2(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) +$$

vem

$$W_1(q_1) = e^{-\beta 0} = 1 \quad (\text{III-06})$$

$$W_2(q_1, q_2) = e^{-\beta V(q_1, q_2)} \quad (\text{III-07})$$

$$W_3(q_1, q_2, q_3) = \exp \left[-\beta \left(V(q_1, q_2) + V(q_1, q_3) + V(q_2, q_3) \right) \right] \quad (\text{III-08})$$

Como vemos, não há motivo para esperarmos que W_N Convirja a zero a medida que N aumenta, ou seja, não temos como cortar a série de $\mathcal{Z}$, eq. (II-29), em um número pequeno de termo. Já na expansão em cumulantes, eq. (II-31), os U_ℓ tendem a se tornar cada vez menos importantes a medida que ℓ aumenta, como veremos. Analizemos os primeiros U_ℓ . Das eqs. (II-32) podemos escrever

$$U_1(q_1) = e^{-\beta 0} = 1 \quad (\text{III-09})$$

$$U_2(q_1, q_2) = e^{-\beta V(q_1, q_2)} - e^{-\beta 0} e^{-\beta 0} = e^{-\beta V(q_1, q_2)} - 1 \quad (\text{III-10})$$

Notemos que $U_2(q_1, q_2)$ só é diferente de zero quando as partículas 1 e 2 estão próximas, ou seja $V(q_1, q_2) \neq 0$. Para U_3 temos

$$U_3(q_1, q_2, q_3) = e^{-\beta(V_{12}+V_{13}+V_{23})} - (e^{-\beta V_{12}} + e^{-\beta V_{13}} + e^{-\beta V_{23}}) + 2e^{-\beta 0} e^{-\beta 0} e^{-\beta 0} \quad (\text{III-11})$$

i) Se as partículas estiverem suficientemente afastadas

$$V_{12} = V_{13} = V_{23} = 0 \quad \text{e} \quad U_3(q_1, q_2, q_3) = 0$$

ii) Se somente duas partículas estiverem interagindo, por exemplo a 1 e 2

$$V_{12} \neq 0 ; \quad V_{23} = 0 ; \quad V_{13} = 0 \quad \therefore U_3(q_1, q_2, q_3) = 0$$

iii) Se $V_{12} \neq 0$ e $V_{13} \neq 0$ e $V_{23} = 0$

$$U_3(q_1, q_2, q_3) = e^{-\beta(V_{12}+V_{13})} - e^{-\beta V_{13}} - e^{-\beta V_{12}} + 1.$$

Note que somente nos casos em que as três partículas formam um grupo em interação simultânea (no caso iii as partículas 2 e 3 interagem indiretamente porque ambas estão interagindo com a 1, i.e., $V_{12} \neq 0$ e $V_{13} \neq 0$) é que U_3 é não nulo. O mesmo ocorre para $\ell > 3$, sendo U_ℓ não nulo apenas quando as partículas envolvidas estão suficientemente próximas a ponto de formarem um grupo em interação simultânea. Portanto, para gás suficientemente diluído é de esperar que $U_\ell \rightarrow 0$ rapidamente a medida que ℓ cresce. Isto ficará ainda mais claro pela representação diagramática que passamos a apresentar.

Como a função gran-partição contém termos com valores arbitrariamente grandes de N , é necessário encontrar um

procedimento sistemático para determinarmos e classificarmos os vários termos nas expressões para $W_N(q_1, \dots, q_N)$. Introduzimos a representação gráfica, exemplificando para alguns termos de W_N .

Para $N = 3$

$$W_3(q_1, q_2, q_3) = 1 + f_{12} + f_{13} + f_{23} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23}f_{13} \quad (\text{III-12})$$

Fazemos as seguintes associações:

$$\begin{aligned} 1 &\longleftrightarrow \begin{array}{c} 3 \\ \bullet \\ 1 \quad 2 \end{array} \\ f_{12} &\longleftrightarrow \begin{array}{c} 3 \\ \bullet \\ \text{---} \\ 1 \quad 2 \end{array} \\ f_{12}f_{23} &\longleftrightarrow \begin{array}{c} 3 \\ \bullet \\ \text{---} \diagup \\ 1 \quad 2 \end{array} \\ f_{12}f_{23}f_{13} &\longleftrightarrow \begin{array}{c} 3 \\ \bullet \\ \text{---} \triangle \\ 1 \quad 2 \end{array} \end{aligned} \quad (\text{III-13})$$

Dessa forma $W_3(q_1, q_2, q_3)$ pode ser substituído por,

$$W_3(q_1, q_2, q_3) = \begin{array}{c} 3 \\ \bullet \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} 3 \\ \bullet \\ \text{---} \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} 3 \\ \bullet \\ \diagup \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} 3 \\ \bullet \\ \diagdown \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} 3 \\ \bullet \\ \text{---} \triangle \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} 3 \\ \bullet \\ \text{---} \triangle \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} 3 \\ \bullet \\ \text{---} \triangle \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} 3 \\ \bullet \\ \text{---} \triangle \\ 1 \quad 2 \end{array} \quad (\text{III-14})$$

Nesta representação não há necessidade de fazer a distinção entre gráficos como $\begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \\ 1 \quad 2 \end{array}$ e $\begin{array}{c} \bullet \\ \diagdown \\ 1 \quad 2 \end{array}$ ou $\begin{array}{c} \bullet \\ \text{---} \triangle \\ 1 \quad 2 \end{array}$. Isto se justifica pelo fato de que só usaremos as integrais das funções $W_N(q_1, q_2, q_3, \dots, q_N)$ sobre todas as coordenadas, como

se pode ver pela eq. (II-29). Portanto podemos representar simplifcadamente W_3 por

$$W_3(q_1, q_2, q_3) = \text{diagram 1} + 3 \text{diagram 2} + 3 \text{diagram 3} + \text{diagram 4} \quad (\text{III-15})$$

Para $N = 4$

$$W_4(q_1, q_2, q_3, q_4) = \text{diagram 1} + 6 \text{diagram 2} + 12 \text{diagram 3} + 3 \text{diagram 4} + 4 \text{diagram 5} + 12 \text{diagram 6} + 4 \text{diagram 7} + 3 \text{diagram 8} + 12 \text{diagram 9} + 6 \text{diagram 10} + \text{diagram 11} \quad (\text{III-16})$$

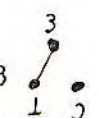
Ocorre que com o aumento de N , torna-se trabalhoso fazer todos gráficos para depois verificar quantos tem a mesma estrutura topológica. Assim é conveniente introduzir uma regra que nos dê os coeficientes em frente a cada gráfico. Este número pode ser obtido dividindo-se o fatorial do número de pontos, $N!$, pelo número de simetria. O número de simetria é o número de possíveis permutações dos pontos (moléculas) tal que o gráfico permaneça topologicamente inalterado, ou seja, as ligações permanecem as mesmas. Por exemplo  é topologicamente igual a  mas não igual a .

$$S = \frac{N!}{N^{\text{o}} \text{ de simetria}} \quad (\text{III-17})$$

Para um N qualquer o número total de gráficos é

$2^{N(N-1)/2}$. No caso de $N = 4$ temos 2^6 gráficos, muitos dos quais possuindo a mesma estrutura topológica.

Exemplificando

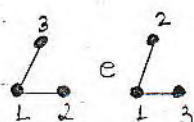
i)  = $3f_{13}$ em que $S = 3$



o número de simetria é 2, assim

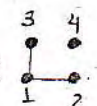
$$S = \frac{N!}{N^{\circ} \text{ de Sim.}} = \frac{3!}{2} = 3$$

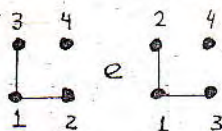
ii)  = $3f_{13}f_{12}$



o número de simetria é 2

$$S = \frac{N!}{N^{\circ} \text{ de Sim.}} = \frac{3!}{2} = 3$$

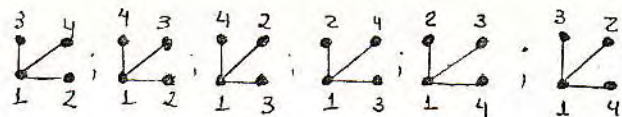
iii)  = $12f_{13}f_{12}$



número de simetria = 2

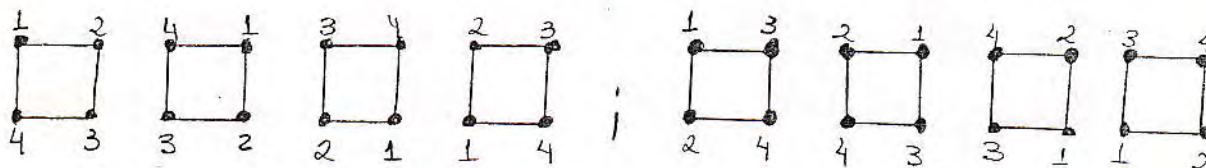
$$S = \frac{N!}{N^{\circ} \text{ de Sim.}} = \frac{4!}{2} = 12$$

iv)  = $4f_{13}f_{14}f_{12}$



$$S = \frac{N!}{N^{\circ} \text{ de Sim.}} = \frac{4!}{6} = 4$$

$$v) \quad 3 \begin{array}{c} \bullet \\ \text{---} \bullet \\ \text{---} \bullet \end{array} = 3f_{12}f_{13}f_{34}f_{24}$$



número de simetria = 8

$$S = \frac{N!}{N^{\circ} \text{ de Sim.}} = \frac{4!}{8} = 3$$

Assim, reunindo as expressões para W_1 , W_2 , W_3 e W_4 temos

$$W_1(q_1) = \bullet$$

$$W_2(q_1, q_2) = \bullet \bullet + \bullet \text{---} \bullet$$

$$W_3(q_1, q_2, q_3) = \bullet \bullet \bullet + 3 \bullet \bullet \text{---} \bullet + 3 \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet + \triangle$$

$$W_4(q_1, \dots, q_4) = \bullet \bullet \bullet \bullet + 6 \bullet \bullet \text{---} \bullet \bullet + 12 \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet + 3 \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet + 4 \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \quad (\text{III-18})$$

$$+ 12 \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet + 4 \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet + 3 \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet + 12 \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet + 6 \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet + \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet$$

Vemos que esse número cresce muito rapidamente com N . Além disso, a expansão de $Z_N(V, T, \mu)$ em termos dos W_N não é uma expansão rapidamente convergente, como vimos. Por outro lado a expansão em cumulantes, eq. (II-31), além de convergir

mais rapidamente, traz a vantagem adicional que o número de gráficos correspondentes a um cumulante $U_N(q_1, \dots, q_N)$ é muito menor que o correspondente número para os $W_N(q_1, \dots, q_N)$, como passamos a mostrar. Substituindo as eqs. (III-18) nas eqs. (II-32) vem

$$U_1(q_1) = \bullet$$

$$U_2(q_1, q_2) = \left(\begin{array}{c} \bullet \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ 2 \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \text{---} \bullet \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \bullet \\ 1 \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \bullet \\ 2 \end{array} \right) = \begin{array}{c} \bullet \text{---} \bullet \\ 1 \quad 2 \end{array}$$

$$U_3(q_1, q_2, q_3) = \left(\begin{array}{c} \bullet \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ 3 \end{array} + 3 \begin{array}{c} \bullet \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ 3 \end{array} + 3 \begin{array}{c} \bullet \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ 3 \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ 3 \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \bullet \\ 1 \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \bullet \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ 3 \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \text{---} \bullet \end{array} \right) \quad (III-19)$$

$$- \left(\begin{array}{c} \bullet \\ 2 \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \bullet \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ 3 \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \text{---} \bullet \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \bullet \\ 3 \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \bullet \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ 2 \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \text{---} \bullet \end{array} \right)$$

$$+ 2 \left(\begin{array}{c} \bullet \\ 1 \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \bullet \\ 2 \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \bullet \\ 3 \end{array} \right)$$

que, efetuando os cancelamentos, resulta em

$$U_3(q_1, q_2, q_3) = 3 \begin{array}{c} \bullet \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ 3 \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ 3 \end{array} \quad (III-20)$$

Semelhantemente se pode mostrar em qualquer ordem. Note que os gráficos correspondentes aos cumulantes não possuem pontos não ligados entre si mas não conectados ao restante do gráfico, como $\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array}$. Tais gráficos, em que cada ponto está ligado, por algum caminho, a cada outro ponto, chamam-se

"conexos". Os U_q podem portanto ser representados como

$$U_q(q_1, \dots, q_N) = \sum [\text{Todos gr\u00e1ficos conexos,} \quad (\text{III-21}) \\ \text{topologicamente distintos).}]$$

Em particular para $N = 4$

$$U_4(q_1, \dots, q_4) = 12 \text{ (diagrama 1)} + 4 \text{ (diagrama 2)} + 12 \text{ (diagrama 3)} + 3 \text{ (diagrama 4)} + 6 \text{ (diagrama 5)} + \text{ (diagrama 6)} \quad (\text{III-22})$$

Outra forte raz\u00e3o de escrevermos $Z_N(V, T, \mu)$ como uma expans\u00e3o em cumulantes \u00e9 que as integrais sobre as fun\u00e7\u00f5es $W_N(q_1, \dots, q_N)$ cont\u00eam diverg\u00eancias do tipo V^n , ($n = 1, \dots, N$), associados aos gr\u00e1ficos que n\u00e3o existem nas expans\u00f5es dos U_N . Exemplificando para o caso $N = 4$

$$\text{a) } \int \dots \int dq_1 \dots dq_4 \begin{pmatrix} 3 & 4 \\ \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = V^4 \quad (\text{III-23})$$

$$= \int \dots \int dq_1 \dots dq_4 \begin{pmatrix} 3 & 4 \\ \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = \int \dots \int dq_1 \dots dq_4 f_{12} f_{34} = V \iiint dq_2 dq_3 dq_4 f_{12} f_{34}$$

$$\text{b) } \int \dots \int dq_1 \dots dq_4 \begin{pmatrix} \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet \end{pmatrix} = \int \dots \int dq_1 \dots dq_4 f_{12} f_{34} - \left(\iint dq_1 dq_2 f_{12} \right) \left(\iint dq_3 dq_4 f_{34} \right)$$

$$= \left(V \int dq_1 f_{12} \right) \left(V \int dq_3 f_{34} \right) \quad (\text{III-24})$$

$$\begin{aligned}
 c) \quad \int \dots \int d\tilde{q}_1 \dots d\tilde{q}_4 \left(\begin{array}{cc} 1 & 2 \\ \diagdown & \diagup \\ 3 & 4 \end{array} \right) &= V \iiint d\tilde{q}_1 d\tilde{q}_2 d\tilde{q}_3 f_{12} f_{23} f_{13} \\
 &= V^2 \int d\tilde{q}_{31} d\tilde{q}_{21} \left(f(|\tilde{q}_{31}|) \right) \left(f(|\tilde{q}_{21}|) \right) \left(f(|\tilde{q}_{31} - \tilde{q}_{21}|) \right) \quad (\text{III-25})
 \end{aligned}$$

$$\text{onde } \tilde{q}_{31} = \tilde{q}_3 - \tilde{q}_1 \quad \text{e} \quad \tilde{q}_{21} = \tilde{q}_2 - \tilde{q}_1$$

Faremos a seguir algumas aplicações da teoria gráfica, na expansão virial da equação de estado.

CAPITULO IV

APLICAÇÕES DO METODO DIAGRAMATICO

IV-1 - A EQUAÇÃO DE ESTADO DE UM GAS IMPERFEITO:

EXPANÇÃO VIRIAL

A constatação em laboratório de que os gases reais não seguem bem a lei dos gases ideais foi interpretada por van der Walls que supôs que as moléculas se atraem quando estão relativamente próximas e se repelem quando a distância entre elas é muito pequena.

Uma maneira de tratar quantitativamente esse desvio é acrescentando ao segundo membro da equação dos gases ideais,

$$P\tilde{V}/kT = 1 \quad (IV-01)$$

onde,

$$\tilde{V} = V/\langle N \rangle \quad (IV-02)$$

uma série de potências da densidade, na forma

$$PV/kT = 1 + B_2(T)/\tilde{V} + B_3(T)/\tilde{V}^2 + \dots \quad (IV-03)$$

que se chama "expansão virial". Os coeficientes $B_2(T)$, $B_3(T)$, $B_4(T)$, ..., são chamados o segundo, terceiro, quarto, ..., coeficientes viriais. Uma forma típica de potencial intermolecular é mostrado na figura (IV-1)

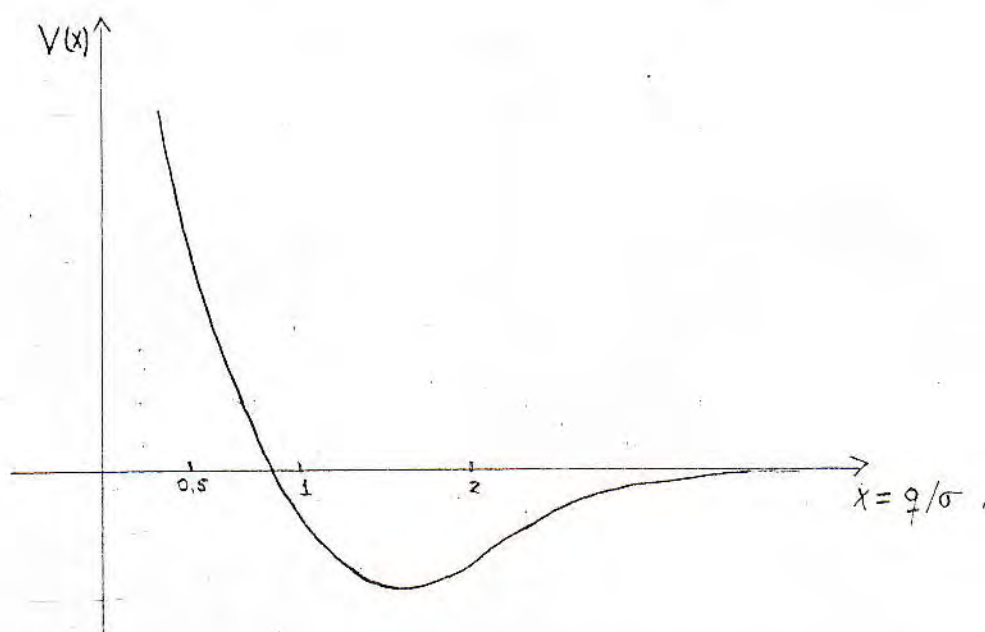


Figura (IV-1) - Potencial típico entre moléculas

Os coeficientes viriais tomam uma forma simples na maneira de calcular utilizando-se a representação gráfica. Da equação de Euler para o gran-potencial, $\Omega = -PV$, tiramos

$$P = \frac{\Omega(V, T, \mu)}{V} = \frac{k_B T \int_0^\infty \mathcal{Z}(V, T, \mu)}{V} \quad (\text{IV-04})$$

Usando a eq. (II-31) na eq. (IV-04) segue

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{k_B T}{V} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell!} \frac{1}{\lambda_T^{3\ell}} e^{\beta \ell \mu} \int \dots \int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_\ell U_\ell(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_\ell) \\
 &= k_B T \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{b_\ell(V, T) e^{\beta \ell \mu}}{\lambda_T^{3\ell}}
 \end{aligned}
 \tag{IV-05}$$

onde

$$b_\ell(V, T) = \frac{1}{V \ell!} \int \dots \int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_\ell U_\ell(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_\ell)
 \tag{IV-06}$$

é denominada integral de grupo.

A densidade de partículas pode ser obtida por

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right) = \frac{\partial P}{\partial \mu} \bigg|_V = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{\ell b_\ell(V, T) e^{\beta \ell \mu}}{\lambda_T^{3\ell}}
 \tag{IV-07}$$

A expansão virial da equação de estado, eq. (IV-03), tem a forma geral

$$\frac{PV}{\langle N \rangle k_B T} = \sum_{\ell=1}^{\infty} B_\ell(T) \left(\frac{\langle N \rangle}{V} \right)^{\ell-1}
 \tag{IV-08}$$

Para determinar o coeficiente virial B_ℓ consideraremos todas as equações no limite termodinâmico ($V \rightarrow \infty$, $\langle N \rangle \rightarrow \infty$), tal que $\langle N \rangle / V = \text{cte}$, e $b_\ell(V, T) \rightarrow b_\ell(T)$. Combinando as eqs. (IV-07), (IV-05) e (IV-08) vem

$$\left(\sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{b_{\ell}(T) e^{\beta \ell \mu}}{\lambda_T^{3\ell}} \right) \left(\sum_{m=1}^{\infty} \frac{n b_m(T) e^{\beta m \mu}}{\lambda_T^{3m}} \right)^{-1} = \sum_{\ell=1}^{\infty} B_{\ell} \left(\sum_{m=1}^{\infty} \frac{n b_m(T) e^{\beta m \mu}}{\lambda_T^{3m}} \right)^{\ell-1} \quad (\text{IV-09})$$

Expandindo ambos os lados e igualando os coeficientes de mesma potência de $\lambda_T^{-3} \exp(\beta \mu)$ obtemos para os quatro primeiros coeficientes viriais (4,5),

$$B_1(T) = b_1(T) = 1$$

$$B_2(T) = -b_2(T)$$

$$B_3(T) = 4b_2(T) - 2b_3(T)$$

(IV-10)

$$B_4(T) = -20b_2^3(T) + 18b_2(T)b_3(T) - 30b_4(T).$$

Usando a definição de b_{ℓ} dado na eq. (IV-06) nas expressões (IV-10) pode-se obter uma forma geral para os coeficientes $B_n(T)$. Desenvolvendo a eq. (IV-10), temos

$$i) \quad B_1(T) = b_1(T) = \frac{1}{V} \int d\tilde{q}_1 U_1(\tilde{q}_1) = \frac{1}{V} \int d\tilde{q}_1 = 1 = \bullet$$

$$\begin{aligned} ii) \quad B_2(T) = -b_2(T) &= -\frac{1}{2V} \iint d\tilde{q}_1 d\tilde{q}_2 U_2(\tilde{q}_1, \tilde{q}_2) = -\frac{1}{2V} \iint d\tilde{q}_1 d\tilde{q}_2 f_{12} \\ &= -\frac{1}{2V} \iint d\tilde{q}_1 d\tilde{q}_2 (\bullet \rightarrow \bullet) \end{aligned}$$

$$iii) \quad B_3(T) = 4 b_2^2(T) - 2 b_3(T)$$

$$= 4 \frac{1}{4V^2} \left[\iint \frac{dq}{\tilde{t}_1} \frac{dq}{\tilde{t}_2} (\bullet \longrightarrow \bullet) \right]^2 - 2 \frac{1}{6V} \iiint \frac{dq}{\tilde{t}_1} \frac{dq}{\tilde{t}_2} \frac{dq}{\tilde{t}_3} (\text{3 dots} + \triangle)$$

$$= \frac{1}{V^2} \left[\iint \frac{dq}{\tilde{t}_1} \frac{dq}{\tilde{t}_2} (\bullet \longrightarrow \bullet) \right] - \frac{1}{V} \iiint \frac{dq}{\tilde{t}_1} \frac{dq}{\tilde{t}_2} \frac{dq}{\tilde{t}_3} (\text{3 dots}) - \frac{1}{3V} \iiint \frac{dq}{\tilde{t}_1} \frac{dq}{\tilde{t}_2} \frac{dq}{\tilde{t}_3} (\triangle)$$

$$= \frac{1}{V^2} \left[\iint \frac{dq}{\tilde{t}_1} \frac{dq}{\tilde{t}_2} f_{12} \right]^2 - \frac{1}{V} \iiint \frac{dq}{\tilde{t}_1} \frac{dq}{\tilde{t}_2} \frac{dq}{\tilde{t}_3} f_{12} f_{23} - \frac{1}{3V} \iiint \frac{dq}{\tilde{t}_1} \frac{dq}{\tilde{t}_2} \frac{dq}{\tilde{t}_3} f_{12} f_{23} f_{13}$$

O primeiro e o segundo termo cancelam-se como mostramos a seguir. Fazendo uma troca de variáveis

$$q = q_1 - q_2 \quad ; \quad \frac{dq}{\tilde{t}_1} \frac{dq}{\tilde{t}_2} \rightarrow \frac{dq}{\tilde{t}_1} \frac{dq}{\tilde{t}_2}$$

o primeiro termo fica

$$\frac{1}{V^2} \left[\iint \frac{dq}{\tilde{t}_1} \frac{dq}{\tilde{t}_2} f_q \right]^2 = \frac{V^2}{V^2} \left[\int \frac{dq}{\tilde{t}_1} f_q \right]^2 = \int \frac{dq}{\tilde{t}_1} (\bullet \longrightarrow \bullet) \int \frac{dq'}{\tilde{t}_1} (\bullet \longrightarrow \bullet)$$

Semelhantemente, com a troca de variáveis

$$q = q_1 - q_3 \quad ; \quad q' = q_2 - q_3 \quad ; \quad \frac{dq}{\tilde{t}_1} \frac{dq}{\tilde{t}_2} \frac{dq}{\tilde{t}_3} \longrightarrow \frac{dq}{\tilde{t}_1} \frac{dq'}{\tilde{t}_2} \frac{dq}{\tilde{t}_3}$$

o segundo termo fica

$$\frac{1}{V} \int \underline{dq}_1 f_{\underline{q}_1} \int \underline{dq}_2' f_{\underline{q}_2'} \int \underline{dq}_3 = \int \underline{dq}_1 (\bullet \text{---} \bullet) \int \underline{dq}_2' (\bullet \text{---} \bullet)$$

Logo,

$$B_3(T) = - \frac{1}{3V} \iiint \underline{dq}_1 \underline{dq}_2 \underline{dq}_3 \int_{12} \int_{13} \int_{23} = - \frac{1}{3V} \iiint \underline{dq}_1 \underline{dq}_2 \underline{dq}_3 (\Delta) \quad (\text{IV-11})$$

Desenvolvendo para termos de ordem mais alta, chegamos a uma forma geral para os coeficientes Viriais, $B_n(T)$,

$$B_n(T) = - \frac{1}{n} \frac{1}{(n-2)!} \frac{1}{V} \int \dots \int \underline{dq}_1 \dots \underline{dq}_n V_n(\underline{q}_1, \dots, \underline{q}_n) \quad (\text{IV-12})$$

onde V_n é a "função estrela", definida por

$$V_n(\underline{q}_1, \dots, \underline{q}_n) = \sum (\text{Todos diferentes gráficos estrêlas de } n \text{ partículas}) \quad (\text{IV-13})$$

Um gráfico estrela é um gráfico que possui todos os seus pontos ligados de tal forma que se retirarmos um ponto (com suas conexões) o gráfico remanescente é ainda um gráfico conexo. Como exemplo, mostramos abaixo as expressões diagramáticas para V_n até quinta ordem:

$$V_2(q_{\tilde{1}}, q_{\tilde{2}}) = \text{---} \text{---}$$

$$V_3(q_{\tilde{1}}, q_{\tilde{2}}, q_{\tilde{3}}) = \triangle$$

$$V_4(q_{\tilde{1}}, \dots, q_{\tilde{4}}) = 3 \text{---} \text{---} + 6 \text{---} \text{---} + \text{---} \text{---}$$

(IV-14)

$$V_5(q_{\tilde{1}}, \dots, q_{\tilde{5}}) = 12 \text{---} \text{---} + 60 \text{---} \text{---} + 10 \text{---} \text{---} + 60 \text{---} \text{---} + 30 \text{---} \text{---}$$

$$+ 10 \text{---} \text{---} + 15 \text{---} \text{---} + 30 \text{---} \text{---} + 10 \text{---} \text{---} + \text{---} \text{---}$$

O coeficiente numérico que multiplica cada gráfico é o fator S introduzido no capítulo III.

Na próxima seção calcularemos explicitamente o coeficiente virial B_2 para alguns potenciais intermoleculares e compararemos com os resultados experimentais. Quando a densidade do gás não for muito alta o primeiro termo de correção da eq.(IV-03), B_2 , é suficiente para corrigir a equação de estado.

IV-2 : EXEMPLOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR

Nesta seção trataremos de encontrar o coeficiente B_2 que aparece na equação de estado, eq. (IV-03), em exemplos explícitos de potenciais. Enfocaremos três tipos de potenciais os quais historicamente tem sido de grande valia para a compreensão destes coeficientes, que são: (a) Caroco Central (b) Poço Quadrado e (c) Lennard-Jones.

Das equações (IV-12) e (IV-14) o segundo coeficiente virial é escrito como,

$$B_2(T) = - \frac{1}{2V} \iint d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 f(\mathbf{q}_{12}) = - \frac{1}{2} \int d\mathbf{q}_{12} \left(e^{-\beta V(\mathbf{q}_{12})} - 1 \right) \quad (\text{IV-15})$$

(a) POTENCIAL CAROCO CENTRAL - Este potencial, também conhecido como "esfera rígida" é mostrado na figura (IV-2), e é definido por

$$V_{CC} = \begin{cases} \infty & \text{se } q < \sigma \\ 0 & \text{se } q > \sigma \end{cases} \quad (\text{IV-16})$$

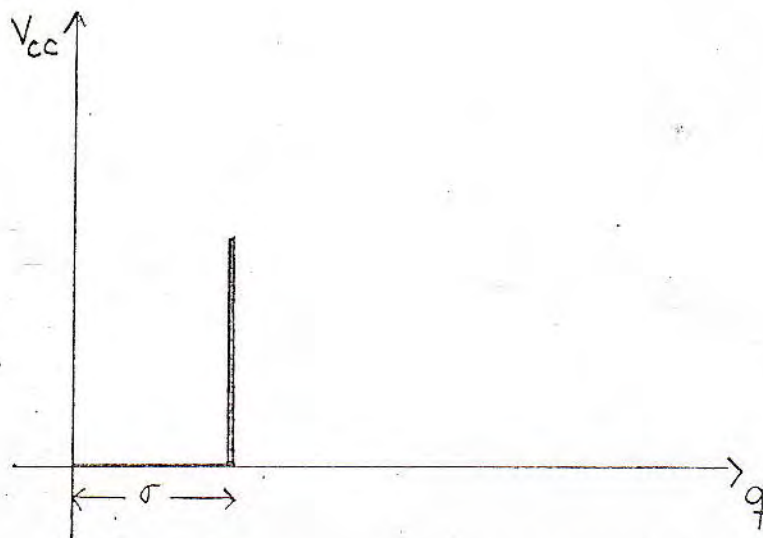


Fig.(IV-2) - Potencial Carço Central

sendo σ o raio do carço central. Da eq. (IV-15) e usando a eq. (IV-16) encontramos,

$$B_2(T)_{cc} = -\frac{1}{2} \int_0^\sigma dq \, 4\pi q^2 (-1) = \frac{2\pi\sigma^3}{3} = b_0 \quad (\text{IV-17})$$

ou seja $B_2(T)$ é independente da temperatura.

(b) POTENCIAL POÇO QUADRADO - O potencial Poço Quadrado é definido por

$$V_{PQ}(q) = \begin{cases} \infty & ; 0 < q < \sigma \\ -\epsilon & ; \sigma < q < R\sigma \\ 0 & R\sigma < q \end{cases} \quad (IV-18)$$

e é mostrado na figura IV-3.

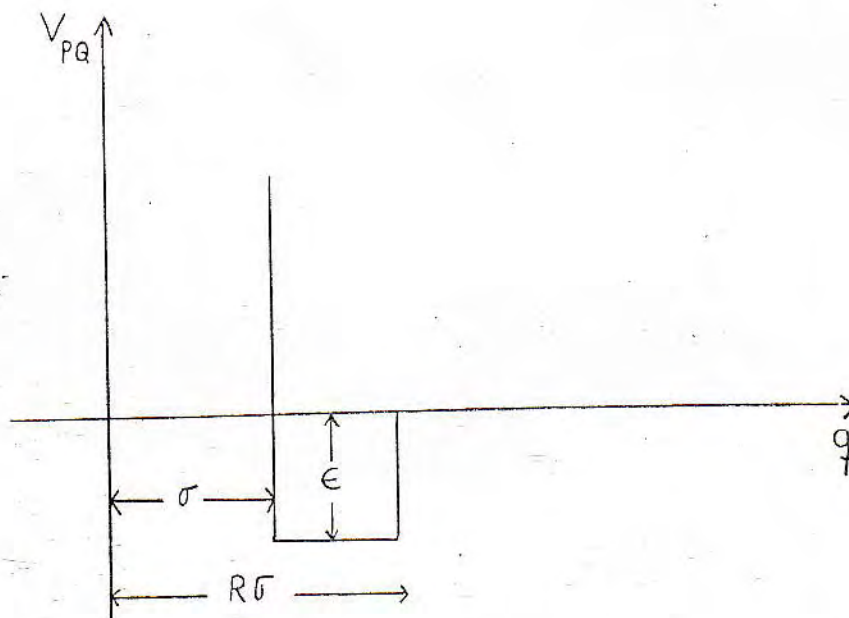


Figura IV-3 - Potencial Poço Quadrado

O segundo coeficiente para este potencial nos dá, usando a eq. (IV-15) e a eq. (IV-18)

$$B_2(\tau)_{PQ} = \frac{1}{2} \int_0^\sigma dq \, 4\pi q^2 - \frac{1}{2} \int_\sigma^{R\sigma} 4\pi q^2 (e^{\beta\epsilon} - 1) dq \quad (IV-19)$$

que nos dá,

$$B_2(T)_{PQ} = \frac{2\pi\sigma^3}{3} \left[1 - (R^3 - 1)(e^{\beta\epsilon} - 1) \right] \quad (IV-20)$$

Os valores de ϵ/k e R podem ser obtido para um grande número de moléculas (7), a partir do gráfico do segundo coeficiente virial dado pela eq. (IV-20). Este potencial é particularmente útil na descrição do comportamento da equação de estado de gases constituídos por moléculas complexas, já que esta função potencial possui três constantes, σ , R e ϵ que podem ser ajustadas.

TABELA IV-1

Constantes de força para o potencial Poço Quadrado obtida da equação do segundo coeficiente virial

GÁS	σ (Å)	$b_0 = \frac{2}{3}\pi N\sigma^3$ (cc/mol)	R	ϵ/R (K)
Ne	2,38	17,05	1,87	19,5
Ar	3,16	39,87	1,85	69,4
N ₂	3,29	59,16	1,87	53,7
CH ₄	3,35	58,22	1,6	142,5

O resultado de $B_2(T)$ para o potencial Poço Quadrado não pode ser aplicado para gases a altas temperaturas, já que este potencial não permite a interpenetração das moléculas nas colisões com alta energia que predomina a temperaturas elevadas. Na tabela IV-1 usamos a notação b_0^1 para indicar que o cálculo é feito não mais para cada molécula, mas sim por mol.

(c) POTENCIAL LENNARD-JONES - O potencial Lennard-Jones é definido por

$$V_{LJ}(q) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{q} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{q} \right)^6 \right] \quad (IV-21)$$

e tem a forma da figura (IV-4).

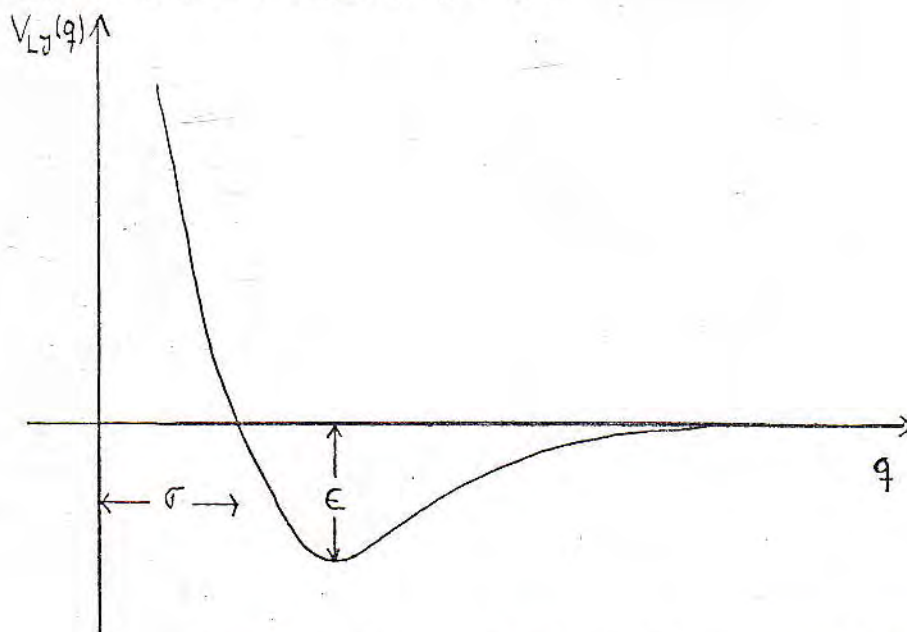


Figura (IV-4): Potencial Lennard-Jones

Ele tem sido usado frequentemente para calcular as propriedades da matéria nos estados gasoso, líquido e sólido. Daí a importância dos cálculos dos coeficientes viriais para este importante modelo. A inclinação gradual no caroço se deve ao fato de se considerar que as partículas com alta energia podem penetrar no mesmo. Introduzimos as seguintes quantidades reduzidas,

$$q^* = q/\sigma \quad ; \quad T^* = k_B T / \epsilon \quad (IV-22)$$

$$B_2^*(T) = B_2(T) / \left(\frac{2\pi}{3} \tilde{N} \sigma^3 \right) = \frac{B_2(T)}{b'_0}$$

O segundo coeficiente virial pode ser obtido analiticamente para o potencial Lennard-Jones e tem a forma

$$B_2^*(T) = - \frac{4}{T^*} \int_0^\infty q^{*2} \left[\frac{12}{q^{*12}} + \frac{6}{q^{*6}} \right] e^{-\frac{4}{T^*} \left(\frac{1}{q^{*12}} - \frac{1}{q^{*6}} \right)} dq^* \quad (IV-23)$$

Quando $\exp[(4/T^*)q^{*-6}]$ for expandido em uma série infinita, cada termo desta série pode ser encontrado analiticamente e chegamos a seguinte expressão para $B_2(T)$

$$B_2(T) = b'_0 B^*(T^*) = \sum_{j=0}^{\infty} \alpha^{(j)} T^{*- (2j+1)/4} \quad (IV-24)$$

onde os coeficientes são dados por

$$\alpha^{(j)} = \frac{2^{j+\frac{1}{2}}}{4j!} \Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right) \quad (\text{IV-25})$$

A curva do segundo coeficiente, eq. (IV-24) é plotada na figura IV-5. A partir dela e usando a eq. (IV-08) para $\ell = 2$ podemos ajustar σ e ϵ de tal forma que os pontos experimentais coincidam com a curva teórica. O somatório em (IV-24) converge muito rapidamente para T^* maior que 4, mas para valores pequenos de T^* a convergência é bem lenta. Alguns valores de $B^*(T^*)$ para T^* no intervalo de 0,3 à 400 são encontrados na referência 7. Na figura IV-5 mostramos $B^*(T^*)$ versus T^* para os potenciais Poço Quadrado e Lennard-Jones de algumas substâncias, juntamente com os pontos experimentais de alguns gases. A tabela IV-2 nos dá os parâmetros ϵ/k , σ e b_0 para estes gases. Podemos notar que para o gás Hélio, os pontos experimentais não coincidem com nenhuma das curvas, qualquer que seja o ajuste feito nas constantes. Isto se deve ao fato do gás ser constituído de moléculas leves o que nos obriga a utilizar outra estatística. A curva de $B_2(T^*)$ para esse gás é feita pela Mecânica Quântica, pelo método descrito na parte II desta dissertação.

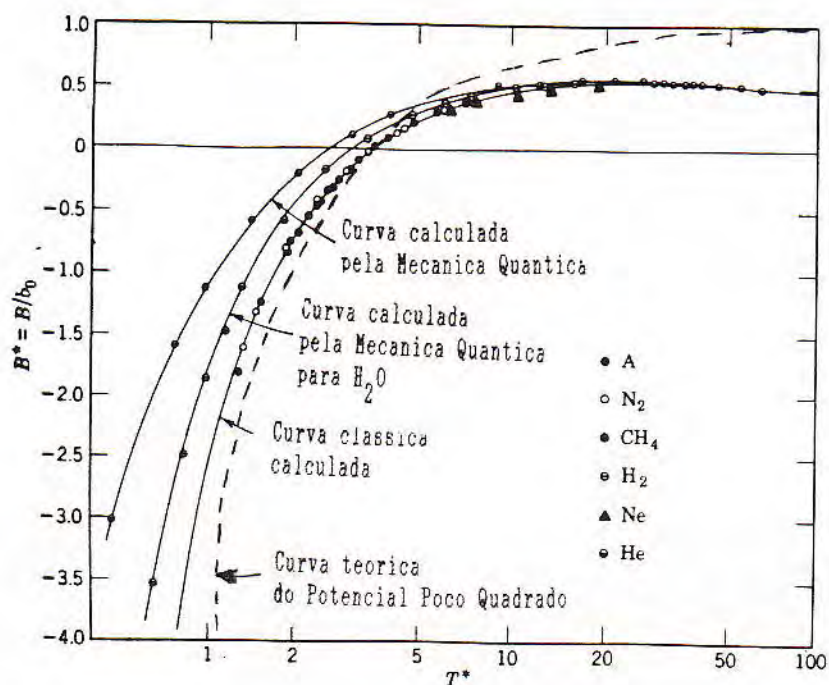


Figura IV-5 - Segundo coeficiente Virial reduzido para o potencial Lennard-Jones. A curva clássica de $B^*(T^*)$ é mostrada junto com os pontos experimentais para vários gases.

O potencial Lennard-Jones dá valores de $B^*(T^*)$ em ótima concordância com os valores experimentais. Para altas temperaturas $B^*(T^*)_{LJ}$ do gás Hélio exibe um máximo que $B^*(T^*)_{PQ}$ teórico não possui. Este máximo ocorre devido à penetração de partículas dentro do caroço e é observado para o Hélio (8). De forma idêntica o terceiro coeficiente virial pode ser obtido (6), ele contém informações sobre a função de grupo para três corpos.

TABELA IV-2

Constante de Força para o potencial Lennard-Jones, calculado do segundo coeficiente virial

GAS	ϵ/k (K)	σ (Å)	b' (cc/mol)
Ne	34,9	2,78	27,10
A	119,8	3,405	49,80
N ₂	95,05	3,698	63,78
CH ₄	148,2	3,817	70,16

IV-3 : DENSIDADE DE PROBABILIDADE REDUZIDA

Como já foi mostrado no capítulo II a densidade de probabilidade reduzida, assim como a função distribuição radial tem uma importância fundamental na teoria microscópica do estado do fluido. Assim é conveniente encontrarmos uma expressão geral para a expansão virial dessas funções. Para isso introduzimos uma função geratriz $\mathcal{L}(V, T, \mu; \{\theta\})$ para a densidade de probabilidade reduzida

$$\mathcal{L}(V, T, \mu; \{\theta\}) \equiv \mathcal{L}^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} x^N \int \dots \int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N W_N(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N; \{\theta\}) \quad (\text{IV-26})$$

$$\text{onde } x \equiv e^{-\beta\mu} / \lambda_T^3$$

$\mathcal{L}(V, T, \mu; \{\theta\})$ é um funcional linear no espaço das funções $\theta(\mathbf{q}_j)$

$$W_N(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N; \{\theta\}) = \theta_1 \theta_2 \dots \theta_N e^{-\beta V^N(\mathbf{q}^N)} \quad (\text{IV-27})$$

e $\theta_j = \theta(\mathbf{q}_j)$ é uma função arbitrária de $\mathbf{q}_j$ (função de prova).

Lembrando que a derivada funcional pode ser representada pela função delta de Dirac

$$\frac{\delta \Theta(q)}{\delta \Theta(q')} = \delta(q - q') \quad (\text{IV-28})$$

podemos verificar que derivando convenientemente a $\mathcal{Q}(V, T, \mu, \{\theta\})$ e fazendo $\{\theta\} = 1$ reproduzimos a definição das n_n^μ , eq. (II-18). Em particular

$$n_1^\mu(\underline{q}_1; V, T) = \lim_{\{\theta\} \rightarrow 1} \frac{\delta \mathcal{Q}}{\delta \theta_1} \quad (\text{IV-29})$$

$$n_2^\mu(\underline{q}_1, \underline{q}_2; V, T) = \lim_{\{\theta\} \rightarrow 1} \frac{\delta^2 \mathcal{Q}}{\delta \theta_1 \delta \theta_2} \quad (\text{IV-30})$$

e em geral

$$n_n^\mu(\underline{q}_1, \dots, \underline{q}_n; V, T) = \lim_{\{\theta\} \rightarrow 1} \frac{\delta^n \mathcal{Q}}{\delta \theta_1 \dots \delta \theta_n} \quad (\text{IV-31})$$

A função geratriz pode ser escrita em termos de uma expansão em cumulantes

$$\mathcal{Q}(V, T, \mu) = \mathcal{Z}^{-1}(V, T, \mu) \exp \left[\mathcal{K}(V, T, \mu; \{\theta\}) \right] \quad (\text{IV-32})$$

onde

$$\mathcal{K}(V, T, \mu; \{\theta\}) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell!} \chi^{\ell} \int \dots \int d\tilde{q}_1 \dots d\tilde{q}_{\ell} U_{\ell}(\tilde{q}_1, \dots, \tilde{q}_{\ell}; \{\theta\}) \quad (\text{IV-33})$$

Note que para $\{\theta\} = 1$ a função $\mathcal{K}$ se reduz à função gran-partição

$$\lim_{\{\theta\} \rightarrow 1} \exp \left[\mathcal{K}(V, T, \mu; \{\theta\}) \right] = \mathcal{Z}(V, T, \mu) \quad (\text{IV-34})$$

e

$$\lim_{\{\theta\} \rightarrow 1} \mathcal{Z}(V, T, \mu; \{\theta\}) = 1 \quad (\text{IV-35})$$

Substituindo a eq. (IV-32), nas eqs. (IV-29) e (IV-30) e usando a eq. (IV-34), encontramos as seguintes expansões em grupo para a densidade de probabilidade reduzida

$$\eta_1^{\mu}(\tilde{q}_1; V, T) = \lim_{\{\theta\} \rightarrow 1} \frac{\delta \mathcal{K}}{\delta \theta_1} \quad (\text{IV-36})$$

e

$$\eta_2^{\mu}(\tilde{q}_1, \tilde{q}_2; V, T) = \lim_{\{\theta\} \rightarrow 1} \left[\frac{\delta^2 \mathcal{K}}{\delta \theta_2 \delta \theta_1} + \frac{\delta \mathcal{K}}{\delta \theta_2} \frac{\delta \mathcal{K}}{\delta \theta_1} \right] \quad (\text{IV-37})$$

Pode-se obter expressões análogas para as densidades de probabilidade reduzidas em ordens mais altas, mas em nosso trabalho estaremos interessados somente até a segunda ordem. A eq. (IV-31), possui a mesma forma estrutural que a eq. (II-31), (expansão em grupo para a função gran-partição e da mesma forma que as funções de grupo $U_\ell(q_1, \dots, q_\ell; \{\theta\})$ assim é conveniente representa-las por gráficos com pequenas diferenças. O que as diferenciara é que a cada ponto "i" de um dado gráfico, multiplicamos pelo fator θ_i , além da função f_{ij} para cada linha que liga os pontos i e j. Por exemplo $\bullet \text{---} \bullet = \theta_1 \theta_2 f_{12} = \theta(q_1) \theta(q_2) f(q_1 - q_2)$.

Usando a representação gráfica dos U_ℓ apresentada no capítulo III, a eq. (IV-31) adquire a forma

$$\begin{aligned} \mathcal{K}(V, T, \mu; \{\theta\}) = & \chi \int d\tilde{q}_1 (\bullet) + \chi^2 \iint d\tilde{q}_1 d\tilde{q}_2 \left(\frac{1}{2} \bullet \text{---} \bullet \right) + \\ & \chi^3 \int \dots \int d\tilde{q}_1 d\tilde{q}_2 d\tilde{q}_3 \left(\frac{1}{2} \Delta + \frac{1}{6} \Delta \right) + \chi^4 \int \dots \int d\tilde{q}_1 \dots d\tilde{q}_4 \left(\frac{1}{2} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \right. \\ & \left. \frac{1}{6} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} + \frac{1}{8} \square + \frac{1}{4} \square + \frac{1}{24} \boxtimes \right) + \dots \end{aligned} \quad (\text{IV-38})$$

O fator numérico que aparece em frente a cada gráfico de ordem ℓ é o inverso de seu número de simetria, sem o fator $\ell!$, como na expansão dos U_ℓ porque na eq. (IV-33) que relaciona $\mathcal{K}$ com os U_ℓ há o fator $1/\ell!$.

Para obtermos $n_1^\mu(q_1; V, T)$ e $n_2^\mu(q_1, q_2; V, T)$ temos que realizar a derivada funcional de $\mathcal{K}(V, T, \mu; \{\theta\})$ e em seguida tomar o limite para $\{\theta\} \rightarrow 1$. Isso corresponde a remover um

ponto e uma variável de integração de cada gráfico em todos caminhos possíveis. Reagrupando todos os gráficos de estruturas topológicas idênticas, obteremos a seguinte expressão para a primeira derivada funcional

$$\eta_1^\mu(q_{\tilde{1}}; V, T) = \chi + \chi^2 \int d\tilde{q}_{\tilde{2}} (\text{diagrama}) + \chi^3 \iint d\tilde{q}_{\tilde{2}} d\tilde{q}_{\tilde{3}} \left(\text{diagrama} + \frac{1}{2} \text{diagrama} + \frac{1}{2} \text{diagrama} \right) + \chi^4 \int \dots \int d\tilde{q}_{\tilde{1}} \dots d\tilde{q}_{\tilde{4}} \left(\text{diagrama} + \text{diagrama} + \frac{1}{2} \text{diagrama} + \frac{1}{6} \text{diagrama} + \frac{1}{2} \text{diagrama} + \text{diagrama} + \frac{1}{2} \text{diagrama} + \frac{1}{2} \text{diagrama} + \frac{1}{2} \text{diagrama} \right) + \dots \quad (\text{IV-39})$$

Os círculos abertos são os pontos raiz ou pontos de base e os pontos cheios, que são integrados sobre todo o espaço, pontos de campo. Em outras palavras, os pontos abertos, que resultam de pontos cheios na expressão de κ pelo processo de derivação funcional, correspondem às coordenadas q_i que aparecem no primeiro membro da equação e portanto não são integrados. Por exemplo

$$\int d\tilde{q}_{\tilde{2}} (\text{diagrama}) = \int d\tilde{q}_{\tilde{2}} f(\tilde{q}_{\tilde{1}} - \tilde{q}_{\tilde{2}})$$

e

$$\int d\tilde{q}_{\tilde{3}} d\tilde{q}_{\tilde{4}} (\text{diagrama}) = \int d\tilde{q}_{\tilde{3}} d\tilde{q}_{\tilde{4}} f_{13} f_{34} f_{24}$$

Note que nestas expressões não aparecem mais as funções arbitrárias $\Theta(q)$ porque, após a derivação funcional tomamos o limite $\{\Theta\} \rightarrow 1$.

A expressão para a segunda derivada funcional fica

$$\lim_{\{\Theta\} \rightarrow 1} \frac{\delta^2 K}{\delta \Theta_2 \delta \Theta_1} = x^2 (\text{---}) + x^3 \int_{\tilde{t}_3} dq \left(2 \text{---} + \text{---} + \text{---} \right) + x^4 \iint_{\tilde{t}_3 \tilde{t}_4} dq_3 dq_4 \left(\text{---} + \right. \\ \left. + 2 \text{---} + 2 \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + 2 \text{---} + \text{---} + \right. \quad (\text{IV-40}) \\ \left. + \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} + 2 \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} \right) + \dots$$

Substituindo as eqs. (IV-40), (IV-39) na eq. (IV-37) temos =

$$\eta_2^u(q_1, q_2; V, T) = x^2 (\text{---}) + x^3 \int_{\tilde{t}_3} dq \left(2 \text{---} + \text{---} + \text{---} \right) + x^4 \iint_{\tilde{t}_3 \tilde{t}_4} dq_3 dq_4 \left(\text{---} + \right. \\ \left. 2 \text{---} + 2 \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + 2 \text{---} + \text{---} + \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} + \text{---} + \right. \quad (\text{IV-41}) \\ \left. \frac{1}{2} \text{---} + 2 \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} \right) + \dots + x^2 + x^3 \int_{\tilde{t}_3} dq \left(\text{---} + \text{---} \right) + \\ x^4 \iint_{\tilde{t}_3 \tilde{t}_4} dq_3 dq_4 \left(\text{---} + \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} + \text{---} \right) + \dots$$

Agrupando os gráficos de mesma potência em x vem

$$\eta_2^u(q_1, q_2; V, T) = x^2 (1 + \text{---}) + x^3 \int_{\tilde{t}_3} dq \left(2 \text{---} + \text{---} + 2 \text{---} + \text{---} \right) + \\ x^4 \iint_{\tilde{t}_3 \tilde{t}_4} dq_3 dq_4 \left[2 \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + 2 \text{---} + 2 \text{---} + \text{---} + \text{---} + \right. \quad (\text{IV-42}) \\ \left. \text{---} + \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} + 2 \text{---} + 2 \text{---} + \text{---} + \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} + 2 \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} \right]$$

Podemos fatorar os gráficos, lembrando que $1 + \begin{smallmatrix} \circ & \circ \\ 1 & 2 \end{smallmatrix} = \begin{smallmatrix} \circ & \circ \\ 1 & 2 \end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix} \circ & \circ \\ 1 & 2 \end{smallmatrix}$
 $= \exp(-\beta V(q_{12})),$

$$\eta_2^u(q_1, q_2; V, T) = e^{-\beta V(q_{12})} \left[x^2 + x^3 \int_{\tilde{13}} dq_{\tilde{13}} (2 \text{diagram} + \text{diagram}) + \right. \\ \left. x^4 \int \int_{\tilde{13} \tilde{14}} dq_{\tilde{13}} dq_{\tilde{14}} \left(2 \text{diagram} + \text{diagram} + \text{diagram} + \text{diagram} + 2 \text{diagram} + \text{diagram} + \text{diagram} + \frac{1}{2} \text{diagram} + \text{diagram} + \frac{1}{2} \text{diagram} \right) \right]. \quad (\text{IV-43})$$

A expansão virial em potência da densidade pode agora ser obtida, eliminando-se a fugacidade $x = e^{\beta \mu} / \lambda_T^3$ das duas equações de Mayer

$$P / k_B T = \sum_{l=1}^{\infty} b_l x^l \quad (\text{IV-44})$$

e

$$\langle n \rangle = \frac{\langle N \rangle}{V} = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l x^l \quad (\text{IV-45})$$

Para isso invertemos a série de potências, eq. (IV-45), e expressamos x como uma série de potências em $\langle n \rangle$, que será substituída em (IV-44), ou seja

$$x = \langle n \rangle - 2 b_2 \langle n \rangle^2 + 8 b_2^2 \langle n \rangle^3 + 3 b_3 \langle n \rangle^4 + \dots \quad (\text{IV-46})$$

Substituindo a eq. (IV-46) na eq. (IV-43) e realizando os cancelamentos, têm-se

$$\eta_2^\mu(\underline{q}_1, \underline{q}_2; V, T) = e^{-\beta V(\underline{q}_{12})} \left[\langle n \rangle^2 + \langle n \rangle^3 \int \underline{d}\underline{q}_3 \left(\text{gráfico} \right) + \right. \\ \left. \langle n \rangle^4 \int \underline{d}\underline{q}_3 \underline{d}\underline{q}_4 \left(\text{gráfico} + 2 \text{gráfico} + \frac{1}{2} \text{gráfico} + \frac{1}{2} \text{gráfico} \right) + \dots \right] \quad (\text{IV-47}) \\ \equiv \langle n \rangle^2 g(\underline{q}_{12})$$

sendo $g(\underline{q}_{12})$ a função distribuição radial definida na eq. (II-23). Os gráficos que aparecem na eq. (IV-47), são idênticos aos gráficos estrêlas a menos de uma linha ligando suas raízes. Chamaremos estes gráficos de "estrêlas de 2 bases" ou "raízes", e de forma geral um "gráfico estrêla de ℓ bases" é o gráfico que ao se acrescentarem $(\ell - 1)$ linhas ligando todas suas raízes torna-se um gráfico estrêla. Pode-se escrever a eq. (IV-47) como

$$\eta_2^\mu(\underline{q}_1, \underline{q}_2; V, T) = e^{-\beta V(\underline{q}_{12})} \sum_{\ell=2}^{\infty} \frac{\langle n \rangle^\ell}{(\ell-2)!} \int \underline{d}\underline{q}_3 \dots \underline{d}\underline{q}_\ell V_\ell(\underline{q}_1, \underline{q}_2, \underline{q}_3, \dots, \underline{q}_\ell) \quad (\text{IV-48})$$

onde

$$V_\ell(\underline{q}_1, \underline{q}_2; \underline{q}_3, \dots, \underline{q}_\ell) = \sum (\text{Todos distintos gráficos} \\ \text{estrêlas de } \ell \text{ partículas} \\ \text{com duas bases}). \quad (\text{IV-49})$$

A eq. (IV-48) pode ser generalizada para a função densidade reduzida de ordem n

$$\eta_n^h(q_1, \dots, q_n; V, T) = W_N(q_1, \dots, q_n) \sum_{\ell=n}^{\infty} \frac{\langle n \rangle^\ell}{(\ell-n)!} \int dq_{n+1} \dots dq_{\ell} V(q_1, \dots, q_n, q_{n+1}, \dots, q_{\ell}) \quad (\text{IV-50})$$

sendo

$$V(q_1, \dots, q_n; q_{n+1}, \dots, q_{\ell}) = \sum (\text{Todos gráficos estrêlas diferentes de } \ell \text{ partículas com n bases}). \quad (\text{IV-51})$$

É claro que para $n > 2$ o número de gráficos envolvidos torna-se muito grande e o trabalho de cálculo bastante complexo. Felizmente, como vimos no parágrafo II-4-b as mais importantes propriedades termodinâmicas podem ser obtidas de n_2 . Além disso a n_2 tem a vantagem adicional de ser diretamente observável por difração de raios-x.

Uma aplicação óbvia dos resultados obtidos neste parágrafo seria o cálculo de n_2 e as correspondentes propriedades termodinâmicas nos casos dos potenciais modelos introduzidos no parágrafo anterior. Deixamos de apresentá-la para não alongar demasiadamente este trabalho.

P A R T E E

E L U I D O S Q U A N T I C O S

C A P Í T U L O I

I-1) - INTRODUÇÃO

Aumentando-se a densidade de um fluido ou baixando-se sua temperatura chega-se a um ponto em que o comprimento de onda térmico, λ_T , passa a ser maior do que as distâncias entre as partículas vizinhas. Neste caso tem-se um gás degenerado, os efeitos quânticos não podem mais ser desprezados e a estatística usada é de fundamental importância no comportamento termodinâmico do sistema.

Em nosso trabalho lidaremos com fluidos quânticos fracamente acoplados (interações fracas entre as partículas) e altamente degenerado, ou seja, tal que em uma estreita faixa de energia pode se encontrar um número muito grande de estado.

O procedimento será similar àquele adotado nos fluidos clássicos, exceto que as variáveis momentum e posição são operadores que não comutam e porisso necessitaremos de novas técnicas.

Faremos uso da função gran-partição (isto é, usaremos o ensemble gran-canônico) que além de ser matematicamente mais conveniente permite-nos tratar sistemas com número variável de partículas. A representação número de ocupação será utilizada para obter-se os "propagadores" ou "funções de Green", para o que se faz uso do teorema de Wick.

I-2) - FORMALISMO NUMERO DE OCUPAÇÃO

Como foi mencionado na introdução, estaremos lidando com a "representação número de ocupação". Assim sendo, é conveniente listarmos algumas propriedades e mesmo introduzir uma notação adequada, antes de iniciarmos o trabalho.

Um sistema de N partículas idênticas (férmions ou bósons) não interagentes, contidos em uma região espacial de volume V , pode ter seu estado representado por uma função de onda que é um produto simetrizado (para bósons) ou anti-simetrizado (para férmions) de funções de partícula única $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, onde $\mathbf{r}$ é o vetor posição e $\mathbf{k} = (\mathbf{k}, \lambda)$, sendo $\hbar\mathbf{k}$ o momentum e λ o número quântico associado ao spin. Para um número grande de partículas torna-se impraticável escrever explicitamente este produto simetrizado ou anti-simetrizado. Por isso introduz-se a notação simplificada $|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle$ para representar o estado do sistema com n_1 partículas no estado de partícula única $\mathbf{k}_1$, n_2 no $\mathbf{k}_2$, etc. No caso de férmions $n_j = 0$ ou 1 e no caso de bósons n_j é qualquer número inteiro não negativo.

No caso mais geral, de partículas interagentes, o estado do sistema não corresponde a um "vetor" $|n_1, n_2, \dots\rangle$, mas pode ainda ser escrito como uma combinação linear dos mesmos, ou seja, os vetores $|n_1, n_2, \dots\rangle$ formam um conjunto completo (uma base) no espaço de Hilbert dos possíveis estados do sistema.

Como estaremos interessados na aplicação de

operadores sobre os estados do sistema e como não sabemos como aplicar um operador do espaço r , como a energia cinética

$$E_k = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (I-01)$$

sobre um vetor $|n_1, n_2, \dots\rangle$, introduzimos novos operadores que se aplicam sobre os vetores desta representação e a seguir veremos como se representam os operadores usuais em termos destes. A transformação mais simples que podemos fazer sobre um dos vetores da base é aumentar ou diminuir de uma unidade um dos números de ocupação n_k . Assim definimos os operadores de aniquilação $\hat{a}_{k_j}$ e de criação $\hat{a}_{k_j}^+$ que transformam os vetores $|n_1, \dots, n_j, \dots\rangle$ em $|n_1, \dots, n_j-1, \dots\rangle$ e $|n_1, \dots, n_j+1, \dots\rangle$ respectivamente. As propriedades desses operadores dependem da estatística das partículas e por isso trataremos a seguir separadamente os casos de Bósons e Férmions.

BOSONS - Definimos os operadores criação a_k e aniquilação $\bar{a}_k$, respectivamente por,

$$\hat{a}_{k_j}^+ |n_1, \dots, n_j, \dots\rangle = \sqrt{n_j+1} |n_1, \dots, n_j+1, \dots\rangle \quad (I-02)$$

$$\hat{\bar{a}}_{k_j} |n_1, \dots, n_j, \dots\rangle = \sqrt{n_j} |n_1, \dots, n_j-1, \dots\rangle \quad (I-03)$$

As "normalizações" $\sqrt{n_j+1}$ e $\sqrt{n_j}$ são por conveniência, como ficará claro a seguir.

PROPRIEDADES;

$$\begin{aligned} \text{i)} \quad \hat{a}_{k_j}^+ \hat{a}_{k_j} |n_1, \dots, n_j, \dots\rangle &= \hat{a}_{k_j}^+ \sqrt{n_j} |n_1, \dots, n_j-1, \dots\rangle \\ &= n_j |n_1, \dots, n_j, \dots\rangle \end{aligned} \quad (\text{I-04})$$

e por isso o produto $\hat{a}_k^+ \hat{a}_k$ é chamado de "operador número de ocupação".

ii) Obedecem a seguinte relação de comutação

$$[\hat{a}_{k_j}^+, \hat{a}_{k_i}^+] = [\hat{a}_{k_j}, \hat{a}_{k_i}] = 0; \quad [\hat{a}_{k_j}, \hat{a}_{k_i}^+] = \delta_{k_j k_i} \quad (\text{I-05})$$

Como exemplo vamos demonstrar a propriedade $[\hat{a}_{k_i}, \hat{a}_{k_j}^+] = \delta_{k_i, k_j}$. Aplicando o produto de operadores sobre um vetor qualquer da base tem-se, para $i \neq j$,

$$\begin{aligned} \hat{a}_{k_j} \hat{a}_{k_i}^+ |n_1, \dots, n_i, \dots, n_j, \dots\rangle &= \sqrt{n_i+1} \sqrt{n_j} |n_1, \dots, n_i+1, \dots, n_j-1, \dots\rangle \\ &= \hat{a}_{k_i}^+ \hat{a}_{k_j} |n_1, \dots, n_i, \dots, n_j, \dots\rangle \end{aligned} \quad (\text{I-06})$$

Para $i = j$ tem-se

$$\hat{a}_{k_j} \hat{a}_{k_j}^+ |n_1, \dots, n_j, \dots\rangle = a_{k_j} \sqrt{n_j+1} |n_1, \dots, n_j+1, \dots\rangle$$

(I-07)

$$= (n_j+1) |n_1, \dots, n_j, \dots\rangle$$

e

$$\hat{a}_{k_j}^+ \hat{a}_{k_j} |n_1, \dots, n_j, \dots\rangle = n_j |n_1, \dots, n_j, \dots\rangle$$

(I-08)

Como as propriedades (I-06), (I-07) e (I-08) são válidas para aplicação desses produtos de operadores sobre qualquer vetor da base, são válidas em geral, ou seja

$$\hat{a}_{k_j} \hat{a}_{k_i}^+ = \hat{a}_{k_i}^+ \hat{a}_{k_j} \quad ; \quad i \neq j$$

(I-09)

e

$$\hat{a}_{k_j} \hat{a}_{k_j}^+ = \hat{a}_{k_j}^+ \hat{a}_{k_j} + 1 \quad ; \quad i = j$$

(I-10)

o que prova a propriedade mencionada.

FERMIONS - Da mesma forma $|n_1, \dots, n_j, \dots\rangle$ representará um vetor da base para férmions. Ressaltando que devido ao princípio de exclusão de Pauli, o número de ocupação somente poderá ser $n_j = 0$ ou $n_j = 1$ e, para levar em conta a

antissimetização das funções de onda de férmions, definimos

$$\begin{aligned} \text{i)} \quad \hat{a}_{k_i}^+ |n_1, \dots, n_i, \dots, n_j=0, \dots\rangle &= (-1)^{P_j} |n_1, \dots, n_i, \dots, n_j=1, \dots\rangle \\ \hat{a}_{k_i}^+ |n_1, \dots, n_i, \dots, n_j=1, \dots\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (\text{I-11})$$

$$\begin{aligned} \text{ii)} \quad \hat{a}_{k_j}^+ |n_1, \dots, n_i, \dots, n_j=0, \dots\rangle &= 0 \\ \hat{a}_{k_j}^+ |n_1, \dots, n_i, \dots, n_j=1, \dots\rangle &= (-1)^{P_i} |n_1, \dots, n_i, \dots, n_j=0, \dots\rangle \end{aligned} \quad (\text{I-12})$$

onde, $P_j = n_1 + n_2 + \dots + n_{j-1}$. Isto indica que se efetuarmos uma permutação dos momenta de duas partículas quaisquer, os vetores que representam os estados devem trocar de sinal.

Por exemplo,

$$\hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_2}^+ |0\rangle = \hat{a}_{k_1}^+ |0, 1, 0, \dots\rangle = |1, 1, 0, \dots\rangle \quad (\text{I-13})$$

$$\hat{a}_{k_2}^+ \hat{a}_{k_1}^+ |0\rangle = -\hat{a}_{k_2}^+ |1, 0, 0, \dots\rangle = -|1, 1, 0, \dots\rangle$$

onde usamos a notação

$$|0\rangle = |0, 0, 0, \dots, 0, \dots\rangle \quad (\text{I-14})$$

PROPRIEDADES

$$i) \langle n_1, \dots, n_i, \dots, n_j=0, \dots | \hat{a}_{k_j}^+ \hat{a}_{k_i} | n_1, \dots, n_i, \dots, n_j=0, \dots \rangle = 0$$

$$\langle n_1, \dots, n_i, \dots, n_j=1, \dots | \hat{a}_{k_j}^+ \hat{a}_{k_i} | n_1, \dots, n_i, \dots, n_j=1, \dots \rangle =$$

$$(-1)^{\sum_{i=1}^{j-1} n_i} (-1)^{P_i} \langle n_1, \dots, n_i, \dots, n_j=1, \dots | n_1, \dots, n_i, \dots, n_j=1, \dots \rangle \quad (I-15)$$

$$= (-1)^{\sum_{i=1}^{j-1} n_i} \delta_{n_i, n_j} = 1$$

Como pudemos verificar $\hat{a}_{k_i}^+ \hat{a}_{k_i}$ é o "operador número de ocupação", ou seja, tem autovalor 1 ou 0 conforme n_j seja 1 ou 0, respectivamente.

ii) Os operadores obedecem a seguinte relação de anti-comutação ($\{a, b\} = ab + ba$),

$$\{\hat{a}_{k_i}, \hat{a}_{k_i}\} = \{\hat{a}_{k_i}^+, \hat{a}_{k_i}^+\} = 0$$

(I-16)

$$\{\hat{a}_{k_i}, \hat{a}_{k_j}\} = \hat{a}_{k_j} \hat{a}_{k_i}^+ + \hat{a}_{k_i}^+ \hat{a}_{k_j} = \delta_{k_i, k_j}$$

Estas propriedades podem ser facilmente verificadas pelo leitor pelo resultado da aplicação dos respectivos produtos de operadores sobre os vetores da base, como fizemos no caso de bósons.

REPRESENTAÇÃO DE OPERADORES

A energia cinética, momentum, momentum angular e outras variáveis do sistema que correspondem à soma das variáveis correspondentes de cada partícula são chamados de operadores de partícula única e serão representados por

$$V = \sum_{k_1, k_2} V_{k_1, k_2} \hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_2} \quad (\text{I-17})$$

onde,

$$V_{k_1, k_2} = \langle \psi_{k_1} | V(\underline{r}) | \psi_{k_2} \rangle \quad (\text{I-18})$$

sendo $V(\underline{r})$ o operador na representação usual (primeira quantização), como $-\hbar^2 \nabla^2 / 2m$ para a energia cinética, $V(\underline{r})$ para a energia potencial e $\frac{1}{2} \sigma_z$ para componente z do spin.

A energia de interação $V(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$ é denominada operador de duas partículas e é representada por

$$V = \frac{1}{4} \sum_{k_1, \dots, k_4} V_{k_1, k_2, k_3, k_4}^{(\pm)} \hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_2}^+ \hat{a}_{k_3} \hat{a}_{k_4} \quad (\text{I-19})$$

onde

$$V_{k_1, k_2, k_3, k_4}^{(\pm)} = \langle \psi_{k_1} \psi_{k_2} | V(\underline{n}_1, \underline{n}_2) \psi_{k_3} \psi_{k_4} \rangle \pm \langle \psi_{k_1} \psi_{k_2} | V(\underline{n}_1, \underline{n}_2) \psi_{k_4} \psi_{k_3} \rangle \quad (\text{I-20})$$

onde os sinais + e - são usados para sistemas de bósons e férmions, respectivamente.

Como nossa intenção ao introduzir os conceitos e propriedades é de apenas fornecer um "receituário" a ser usado no restante do trabalho, não nos preocupamos em demonstrar as relações colocadas anteriormente, visto que estas encontram-se nas referências (1, 15, 17).

CAPITULO II

II-1) - A FUNÇÃO GRAN PARTIÇÃO

Como as propriedades termodinâmicas dos sistemas estão relacionadas com sua função de partição, da mesma maneira como obtivemos para fluidos clássicos, precisamos conhecer a função gran partição de um fluido quântico. Para um sistema de férmions ou bósons a função gran-partição pode ser escrita como

$$\mathcal{Z}(V, T, \mu) = \text{Tr} e^{-\beta \hat{K}} \quad (\text{II-01})$$

onde,

$$\hat{K} = \hat{K}_0 + \lambda \hat{V} \quad ; \quad \hat{K}_0 = \hat{H}_0 - \mu \hat{N} \quad (\text{II-02})$$

e

$$\beta = 1/k_B T \quad (\text{II-03})$$

sendo $\hat{H}_0$ o operador energia de partícula única (cinética e potencial), μ o potencial químico, $\hat{N}$ o operador número de partículas, $\hat{V}$ o operador energia de interação e λ uma

constante de acoplamento. O operador $\hat{K}$ pode ser chamado por simplicidade, de Hamiltoniano gran-canônico. Esta notação foi proposta inicialmente por F. Bloch, (19). Embora venhamos a tratar apenas de estados de equilíbrio para os quais a variável tempo não é relevante, os estados a temperatura finita podem ser tratados como resultados de uma "evolução" a partir do estado fundamental (temperatura zero) no espaço $\beta = 1/k_B T$ em estreita analogia com a evolução temporal no tratamento de dinâmica. Por isso introduzimos neste ponto a representação de Interação, usual nos tratamentos de dinâmica de partículas interagentes.

II-2) OPERADOR EVOLUÇÃO TEMPORAL NA REPRESENTAÇÃO DE INTERAÇÃO

Seja $|\psi_s(t_0)\rangle$ o vetor que representa o estado dinâmico do sistema em um instante t_0 e $|\psi_s(t)\rangle$ seu estado para um tempo posterior $t > t_0$. A relação entre $|\psi_s(t_0)\rangle$ e $|\psi_s(t)\rangle$ implica na definição de um operador o qual denominamos "operador evolução temporal" na representação de Schrödinger. A solução da equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_s(t)\rangle = \hat{H} |\psi_s(t)\rangle \quad (\text{II-04})$$

para $\hat{H}$ independente do tempo é da forma

$$|\psi_s(t)\rangle = e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar} |\psi_s(t_0)\rangle \quad (\text{II-05})$$

Podemos definir nova representação a partir de uma transformação unitária dos vetores e observáveis na representação de Schrödinger. Considerando (como ocorre na maioria dos casos) que o Hamiltoniano do sistema analisado seja independente do tempo e que possa ser expresso como uma soma de dois termos

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (\text{II-06})$$

definimos o vetor

$$|\psi_I(t)\rangle \equiv e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi_S(t)\rangle = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} e^{-iH(t-t_0)} |\psi_S(t_0)\rangle \quad (\text{II-07})$$

Mas

$$|\psi_I(t_0)\rangle = e^{i\hat{H}_0 t_0/\hbar} |\psi_S(t_0)\rangle \quad (\text{II-08})$$

$$|\psi_S(t_0)\rangle = e^{-i\hat{H}_0 t_0/\hbar} |\psi_I(t_0)\rangle \quad (\text{II-09})$$

e portanto, substituindo a eq. (II-09) na eq. (II-08) temos

$$|\psi_I(t)\rangle = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar} e^{-i\hat{H}_0 t_0/\hbar} |\psi_I(t_0)\rangle \quad (\text{II-10})$$

Definindo o operador unitário $\hat{U}(t, t_0)$ que determina a evolução temporal do vetor na representação de Interação,

$$|\psi_I(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi_I(t_0)\rangle \quad (\text{II-11})$$

e comparando a eq. (II-11) com a eq. (II-10), concluimos que $\hat{U}(t, t_0)$ tem a forma

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar} e^{-i\hat{H}_0 t_0} \quad (\text{II-12})$$

PROPRIEDADES DE $\hat{U}$

$$\text{i)} \quad \hat{U}(t_1, t_2) \hat{U}(t_1, t_2) = \hat{U}(t_1, t_2) \hat{U}^+(t_1, t_2) = 1$$

$$\text{ii)} \quad \hat{U}(t_1, t_2) = \hat{U}^{-1}(t_2, t_1)$$

(II-13)

$$\text{iii)} \quad \hat{U}(t_1, t_2) \hat{U}(t_2, t_1) = \hat{U}(t_1, t_1) = 1$$

$$\text{iv)} \quad \hat{U}(t_1, t_2) \hat{U}(t_2, t_3) = \hat{U}(t_1, t_3)$$

(i) e (ii) implicam em

$$\hat{U}(t_2, t_1) = \hat{U}^+(t_1, t_2) \quad (\text{II-14})$$

Em nosso trabalho estaremos lidando com funções e operadores que não dependem do tempo mas sim da temperatura. Introduzimos por isso um tempo imaginário $t = -i\tau$, onde τ variará em um intervalo de 0 até $\beta = 1/k_B T$. Podemos dessa forma associar por analogia com o desenvolvimento

temporal, um operador da forma

$$U(\tau, \tau') = e^{\tau \hat{K}_0} e^{-(\tau - \tau') \hat{K}} e^{-\tau' \hat{K}_0} \quad (\text{II-15})$$

onde usamos um sistema de unidades em que a constante, $\hbar = 1$, também tendo o cuidado na ordem dos operadores já que $\hat{K}$ e $\hat{K}_0$ não comutam. Verifica-se que $\hat{U}$ apresentado nessa forma não é unitário mas deve satisfazer as propriedades de grupo

$$\hat{U}(\tau_1, \tau_2) \hat{U}(\tau_2, \tau_3) = \hat{U}(\tau_1, \tau_3) \quad (\text{II-16})$$

e a condição inicial

$$\hat{U}(\tau_0, \tau_0) = 1 \quad (\text{II-17})$$

II-3) - OPERADORES DE CRIAÇÃO E ANIQUILAÇÃO NA REPRESENTAÇÃO DE INTERAÇÃO

Analogamente ao que ocorre na representação de interação de tempo real, aqui os operadores tem a seguinte dependência na variável τ :

$$\hat{a}_k(\tau) = e^{\tau \hat{K}_0} \hat{a}_k e^{-\tau \hat{K}_0} \quad (\text{II-18})$$

$$\hat{a}_k^+(\tau) = e^{\tau \hat{K}_0} \hat{a}_k^+ e^{-\tau \hat{K}_0}$$

e portanto satisfazem as seguintes equações diferenciais:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \hat{a}_k(\tau)_0 = [\hat{K}_0, \hat{a}_k(\tau)_0] = -\epsilon_k^0 \hat{a}_k(\tau)_0 \quad (\text{II-19})$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \hat{a}_k^+(\tau)_0 = [\hat{K}_0, \hat{a}_k^+(\tau)_0] = +\epsilon_k^0 \hat{a}_k^+(\tau)_0 \quad (\text{II-20})$$

onde ϵ_k^0 é a "energia" de partícula única no estado k e potencial químico μ . Na ausência de campo externo ϵ_k^0 tem a forma

$$\epsilon_k^0 = \frac{\hbar^2 |k|^2}{2m} - \mu \quad (\text{II-21})$$

As soluções destas equações são:

$$\hat{a}_k(z) = e^{-\epsilon_k^0 z} \hat{a}_k \quad (\text{II-22})$$

$$\hat{a}_k^+(z) = e^{+\epsilon_k^0 z} \hat{a}_k^+ \quad (\text{II-23})$$

Usando o fato que

$$\hat{a}_k e^{-\beta \hat{K}_0} = e^{-\beta \hat{K}_0} \hat{a}_k e^{-\epsilon_k^0 \beta} \quad (\text{II-24})$$

$$\hat{a}_k^+ e^{-\beta \hat{K}_0} = e^{-\beta \hat{K}_0} \hat{a}_k^+ e^{+\epsilon_k^0 \beta} \quad (\text{II-25})$$

podemos obter o valor esperado de um produto dos operadores criação e aniquilação

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_k^+ \hat{a}_{k'} \rangle_0 &= \text{Tr} \hat{\rho} \hat{a}_k^+ \hat{a}_{k'} = \mp \text{Tr} \int_0^{\hat{1}} d_{kk'} \pm \text{Tr} \int_0^{\hat{1}} \hat{a}_{k'} \hat{a}_k^+ \\ &= \mp d_{kk'} \pm \text{Tr} \left[\frac{e^{-\beta \hat{K}_0}}{\text{Tr} e^{-\beta \hat{K}_0}} \hat{a}_{k'} \hat{a}_k^+ \right] = \mp d_{kk'} \pm \text{Tr} \left[\hat{a}_k^+ \frac{e^{-\beta \hat{K}_0}}{\text{Tr} e^{-\beta \hat{K}_0}} \hat{a}_{k'} \right] \quad (\text{II-26}) \\ &= d_{kk'} \pm \text{Tr} \left[\frac{e^{-\beta \hat{K}_0} \hat{a}_k^+ e^{\beta \epsilon_k^0} \hat{a}_{k'}}{\text{Tr} e^{-\beta \hat{K}_0}} \right] = \mp d_{kk'} \pm \text{Tr} \left[\frac{e^{-\beta \hat{K}_0} \hat{a}_{k'} e^{\beta \epsilon_k^0}}{\text{Tr} e^{-\beta \hat{K}_0}} \right] = d_{kk'} \pm e^{\beta \epsilon_k^0} \langle \hat{a}_{k'}^+ \hat{a}_k \rangle_0 \end{aligned}$$

onde fizemos uso da invariância cíclica do traço

$$\text{Tr } \hat{A} \hat{B} \hat{C} = \text{Tr } \hat{C} \hat{A} \hat{B} = \text{Tr } \hat{B} \hat{C} \hat{A} \quad (\text{II-27})$$

Da eq. (II-26), obtemos

$$\langle \hat{a}_k^+, \hat{a}_{k'} \rangle_0 = \frac{\sum \delta_{kk'}}{1 \mp e^{\beta \epsilon_k^0}} = \frac{\delta_{kk'}}{e^{\beta \epsilon_k^0} \mp 1} = \delta_{kk'} n_0(k) \quad (\text{II-28})$$

onde $n_0(k)$ é uma função distribuição de momentum para bósons ou férmions livres. Analogamente

$$\langle \hat{a}_{k'}, \hat{a}_k^+ \rangle_0 = \delta_{kk'} (1 \mp n_0(k)) \quad (\text{II-29})$$

Da mesma forma, pode-se mostrar que,

$$\langle \hat{a}_k \hat{a}_{k'} \rangle_0 = \langle \hat{a}_k^+ \hat{a}_{k'} \rangle_0 = 0 \quad (\text{II-30})$$

CAPÍTULO III

III-1) - A EXPANSÃO EM CUMULANTES

Assim como fizemos para um fluido clássico (capítulo III), vamos obter uma expressão que nos possibilite encontrar os cumulantes para um fluido quântico e introduzir em seguida uma adequada representação diagramática.

Podemos começar derivando a equação (II-15) em relação a γ , obtendo

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{U}}{\partial \gamma} &= \left(\hat{k}_0 e^{\hat{k}_0 \gamma} - e^{\gamma \hat{k}_0} \hat{k} \right) e^{-(\tau-\tau')\hat{k}} e^{-\tau' \hat{k}_0} \\ &= e^{\gamma \hat{k}_0} \left(\hat{k}_0 - \hat{k} - \lambda \hat{V} \right) e^{-(\tau-\tau')\hat{k}} e^{-\tau' \hat{k}_0} = -\lambda e^{\gamma \hat{k}_0} \hat{V} e^{-\tau' \hat{k}_0} \end{aligned} \quad \text{(III-01)}$$

Introduzindo o operador identidade $e^{-\tau \hat{k}_0} e^{\tau \hat{k}_0}$ na eq. (III-01) têm-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{U}}{\partial \gamma} &= -\lambda e^{\gamma \hat{k}_0} \hat{V} e^{-\tau \hat{k}_0} e^{\tau \hat{k}_0} e^{-(\tau-\tau')\hat{k}} e^{-\tau' \hat{k}_0} \\ &= -\lambda \hat{V}(\tau) \hat{U}(\tau, \tau') \end{aligned} \quad \text{(III-02)}$$

onde,

$$\hat{V}(\tau)_0 = e^{\hat{K}_0 \tau} \hat{V} e^{-\tau \hat{K}_0} \quad (\text{III-03})$$

Colocando $\tau = \beta$ e $\tau' = 0$ na equação (II-15), têm-se,

$$\hat{U}(\beta, 0) = e^{\beta \hat{K}_0} e^{-\beta \hat{K}} \quad (\text{III-04})$$

A função gran-partição pode ser reescrita substituindo a equação (III-04) na eq. (II-01)

$$\mathcal{Z}(\nu, T, \mu) = \text{Tr} e^{-\beta \hat{K}} = \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{K}_0} \hat{U}(\beta, 0) \right] \quad (\text{III-05})$$

Integrando a eq. (III-02) de τ' a τ , vem

$$\int_{\tau'}^{\tau} \left(\frac{\partial}{\partial \tau_1} \hat{U}(\tau_1, \tau') \right) d\tau_1 = -\lambda \int_{\tau'}^{\tau} \hat{V}(\tau_1)_0 \hat{U}(\tau_1, \tau') d\tau_1$$

$$\hat{U}(\tau, \tau') - \hat{U}(\tau', \tau) = -\lambda \int_{\tau'}^{\tau} \hat{V}(\tau_1)_0 \hat{U}(\tau_1, \tau') d\tau_1 \quad (\text{III-06})$$

$$\hat{U}(\tau, \tau') = 1 - \lambda \int_{\tau'}^{\tau} \hat{V}(\tau_1)_0 \hat{U}(\tau_1, \tau') d\tau_1$$

Podemos desenvolver a eq. (III-06) em uma série de

potências em $\hat{V}$

$$\hat{U}(\tau, \tau') = 1 - \lambda \int_{\tau'}^{\tau} d\tau_1 \hat{V}(\tau_1)_0 + (-\lambda)^2 \int_{\tau'}^{\tau} d\tau_1 \int_{\tau'}^{\tau_1} d\tau_2 \hat{V}(\tau_1)_0 \hat{V}(\tau_2)_0 +$$

(III-07)

$$+ (-\lambda)^3 \int_{\tau'}^{\tau} d\tau_1 \int_{\tau'}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{\tau'}^{\tau_2} d\tau_3 \hat{V}(\tau_1)_0 \hat{V}(\tau_2)_0 \hat{V}(\tau_3)_0 + \dots$$

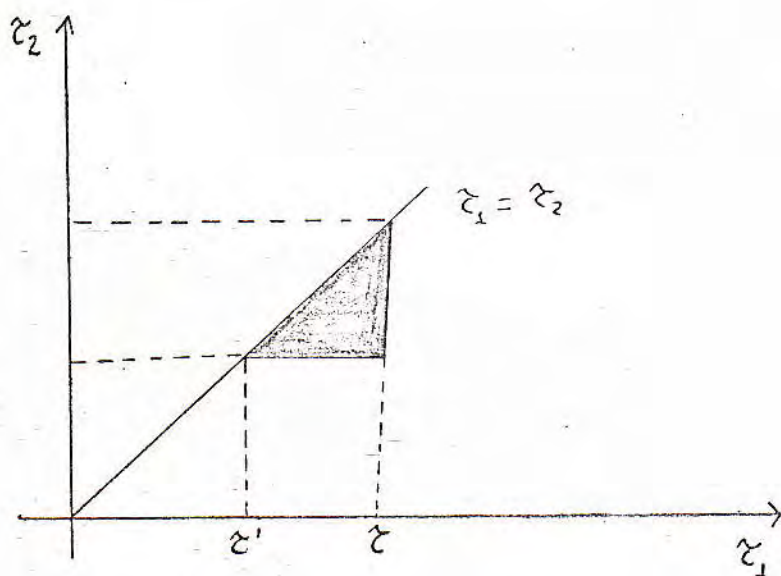


Figura (III-1) : A região hachuriada é a região de integração do termo em λ^2 da eq. (III-07)

E conveniente escrevermos a expansão em série, eq.(III-07), de uma forma mais simétrica. Isto será possível se notarmos que os termos da eq.(III-07) podem ser transformados por uma troca na ordem de integração. Por

exemplo, o termo em λ^2 é a integral de $\hat{V}(\tau_1)V(\tau_2)$ na região hachuriada da figura (III-1). É indiferente se integramos primeiro em τ_1 e depois em τ_2 ou vice-versa. Portanto podemos escrever

$$\int_{\tau_1}^{\tau} d\tau_1 \int_{\tau_1}^{\tau_1} \hat{V}(\tau_1)_0 \hat{V}(\tau_1)_0 = \frac{1}{2} \int_{\tau_1}^{\tau} d\tau_1 \int_{\tau_1}^{\tau_1} \hat{V}(\tau_1)_0 \hat{V}(\tau_1)_0 + \frac{1}{2} \int_{\tau_1}^{\tau} d\tau_2 \int_{\tau_2}^{\tau} \hat{V}(\tau_1)_0 \hat{V}(\tau_2)_0 \quad (\text{III-08})$$

Trocando τ_1 por τ_2 no segundo termo acima,

$$\frac{1}{2} \int_{\tau_1}^{\tau} d\tau_2 \int_{\tau_2}^{\tau} \hat{V}(\tau_1)_0 \hat{V}(\tau_2)_0 = \frac{1}{2} \int_{\tau_1}^{\tau} d\tau_1 \int_{\tau_1}^{\tau} \hat{V}(\tau_1)_0 \hat{V}(\tau_1)_0 \quad (\text{III-09})$$

e substituindo a eq. (III-09) na eq. (III-08) pode-se escrever

$$\begin{aligned} \int_{\tau_1}^{\tau} d\tau_1 \int_{\tau_1}^{\tau_1} \hat{V}(\tau_1)_0 \hat{V}(\tau_1)_0 = \\ (\text{III-10}) \\ = \frac{1}{2} \int_{\tau_1}^{\tau} d\tau_1 \int_{\tau_1}^{\tau} d\tau_2 \left(\hat{V}(\tau_1)_0 \hat{V}(\tau_1)_0 \Theta(\tau_1 - \tau_2) + \hat{V}(\tau_1)_0 \hat{V}(\tau_2)_0 \Theta(\tau_2 - \tau_1) \right) \end{aligned}$$

Podemos observar que na eq. (III-10) o operador contendo o valor de maior τ encontra-se sempre a esquerda do de menor τ . Podemos reescrever a eq. (III-10) de forma mais compacta, introduzindo o operador $\hat{T}$, que representa um produto de

operadores ordenados em τ ,

$$\int_{\tau'}^{\tau} d\tau_1 \int_{\tau'}^{\tau_1} d\tau_2 \hat{V}(\tau_1)_0 \hat{V}(\tau_2)_0 \equiv \frac{1}{2} \int_{\tau'}^{\tau} d\tau_1 \int_{\tau'}^{\tau} d\tau_2 \hat{T}(\hat{V}(\tau_1)_0 \hat{V}(\tau_2)_0) \quad (\text{III-11})$$

onde definimos o operador "ordenamento na temperatura":

$$\hat{T}(\hat{V}(\tau_1)_0 \hat{V}(\tau_2)_0) = \begin{cases} \hat{V}(\tau_1)_0 \hat{V}(\tau_2)_0 & \text{se } \tau_2 < \tau_1 \\ \hat{V}(\tau_2)_0 \hat{V}(\tau_1)_0 & \text{se } \tau_1 \leq \tau_2 \end{cases} \quad (\text{III-12})$$

Procedimento análogo pode ser feito para o terceiro, quarto, ..., enésimo termo da eq. (III-07). Generalizando esta convenção a produtos de quaisquer números de operadores $\hat{V}(\tau)_0$, temos

$$\hat{U}(\tau, \tau') = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\lambda)^n}{n!} \int_{\tau'}^{\tau} \dots \int_{\tau'}^{\tau} d\tau_1 \dots d\tau_n \hat{T}(\hat{V}(\tau_1)_0 \dots \hat{V}(\tau_n)_0) \quad (\text{III-13})$$

e substituindo a eq. (III-13) na eq. (III-05), vem

$$\mathcal{F}(V, T, \mu) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\lambda)^n}{n!} \int_0^{\beta} d\tau_1 \dots \int_0^{\beta} d\tau_n \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{K}_0} \hat{T}(\hat{V}(\tau_1)_0 \dots \hat{V}(\tau_n)_0) \right] \quad (\text{III-14})$$

A eq. (III-14) pode ser escrita em uma forma mais compacta,

$$\mathcal{Z}(V, T, \mu) = \left[\text{Tr} e^{-\beta \hat{K}_0} \right] \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n W_n(V, T, \mu) \quad (\text{III-15})$$

onde,

$$W_n(V, T, \mu) = \left[\text{Tr} e^{-\beta \hat{K}_0} \right]^{-1} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_n \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{K}_0} \hat{T} \left(\hat{V}(\tau_1)_0 \dots \hat{V}(\tau_n)_0 \right) \right] \quad (\text{III-16})$$

O produto ordenado na temperatura contém a soma de todas as n diferentes permutações dos n operadores potenciais $\hat{V}(\tau)_0$.

A função gran-partição pode ser escrita na forma de uma expansão em cumulantes,

$$\mathcal{Z}(V, T, \mu) = \left[\text{Tr} e^{-\beta \hat{K}_0} \right]^{-1} \exp \left[\sum_{l=1}^{\infty} \lambda^l U_l(V, T, \mu) \right] \quad (\text{III-17})$$

Para relacionar os cumulantes U_l com as funções W_n expandimos as eqs. (III-15), (III-17) em série de potências de λ ,

$$1 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \lambda^3 W_3 + \dots = 1 + \sum_{l=1}^{\infty} \lambda^l U_l + \frac{1}{2!} \left[\sum_{l=1}^{\infty} \lambda^l U_l \right]^2 + \frac{1}{3!} \left[\sum_{l=1}^{\infty} \lambda^l U_l \right]^3 + \dots = 1 + \lambda U_1 + \lambda^2 U_2 + \lambda^3 U_3 + \dots + \frac{\lambda^2 U_1^2}{2!} + \frac{\lambda^4 U_1^4}{2!} + \dots \quad (\text{III-18})$$

Igualando os coeficientes de mesma potência, obtemos

$$W_1 = U_1$$

$$W_2 = U_2 + U_1^2/2$$

$$W_3 = U_3 + U_1 U_2 + U_1^3/6 \quad (\text{III-19})$$

e

$$U_1 = W_1$$

$$U_2 = W_2 - W_1^2/2$$

$$U_3 = W_3 - W_1 W_2 + \frac{1}{3} W_1^3 \quad (\text{III-20})$$

Com a ajuda do teorema de Wick podemos obter as expressões algébricas para as funções $W_n(V, T, \mu)$. É oportuno lembrar que na "Representação Número" o operador $\hat{K}_0$ e $\hat{V}$ são escritos como

$$\hat{K}_0 = \sum_k \left(\frac{\hbar^2 |k|^2}{2m} - \mu \right) \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \quad (\text{III-21})$$

$$\hat{V} = \frac{1}{4} \sum_{k_1 \dots k_4} \langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_3 k_4 \rangle^{(\pm)} \hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_2}^+ \hat{a}_{k_4} \hat{a}_{k_3} \quad (\text{III-22})$$

As quantidades $\langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_3 k_4 \rangle^{(\pm)}$ representam os elementos da matriz simetrizados (para bósons) ou antissimetrizados (para férmions) e é definida como

$$\langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_3 k_4 \rangle^{(\pm)} = \langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_3 k_4 \rangle \pm \langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_4 k_3 \rangle \quad (\text{III-23})$$

O sinal (+) é usado para bósons e (-) para férmions. Para obter as expressões referentes às funções W_n , faremos uso das eqs. (III-16), (III-22) e (III-23),

$$W_1(V, T, \mu) = \quad (\text{III-24})$$

$$= \left(-\frac{1}{4}\right) \int_0^\beta d\tau_1 \sum_{k_1 \dots k_4} \langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_3 k_4 \rangle^{(\pm)} \text{Tr} \left[\frac{e^{-\beta \hat{K}_0}}{\text{Tr} e^{-\beta \hat{K}_0}} \hat{T} \left(\hat{a}_{k_1}^+(\tau_1) \hat{a}_{k_2}^+(\tau_1) \hat{a}_{k_4}(\tau_1) \hat{a}_{k_3}(\tau_1) \right) \right]$$

Fazendo uso do teorema de Wick, a partir do qual se obtêm que a "média de um produto de operadores é igual à soma de todas possíveis "contrações" dos operadores criação e aniquilação", segue

$$W_1(V, T, \mu) = \left(-\frac{1}{4}\right) \int_0^\beta d\tau_1 \sum_{k_1 \dots k_4} \langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_3 k_4 \rangle^{(\pm)} \left[\langle \hat{T}(\hat{a}_{k_1}^+(\tau_1) \hat{a}_{k_3}(\tau_1)) \rangle \times \right. \\ \left. \langle \hat{T}(\hat{a}_{k_2}^+(\tau_1) \hat{a}_{k_4}(\tau_1)) \rangle \pm \langle \hat{T}(\hat{a}_{k_1}^+(\tau_1) \hat{a}_{k_4}(\tau_1)) \rangle \langle \hat{T}(\hat{a}_{k_2}^+(\tau_1) \hat{a}_{k_3}(\tau_1)) \rangle \right] \quad (\text{III-25})$$

Simbolizamos uma "contração" de dois operadores por

$$G_0(k, k'; \tau_1 - \tau_2) = - \langle \hat{T} (\hat{a}_k(\tau_1) \hat{a}_{k'}^\dagger(\tau_2)) \rangle \quad (\text{III-26})$$

$$= \mp \langle \hat{T} (\hat{a}_{k'}^\dagger(\tau_2) \hat{a}_k(\tau_1)) \rangle = \delta_{kk'} G_0(k; \tau_1 - \tau_2)$$

onde $(-)$ e $(+)$ referem-se a bósons e férmions, respectivamente. Substituindo a eq. (III-26) na eq. (III-25), temos

$$W_1(V, T, \mu) =$$

$$\left(-\frac{1}{4}\right) \int_0^\beta d\tau_1 \sum_{k_1, \dots, k_4} \langle k_1 k_4 | \hat{V} | k_3 k_2 \rangle^{(\pm)} \left[\delta_{k_1 k_3} \delta_{k_2 k_4} G_0(k_1; 0) G_0(k_2; 0) \pm \delta_{k_1 k_4} \delta_{k_2 k_3} G_0(k_1; 0) G_0(k_2; 0) \right]$$

$$= \left(-\frac{1}{4}\right) \beta \sum_{k_1, k_2} \left[\langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_1 k_2 \rangle^{(\pm)} \pm \langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_2 k_1 \rangle^{(\pm)} \right] G_0(k_1; 0) G_0(k_2; 0) \quad (\text{III-27})$$

$$= -\frac{1}{2} \beta \sum_{k_1, k_2} \langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_1 k_2 \rangle^{(\pm)} G_0(k_1; 0) G_0(k_2; 0)$$

onde fizemos uso da eq. (III-23). O cálculo explícito para $n = 2$ é feito no Apêndice A-III. O resultado é

$$\begin{aligned}
W_2(V,T,\mu) = & \frac{1}{8} \sum_{k_1 \dots k_4} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_3 k_4 \rangle^{(\pm)} \langle k_3 k_4 | \hat{V} | k_1 k_2 \rangle^{(\pm)} G_0(k_1; \tau_1 - \tau_2) G_0(k_2; \tau_1 - \tau_2) \times \\
& \times G_0(k_3; \tau_2 - \tau_1) G_0(k_4; \tau_2 - \tau_1) \pm \frac{1}{2} \sum_{k_1 \dots k_4} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle k_3 k_4 | \hat{V} | k_1 k_4 \rangle^{(\pm)} \langle k_2 k_1 | \hat{V} | k_2 k_3 \rangle^{(\pm)} \times \\
& \times G_0(k_2; 0) G_0(k_4; 0) G_0(k_1; \tau_1 - \tau_2) + \frac{1}{8} \sum_{k_1 \dots k_4} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_1 k_2 \rangle^{(\pm)} \times \\
& \times \langle k_3 k_4 | \hat{V} | k_3 k_4 \rangle^{(\pm)} G_0(k_1; 0) G_0(k_2; 0) G_0(k_3; 0) G_0(k_4; 0).
\end{aligned}
\tag{III-28}$$

Com o aumento de n as expressões algébricas para as funções $W_n(V, T, \mu)$ tornam-se bastante complicadas, sendo conveniente introduzir-se uma técnica que venha a minimizar todo esse trabalho. Tal técnica é conhecida como "representação diagramática" para as funções $W_n(V, T, \mu)$. A seguir apresentamos as regras para construção e interpretação dos gráficos apropriados.

TABELA III-1
REGRAS PARA DIAGRAMAS-0 DEPENDENTES DA TEMPERATURA
DE ORDEM n

A representação diagramática no caso de fluidos quânticos difere um pouco do caso clássico onde os pontos representam partículas e as linhas interações. Os pontos representarão aqui as interações entre as partículas e as linhas as partículas. Os diagramas mais simples são os chamados diagramas-0. Um diagrama-0 de ordem n é uma coleção

de n vértices e $2n$ linhas direcionadas tal que cada vértice tenha duas linhas entrando e duas linhas saindo. As linhas direcionadas não podem ser quebradas. Por exemplo os diagramas , , , são diagramas-0 de ordem 1, 2 e 3, respectivamente. As regras para sua interpretação podem ser anunciadas como segue (01)

- i) Numerar as linhas que saem dos vértices de 1 até ℓ , onde $\ell = 2n$ atribuindo à i -ésima linha um momentum e spin de índice k_i
- ii) Numerar cada vértice de 1 até n e atribuir ao i -ésimo vértice uma temperatura τ_i
- iii) Atribuir a cada vértice um fator

$$\begin{aligned}
 \text{Diagrama 1} &= \langle k_1 k_2 | \hat{V}(\tau_i) | k_3 k_4 \rangle^+ \quad (\text{para bósons}) \\
 \text{Diagrama 2} &= (-1) \langle k_1 k_2 | \hat{V}(\tau_i) | k_3 k_4 \rangle^- \quad (\text{para férmions})
 \end{aligned}$$

Aqui esticamos o vértice ao qual associamos uma "temperatura" τ , por uma linha em zig-zag para mostrar a continuação entre as linhas entrando e saindo. Isto é para férmions, mas para bósons não existe necessidade e podemos contrair esta curva em um ponto, como acima.

- iv) Atribuir a cada linha um fator,

$$\begin{array}{c} \tau_i \\ \bullet \\ \uparrow \\ \bullet \\ \downarrow \\ \bullet \\ \tau_j \end{array} \equiv G_0(k_i; \tau_i - \tau_j)$$

v) Quando estivermos tratando com férmions, atribui-se um fator $(-1)^F$, onde F é o número de linhas sólidas que se fecham em si mesmas (férmion loop), veja Figura (III-2). Atribuir para cada diagrama um fator S^{-1} , onde S é o número de simetria dos diagramas e é definido como o número de permutações de índices o qual deixa o diagrama topologicamente inalterado (para esta contagem as interações $V(\zeta)$ devem ser olhadas como pontos e não como linhas em zig-zag).

vi) E para finalizar efetua-se a soma sobre todos momenta e spins e integra-se sobre todas as temperaturas de 0 até β .

Para exemplificar, façamos os gráficos correspondentes às expressões algébricas de W_1 e W_2 . A mesma técnica poderá então ser usada para W_3 , W_4 ,...

A expressão algébrica para $W_1(V, T, \mu)$ é dada pela eq. (III-27) e o gráfico correspondente é o da eq. (III-30), abaixo. Seguindo a regra para diagramas-0, podemos associar 2 ao número de simetria do gráfico. Além disso é um gráfico com um único ponto, ao qual associamos o fator $\langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_1 k_2 \rangle$ e a este ponto uma "temperatura" $\hat{\tau}_1$ que ao ser integrada de 0 até β resulta no fator, β . Duas linhas, k_1 e k_2 saem deste ponto e fecham-se sobre si mesmas e assim surgem os dois fatores $G_0(k_1; \hat{\tau}_1 - \hat{\tau}_1) G_0(k_2; \hat{\tau}_1 - \hat{\tau}_1) = G_0(k_1; 0) G_0(k_2, 0)$. O sinal (-) permanece, pois $F = 2$, já que existem dois "fermions loop". Assim a representação gráfica para W_1 ,

$$W_1(V, T, \mu) = \text{diagram of a figure-eight loop with external lines } k_1 \text{ and } k_2 \text{ meeting at a central vertex} \quad (\text{III-30})$$

corresponde à mesma expressão algébrica quem é dada pela eq. (III-27). Para melhor visualizar que as linhas k_1 e k_2 se fecham em si mesmas, na figura (III-2), esticamos o ponto por uma linha trêmula

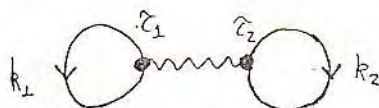


Figura (III-2): Gráfico para $W_1(V, T, \mu)$, indicando a existência de dois "férmions loop"

Podemos escrever para $n=2$ (veja Apêndice A-III, eq. A-III-2)

$$W_2(V, T, \mu) = W'_2(V, T, \mu) + W''_2(V, T, \mu) + W'''_2(V, T, \mu) \quad (\text{III-31})$$

e da equação (A-III-4) temos

$$W_2'(V, T, \mu) = \frac{1}{8} \sum_{k_1, \dots, k_4} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \hat{V}_{k_1 k_2 k_1 k_2}^{(\pm)} \hat{V}_{k_3 k_4 k_3 k_4}^{(\pm)} G_0(k_1; 0) G_0(k_2; 0) G_0(k_3; 0) G_0(k_4; 0) \quad (\text{III-32})$$

onde o fator de simetria é oito. O gráfico, deve possuir dois pontos, à "temperaturas" τ_1 e τ_2 , do qual saem duas linhas com momenta k_1 e k_2 . O número de "fermions loop" deve ser par, no caso $F = 4$. Tal gráfico será representado por

$$W_2'(V, T, \mu) = \begin{array}{c} \tau_1 \qquad \tau_2 \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ k_1 \quad k_2 \quad k_3 \quad k_4 \end{array} \quad (\text{III-33})$$

que tem o número de simetria, $S=8$, como se vê na fig.(III-3)

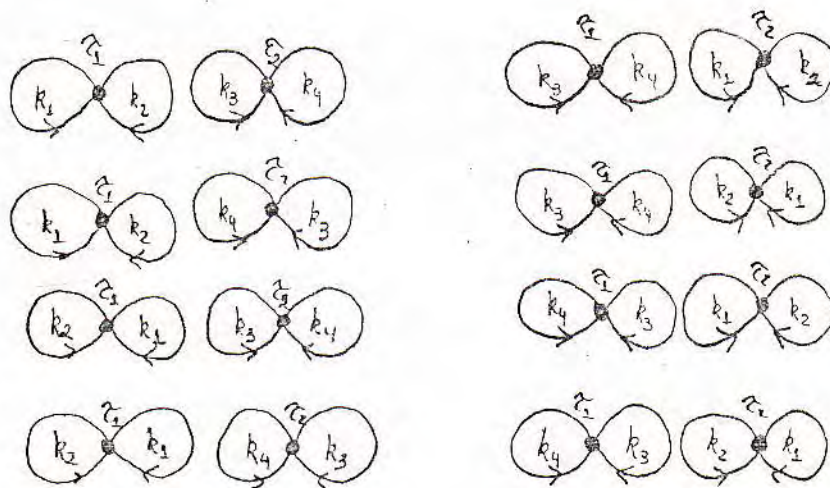


Figura (III-3): Gráficos com a mesma simetria para $W_2(V, T, \mu)$

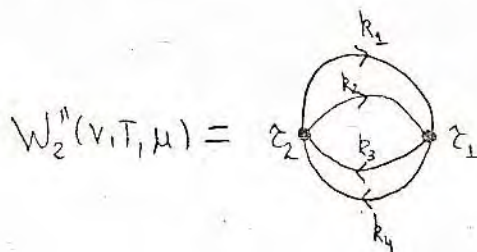
A equação (A-III-6)

$$W_2''(V, T, \mu) =$$

(III-34)

$$= \frac{1}{8} \sum_{k_1, \dots, k_4} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 V_{k_1 k_2 k_3 k_4}^{(\pm)} V_{k_3 k_4 k_1 k_2}^{(\pm)} G_0(k_1; \tau_1 - \tau_2) G_0(k_2; \tau_1 - \tau_2) G_0(k_3; \tau_2 - \tau_1) G_0(k_4; \tau_2 - \tau_1).$$

Esta expressão deve ser substituída por um gráfico com dois pontos aos quais associamos as "temperatura" τ_1 e τ_2 . As linhas k_1 e k_2 que saem do ponto a temperatura τ_1 devem entrar no ponto a temperatura τ_2 e as linhas k_3 , k_4 que saem do ponto a temperatura τ_2 devem entrar no ponto a temperatura τ_1 . O número de "fermions loop" deve ser par, no caso $F = 2$. Computando todos esses dados o gráfico será



(III-35)

É possível verificar que o número de simetria é 8 (figura III-4)). Finalmente para $W_2'''(V, T, \mu)$, têm-se da equação (A-III-8)

$$W_2'''(V, T, \mu) =$$

(III-36)

$$= \frac{1}{2} \sum_{k_1, \dots, k_4} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 V_{k_1 k_4 k_2 k_3}^{(\pm)} V_{k_2 k_1 k_3 k_4}^{(\pm)} G_0(k_1; \tau_1 - \tau_2) G_0(k_3; \tau_2 - \tau_1) G_0(k_2; 0) G_0(k_4; 0).$$

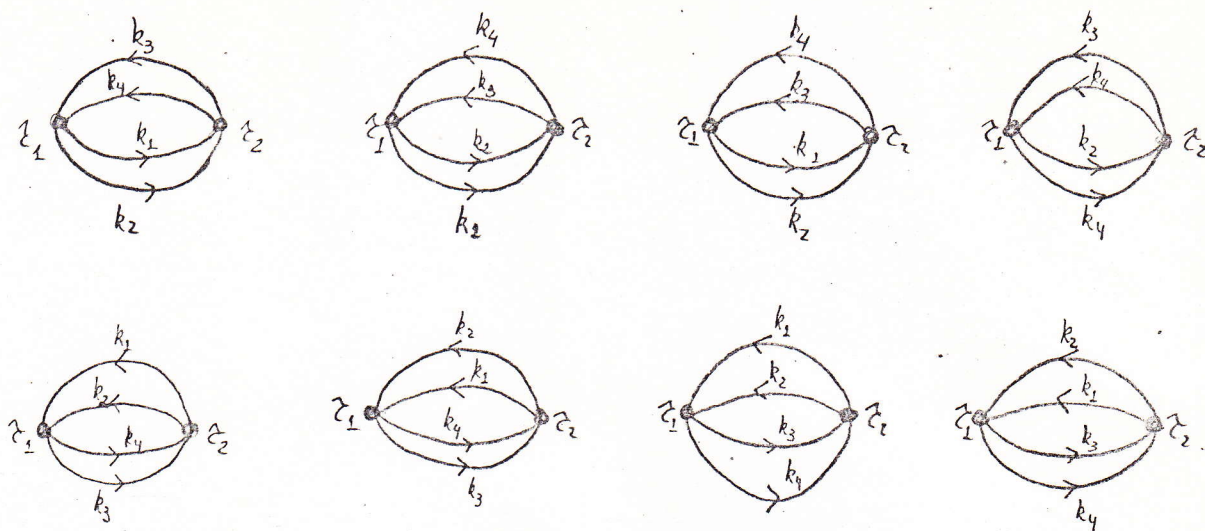


Figura (III-4): Todos estes gráficos são topologicamente iguais, pois em todos o par de partículas 1 e 2 interagem, resultando em 3 e 4 e vice-versa.

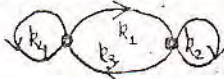
O gráfico que substituí a expressão (III-36) tem dois pontos, 1 e 2 aos quais associamos um fator $\langle k_3 k_4 | \hat{V} | k_1 k_2 \rangle^{(\pm)}$ $\langle k_2 k_1 | V | k_2 k_3 \rangle^{(\pm)}$. Desta expressão vemos que duas linhas k_2 e k_4 devem sair e voltar ao mesmo ponto, dando origem ao fator $G_0(k_2; 0) G_0(k_4; 0)$; as outras duas linhas, k_3 e k_1 , devem sair de $\hat{z}_1$ e $\hat{z}_2$ e entrar em $\hat{z}_2$ e $\hat{z}_1$ respectivamente, resultando no fator $G_0(k_1; \hat{z}_1 - \hat{z}_2) G_0(k_3; \hat{z}_2 - \hat{z}_1)$. O número de "férmions loop" deve ser par, (no caso $F = 2$) e o número de simetria, $S = 2$. Assim o gráfico que substituí a equação fica

$$W'''(V, \bar{T}, \mu) = \text{Diagram} \quad (\text{III-37})$$

Na figura (III-5) desenhamos os possíveis gráficos, com a mesma simetria do apresentado na equação (III-36),



Figura (III-5): Gráficos com a mesma simetria de $W_2(V,T,\mu)$
(topologicamente iguais)

Chamamos atenção ao fato de que neste gráfico somos tentados a pensar que a figura  também é topologicamente equivalente à da eq. (III-36), mas não é o caso pois nesta a linha k_1 parte do ponto de interação com k_4 e chega no de interação com k_2 , ao contrário do que ocorre com os gráficos da figura (III-5). Substituindo as equações (III-37), (III-35) e (III-33) na equação (III-31), têm-se a representação gráfica para a função $W_2(V,T,\mu)$

$$W_2(V,T,\mu) = \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} \quad (\text{III-38})$$

Pode-se obter uma expressão para $W_3(V,T,\mu)$ da mesma forma que fizemos para $W_2(V,T,\mu)$, resultando nos seguintes gráficos

$$\begin{aligned}
 W_3(V, T, \mu) = & \text{[Diagram 1]} + \text{[Diagram 2]} + \text{[Diagram 3]} + \text{[Diagram 4]} + \\
 & + \text{[Diagram 5]} + \text{[Diagram 6]} + \text{[Diagram 7]} + \text{[Diagram 8]} + \text{[Diagram 9]} + \text{[Diagram 10]}
 \end{aligned}
 \tag{III-39}$$

Observando os gráficos correspondentes às equações (III-30), (III-38) e (III-39), podemos obter uma expressão geral para as funções $W_n(V, T, \mu)$

$$W_n(V, T, \mu) = \sum_{\text{de ordem } n} (\text{Todos diferentes diagramas-0})
 \tag{III-40}$$

Usando estas representações gráficas para as funções $W_n(V, T, \mu)$ na eq. (III-20) pode-se obter a representação gráfica para as funções de grupo, U_ℓ , e daí a função gran partição, eq. (III-17).

Antes de representarmos graficamente as expressões algébricas das eqs. (III-20) para os primeiros cumulantes é conveniente fazer-se uma diferenciação entre gráficos desconexos e produtos de gráficos.

Já vimos que a última das expressões algébricas da eq. (III-29) é representada pelo gráfico

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{8} \sum_{k_1, k_4} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 V_{k_1 k_2 k_1 k_2}^{(\pm)} V_{k_3 k_4 k_3 k_4}^{(\pm)} G_0(k_1; 0) G_0(k_2; 0) G_0(k_3; 0) G_0(k_4; 0) = \\
 & = \text{[Diagram 1]} + \text{[Diagram 2]}
 \end{aligned}
 \tag{III-41}$$

e que

$$\text{Diagram} = \frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau_1 V_{k_1 k_2 k_1 k_2} G_0(k_1; 0) G_0(k_2; 0) = W_1(V, T, \mu) \quad (\text{III-42})$$

Substituindo a eq. (III-42) na eq. (III-41), tem-se

$$\text{Diagram}_1 \text{Diagram}_2 = \frac{1}{2} \text{Diagram}_1 \times \text{Diagram}_2 = \frac{1}{2} \left[\text{Diagram}_1 \right]^2 \quad (\text{III-43})$$

onde o sinal "x" representa o produto. Em outras palavras

$\text{Diagram}_1 \text{Diagram}_2 \neq \text{Diagram}_1 \times \text{Diagram}_2$ porque o fator de simetria do gráfico desconexo é oito enquanto que no produto temos apenas $2 \times 2 = 4$.

Usando este fato em U_2 , eq. (III-20), obtemos

$$\begin{aligned} U_2(V, T, \mu) &= \text{Diagram}_1 \text{Diagram}_2 + \text{Diagram}_3 + \text{Diagram}_4 - \frac{1}{2} [\text{Diagram}_1 \times \text{Diagram}_2] \\ &= \frac{1}{2} [\text{Diagram}_1 \times \text{Diagram}_2] + \text{Diagram}_3 + \text{Diagram}_4 - \frac{1}{2} [\text{Diagram}_1 \times \text{Diagram}_2] \\ &= \text{Diagram}_3 + \text{Diagram}_4 \end{aligned} \quad (\text{III-44})$$

Raciocínio análogo pode ser feito para ordens mais altas. Em

particular para U_3 surgem termos do tipo,

$$i) \quad \text{Diagram 1} = \frac{1}{3!} [\text{Diagram 2} \times \text{Diagram 3} \times \text{Diagram 4}] = \frac{1}{6} [\text{Diagram 5}]^3 \quad (\text{III-45})$$

$$ii) \quad \text{Diagram 6} \times [\text{Diagram 7}] = \frac{1}{2} [\text{Diagram 8}] = \frac{1}{2} [\text{Diagram 9}]^3 \quad (\text{III-46})$$

onde os fatores 6 e 2 que surgem no denominador correspondem às razões entre os respectivos fatores de simetria. Dessa forma o terceiro cumulante fica reduzido a

$$\begin{aligned} U_3(v, T, \mu) = & \frac{1}{6} [\text{Diagram 10}]^3 + \text{Diagram 11} + \text{Diagram 12} + \\ & + \text{Diagram 13} + \text{Diagram 14} + \text{Diagram 15} + \text{Diagram 16} - \frac{1}{2} [\text{Diagram 17}]^3 + \\ & - \text{Diagram 18} \times \text{Diagram 19} - \text{Diagram 20} \times \text{Diagram 21} + \frac{1}{3} [\text{Diagram 22}]^3 \end{aligned} \quad (\text{III-47})$$

Realizando os cancelamentos, U_3 fica reduzido a

$$U_3(v, T, \mu) = \text{Diagram 23} + \text{Diagram 24} + \text{Diagram 25} + \text{Diagram 26} \quad (\text{III-48})$$

Na redução de U_3 usamos o fato de que em particular,

$$\text{Diagrama 1} = \text{Diagrama 2} \times \text{Diagrama 3} \quad (\text{III-49})$$

e

$$\text{Diagrama 4} = \text{Diagrama 5} \times \text{Diagrama 6} \quad (\text{III-50})$$

pois as partes componentes dos gráficos desconexos são distintas, não levando portanto a nenhum fator de simetria extra. Podemos desenvolver para n maior que três e obtermos as expressões correspondentes ao cumulante $U_n(V, T, \mu)$. Observando os diagramas restantes em cada $U_n(V, T, \mu)$, verificamos uma característica muito importante, a de que todas as funções $U_n(V, T, \mu)$ consistem unicamente de diagramas-0 de ordem n , conexos, ou seja, diagramas em que qualquer vértice está conectado a todos os outros vértices por uma sequência de linhas cheias. Podemos assim, generalizando, escrever

$$U_n(V, T, \mu) = \sum (\text{Todos diferentes diagramas-0 de ordem } n \text{ conexos}) \quad (\text{III-51})$$

Agora já se pode escrever o logaritmo da função de partição, eq. (III-17), como uma soma de diagramas conexos, onde cada linha é associada a um fator $G_0(k_i, \tau_i - \tau_j)$. Por conveniência matemática vamos introduzir a transformada $\bar{G}_0(k, \omega_n)$ da função $G_0(k, \tau)$, definida por

$$G_0(k, \tau) = \frac{1}{\beta} \sum_n e^{-i\omega_n \tau} \bar{G}_0(k, \omega_n) \quad (\text{III-52})$$

onde,

$$\omega_n = n\pi/\beta; n = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{III-53})$$

A transformada inversa tem a forma

$$\bar{G}_0(k, \omega_n) = \frac{1}{2} \int_{-\beta}^{\beta} d\tau e^{i\omega_n \tau} G_0(k, \tau) \quad (\text{III-54})$$

que pode ser reescrita como

$$\bar{G}_0(k, \omega_n) = \frac{1}{2} \int_{-\beta}^0 d\tau e^{i\omega_n \tau} G_0(k, \tau) + \frac{1}{2} \int_0^{\beta} d\tau e^{i\omega_n \tau} G_0(k, \tau) \quad (\text{III-55})$$

Usando o fato de $G_0(K, \tau)$ ser periódica em τ_1 (Apêndice A-I)

com período β , podemos escrever

$$\bar{G}_0(k, \omega_n) = \pm \frac{1}{2} \int_0^\beta dz e^{i\omega_n z} G_0(k; z + \beta) + \frac{1}{2} \int_0^\beta dz e^{i\omega_n z} G_0(k; z) \quad (\text{III-56})$$

Realizando-se troca de variáveis na primeira integral, $z' = z + \beta$, tem-se

$$\bar{G}_0(k, \omega_n) = \pm \frac{1}{2} \int_0^\beta dz' e^{i\omega_n(z' - \beta)} G_0(k, z') + \frac{1}{2} \int_0^\beta dz e^{i\omega_n z} G_0(k, z) \quad (\text{III-57})$$

$$= \frac{1}{2} \left(1 \pm e^{-i\omega_n \beta} \right) \int_0^\beta dz e^{i\omega_n z} G_0(k, z)$$

Substituindo o valor de ω_n , em $e^{-i\omega_n \beta} = e^{-in\pi} = (-1)^n$, o fator $\frac{1}{2} (1 \pm e^{-i\omega_n \beta})$ se reduz a

$$\frac{1}{2} [1 \pm (-1)^n] = \begin{cases} 1 & ; n \text{ par} \\ 0 & ; n \text{ impar} \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{bósons} \\ \text{férmions} \end{matrix} \quad (\text{III-58})$$

Substituindo a eq. (III-58) na eq. (III-57), teremos

$$\bar{G}_0(k; \omega_n) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} G_0(k, \tau) \quad (\text{III-59})$$

com $n = \text{par}$ para bósons e $n = \text{impar}$ para férmions e zero nas situações opostas. A integral da eq. (III-59) pode ser resolvida, invocando-se a definição de G_0 , eq. (III-26),

$$G_0(k, k'; \tau_1 - \tau_2) = - \langle T(\hat{a}_k(\tau_1) \hat{a}_{k'}^+(\tau_2)) \rangle = \delta_{kk'} G_0(k; \tau_1 - \tau_2) \quad (\text{III-60})$$

A dependência em τ dos operadores $\hat{a}_k$ e $\hat{a}_k^+$ é dada pelas eqs. (II-22) e (II-23). Assim para $\tau_1 > \tau_2$, $\tau_1 - \tau_2 = \tau$ podemos escrever

$$G_0(k; \tau) = e^{-\epsilon_k \tau} \langle \hat{a}_k \hat{a}_k^+ \rangle = e^{-\epsilon_k \tau} (1 \pm \eta_b(k)) \quad (\text{III-61})$$

onde, na última igualdade, usamos a equação (II-29). Substituindo-se esta expressão para G_0 na eq. (III-59) segue

$$\overline{G}_0(k; \omega_n) = - \int_0^\beta dz e^{(i\omega_n - \epsilon_k^0)z} \left[\left(1 \pm n_0(k) \right) \right]$$

(III-62)

$$= - \int_0^\beta dz e^{(i\omega_n - \epsilon_k^0)z} \left[\left(1 \pm \frac{1}{e^{\beta\epsilon_k^0} \mp 1} \right) \right]$$

Chamando $u = (i\omega_n - \epsilon_k^0)z$, $du = (i\omega_n - \epsilon_k^0)dz$ e substituindo na eq. (III-62) tem-se

$$\overline{G}_0(k; \omega_n) = \left(1 \pm \frac{1}{e^{\beta\epsilon_k^0} \mp 1} \right) \left(\frac{1}{i\omega_n - \epsilon_k^0} \right) \int_0^* du e^u$$

$$= \left(1 \pm \frac{1}{e^{\beta\epsilon_k^0} \mp 1} \right) \left(\frac{1}{i\omega_n - \epsilon_k^0} \right) \left((-1)^n e^{-\epsilon_k^0 \beta} - 1 \right)$$

(III-63)

$$= \left(\frac{e^{\beta\epsilon_k^0} \mp 1 \pm 1}{e^{\beta\epsilon_k^0} \mp 1} \right) \left(\frac{1}{i\omega_n - \epsilon_k^0} \right) \left((-1)^n e^{-\epsilon_k^0 \beta} - 1 \right)$$

$$= - \frac{1}{e^{\beta\epsilon_k^0} \mp 1} \cdot \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_k^0} \left(e^{\beta\epsilon_k^0} - (-1)^n \right)$$

Esta expressão fica reduzida a

$$\overline{G}_0(k; \omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_k^0}$$

(III-64)

tanto para bósons ($n = \text{par}$) quanto para férmions ($n = \text{impar}$).

Substituindo a equação (III-64) na eq. (III-52) obtemos as

funções $G_0(k, \varepsilon)$ relacionadas às linhas que saem de um vértice para outro. Os mesmos diagramas podem ser usados na representação de $\langle nZ \rangle$ em função dos $\bar{G}_0(k, w_n)$. É conveniente notar que, para n par

$$\int_0^\beta d\tau e^{-i n \pi / \beta} = \beta \delta_{n,0} \quad (\text{III-65})$$

Usando as regras para diagramas-0 dependentes da temperatura teremos que associar $\bar{G}_0(k, w_n)$ (eq. (III-54)) a cada linha e em seguida integrar em relação a "temperatura" resultando em uma função delta, cf. eq. (III-65). Assim obtém-se para cada vértice uma função delta, indicando que o número de linhas que entram deve ser igual ao de linhas que saem, ou seja, há conservação de linhas.

Assim como fizemos para os diagramas-0 dependentes da temperatura, introduziremos as regras para os diagramas-0 dependentes da frequência, na tabela III-2.

TABELA III-2

REGRAS PARA DIAGRAMAS-0 DEPENDENTES DA FREQUENCIA

- i) Numerar as linhas de 1 até ℓ , atribuindo à i ésima linha um momentum/spin de índice k_i .

ii) A cada vértice atribuir um fator

$$\begin{array}{c} k_1 \\ \swarrow \\ \bullet \\ \nwarrow \\ k_2 \\ \swarrow \\ k_3 \\ \nwarrow \\ k_4 \end{array} = -\beta \delta_{m_1+m_2, m_3+m_4} \langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_3 k_4 \rangle^{(\pm)} = -\beta \langle 12 | \hat{V} | 34 \rangle^{(\pm)}$$

iii) A cada linha atribuir um fator

$$\begin{array}{c} | \\ \uparrow \\ k, m \end{array} = \frac{1}{\beta} \bar{G}_0(k; \omega_m) = \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{i\omega_m - \epsilon_k^0} \right) = \frac{1}{\beta} \bar{G}_0(k; m)$$

com $n = \text{par}$ ou impar para bósons ou férmions respectivamente.

iv) Para férmions, atribuir um fator $(-1)^F$, onde F é o número de "fermions loop", além de um fator de convergência $e^{i\omega_m \delta}$ para cada "fermions loop", e um fator S^{-1} para cada diagrama, onde S representa o número de simetria dos diagramas.

v) Somar sobre todos inteiros n e sobre todos momenta e spins k .

A partir dos gráficos para $U_1(V, T, \mu)$, $U_2(V, T, \mu)$ e usando as regras para diagramas dependentes da frequência, (tabela III-2), podemos construir as respectivas expressões algébricas para as funções U_n . Para U_1 , temos

$$U_1(V, T, \mu) = \begin{array}{c} \text{diagrama: um círculo com um ponto central, duas linhas entrando (k1, k2) e duas saindo (k1, k2)} \end{array} \quad (\text{III-66})$$

- Existe um único vértice, ao qual se associa

$$-\beta \delta_{m_1+m_2, m_3+m_2} \langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_1 k_2 \rangle^{(\pm)} = -\beta \langle 12 | \hat{V} | 12 \rangle^{(\pm)}$$

- Existem duas linhas, de momentum/spin k_1 e k_2 às quais se associa

$$\frac{1}{\beta} \bar{G}_0(k_1; m_1) \frac{1}{\beta} \bar{G}_0(k_2; m_2) = \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{1}{i\omega_{m_1} - \epsilon_k^0} \right) \left(\frac{1}{i\omega_{m_2} - \epsilon_k^0} \right)$$

- Existem dois "fermions loop", sendo que o número de simetria do gráfico é dois, associando-se, portanto, o fator

$$(-1)^2 \frac{1}{2} e^{i\omega_1 \delta} e^{i\omega_2 \delta}$$

- iv) Agrupando todos os termos anteriores e em seguida somando sobre todos inteiros, momenta e spin e tomando o limite para $\delta \rightarrow 0$

$$U_1(V, T, \mu) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[-\frac{1}{2} \sum_{m_1, m_2} \sum_{k_1, k_2} \langle 12 | \hat{V} | 12 \rangle^{(\pm)} \frac{1}{\beta^2} \times \right.$$

(III-67)

$$\times \left(\frac{1}{i\omega_1 - \epsilon_k^0} \right) \left(\frac{1}{i\omega_2 - \epsilon_k^0} \right) e^{i\omega_1 \delta} e^{i\omega_2 \delta}$$

Da mesma forma podemos repetir o procedimento para $U_2(V, T, \mu)$, obtendo

$$U_2(V, T, \mu) = \text{diagram 1} + \text{diagram 2}$$

$$= \frac{1}{8} \sum_{k_1 \dots k_4} \sum_{n_1 \dots n_4} \langle 12 | \hat{V} | 34 \rangle^{(\pm)} \langle 34 | \hat{V} | 12 \rangle \bar{G}_0(1) \bar{G}_0(2) \bar{G}_0(3) G_0(4) \quad (\text{III-68})$$

$$\pm \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[\frac{1}{2} \sum_{k_1 \dots k_4} \sum_{n_1 \dots n_4} \langle 12 | \hat{V} | 32 \rangle^{(\pm)} \langle 34 | \hat{V} | 14 \rangle^{(\pm)} \bar{G}_0(1) \bar{G}_0(2) \bar{G}_0(3) \bar{G}_0(4) e^{i\omega_1 \delta} e^{i\omega_2 \delta} \right]$$

Na expressão acima usamos a notação $\bar{G}_0(1) = \bar{G}_0(k_1, w_1)$. Neste trabalho calculamos somente os dois primeiros cumulantes já que estamos lidando com fluidos fracamente acoplados onde a interação simultânea de três partículas raramente ocorre.

CAPÍTULO IV

IV-1) - O PROPAGADOR E SUA EXPANSÃO DIAGRAMÁTICA

Em Mecânica Estatística de equilíbrio estamos geralmente interessados em calcular valores esperados de observáveis dos sistemas termodinâmicos a uma dada temperatura, o que se escreve na forma

$$\langle \hat{O} \rangle = T_n \hat{\rho} \hat{O} \quad \text{IV-01)}$$

onde $\hat{O}$ representa um observável do sistema e $\hat{\rho}$ a matriz densidade.

A média, eq.(IV-01) torna-se uma "função de correlação" quando $\hat{O}$ for um produto de mais de um operador (podendo apresentar dependência em temperatura). Em geral o cálculo de tais funções é feito a partir da função de Green, já que suas propriedades analíticas são de grande valia em alguns casos..

Estaremos interessados no comportamento termodinâmico do sistema, e por isso estudaremos a função de Green dependente da temperatura.

Se o Hamiltoniano $\hat{K}$ for independente da temperatura (como é em nosso estudo), G (função de Green) dependerá unicamente da diferença $\hat{z} - \hat{z}'$, (Apêndice A-I) e não de $\hat{z}$ e $\hat{z}'$ separadamente.

A função de Green dependente da temperatura para uma partícula é definida por,

$$G(k, k'; \tau, \tau') = -\text{Tr}[\hat{\rho}_G \hat{T}(\hat{a}_k(\tau) \hat{a}_{k'}^+(\tau'))] = -\langle T(\hat{a}_k(\tau) \hat{a}_{k'}^+(\tau')) \rangle \quad (\text{IV-02})$$

onde $\hat{T}$ ordena os operadores à sua direita em ordem decrescente da variável τ e a média é tomada em relação ao operador densidade exata $\hat{\rho}_G$ (diferentemente da eq. (II-26) em que $\hat{\rho}_0$ é função somente de $\hat{K}_0$),

$$\hat{\rho}_G = \frac{e^{-\beta \hat{K}}}{\text{Tr} e^{-\beta \hat{K}}} \quad (\text{IV-03})$$

A dependência em τ dos operadores criação e aniquilação na eq. (II-18) está definida na "representação de Heisenberg de tempo imaginário", ou seja

$$\hat{a}_k(\tau) = e^{\tau \hat{K}} \hat{a}_k e^{-\tau \hat{K}} \quad (\text{IV-04})$$

e

$$\hat{a}_k^+(\tau) = e^{\tau \hat{K}} \hat{a}_k^+ e^{-\tau \hat{K}} \quad (\text{IV-05})$$

que difere da representação de interação, eq. (II-18), por usarmos aqui o "Hamiltoniano" total $\hat{K}$ e não $\hat{K}_0$. Os

propagadores $G(k, k'; \tau - \tau')$ são os análogos em fluidos quânticos às densidades de probabilidade reduzidas para um corpo introduzidas em fluidos clássicos, exceto que sendo mais gerais, contém mais informações do que aquelas. O propagador $G(k, k'; \tau - \tau')$, contém todas informações possíveis sobre os valores esperados dos operadores de partícula única pois a matriz densidade reduzida para um corpo pode ser obtida da relação

$$\langle k | \hat{\rho}_1 | k' \rangle = \lim_{\tau' \rightarrow \tau^+} G(k, k'; \tau - \tau') \quad (\text{IV-06})$$

e a função distribuição para o momentum da partícula em um sistema interagente é dada por

$$n(k) = \lim_{\tau' \rightarrow \tau^+} G(k, k'; \tau - \tau') \quad (\text{IV-07})$$

como é claro da própria definição, eq. (IV-02).

A função de Green exata dependente da "temperatura" pode ser escrita na representação de interação substituindo-se a eq. (IV-03) na eq. (IV-02),

$$G(k, k'; \tau - \tau') = - \text{Tr} \left[\frac{e^{-\beta \hat{K}}}{\text{Tr} e^{-\beta \hat{R}}} \hat{T} \left(\hat{a}_k(\tau) \hat{a}_{k'}^+(\tau') \right) \right] \quad (\text{IV-08})$$

Substituindo as eqs. (IV-04), (IV-05) e (III-04) na eq. (IV-08), temos

$$G(k, k'; \tau, \tau') = -\text{Tr} \left[\frac{e^{-\beta \hat{K}_0} \hat{U}(\beta, 0)}{\text{Tr} e^{-\beta \hat{K}_0} \hat{U}(\beta, 0)} \hat{T} \left(e^{\tau \hat{K}} \hat{a}_k e^{-\tau \hat{K}} e^{\tau' \hat{K}} \hat{a}_k^\dagger e^{-\tau' \hat{K}} \right) \right] \quad (IV-09)$$

$$= -\text{Tr} \left[\frac{e^{-\beta \hat{K}_0}}{\text{Tr} e^{-\beta \hat{K}_0} \hat{U}(\beta, 0)} \hat{T} \left(\hat{U}(\beta, \tau) \hat{a}_k(\tau) \hat{U}(\tau, \beta) \hat{U}(\beta, \tau') \hat{a}_k^\dagger(\tau') \hat{U}(\tau', \beta) \hat{U}(\beta, 0) \right) \right]$$

Usando a propriedade do item (iv) eq. (II-13), vem

$$G(k, k'; \tau, \tau') = -\text{Tr} \left[\frac{e^{-\beta \hat{K}_0}}{\text{Tr} e^{-\beta \hat{K}_0} \hat{U}(\beta, 0)} \hat{T} \left(\hat{U}(\beta, \tau) \hat{a}_k(\tau) \hat{U}(\tau, \tau') \hat{a}_k^\dagger(\tau') \hat{U}(\tau', 0) \right) \right] \quad (IV-10)$$

Fazendo uso da definição do operador $\hat{T}$, ordenação em τ , e lembrando que a expressão do denominador é a própria função gran-partição, eq. (III-05), obtém-se

$$G(k, k'; \tau, \tau') = -\mathcal{Z}^{-1}(\nu, T, \mu) \text{Tr} \left\{ e^{-\beta \hat{K}_0} \left[\left(\hat{U}(\beta, \tau) \hat{a}_k(\tau) \hat{U}(\tau, \tau') \hat{a}_k^\dagger(\tau') \hat{U}(\tau', 0) \theta(\tau - \tau') \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \pm \hat{U}(\beta, \tau') \hat{a}_k^\dagger(\tau') \hat{U}(\tau', \tau) \hat{a}_k(\tau) \hat{U}(\tau, 0) \theta(\tau' - \tau) \right) \right] \right\} \quad (IV-11)$$

A função gran-partição pode ser representada por sua expansão perturbativa que tem a forma, eq. (III-14),

$$\mathcal{Z}(V, T, \mu) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\lambda)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_n \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{K}_0} \hat{T} \left(\hat{V}(\tau_1)_0 \dots \hat{V}(\tau_n)_0 \right) \right] \quad (\text{IV-12})$$

Dessa forma pode-se cancelar todos os diagramas desconexos que surgem no numerador da eq. (IV-11) quando fizermos seus termos serem representados graficamente pelos chamados diagramas de Feynman, como veremos logo a seguir.

As funções de Green são geralmente calculadas através de uma cadeia hierarquica de equações de movimento. As aproximações consistem em desacoplar algumas dessas funções de ordem mais alta, permitindo que uma solução seja obtida. Mas quanto mais longe se tenta ir nessa cadeia hierarquica, mais difícil se torna justificar um desacoplamento, já que não temos como avaliar corretamente o que se está deixando de lado em cada aproximação.

Existe um método sistemático de calcular as funções de Green, que utiliza uma série perturbativa, cujos termos são representados pelos "diagramas de Feynman".

Para simplificar a relação da eq. (IV-11) vamos usar o fato de que para um operador arbitrário $\hat{O}(\tau)_0$ vale a relação

$$\hat{U}(\beta, \tau) \hat{O}(\tau) \hat{U}(\beta, 0) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\lambda)^{n+m}}{n!} \frac{1}{m!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_n \int_0^\beta d\tau'_1 \dots \int_0^\beta d\tau'_m \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[\hat{T}(\hat{V}(\tau_1)_0 \dots \hat{V}(\tau_m)_0) \hat{O}(\tau)_0 \left[\hat{T}(\hat{V}(\tau'_1)_0 \dots \hat{V}(\tau'_m)_0) \right] \right. \\
& \left. = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-\lambda)^l}{l!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_l \hat{T} \left[\hat{V}(\tau_1)_0 \dots \hat{V}(\tau_l)_0 \hat{O}(\tau)_0 \right] \right]
\end{aligned}
\tag{IV-13}$$

onde $l = m+n$ e $l!/m!n!$ é o número de permutações possíveis dos fatores $\hat{V}(\tau_i)$ à esquerda e à direita de $\hat{O}(\tau)_0$. Substituindo as eqs. (IV-13) e (III-17), na eq. (IV-11) temos,

$$\begin{aligned}
G(k, k'; \tau, \tau') &= -\frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\lambda)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_n \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{K}_0} \hat{T}(\hat{V}(\tau_1)_0 \dots \hat{V}(\tau_n)_0 \hat{a}_k(\tau) \hat{a}_{k'}^+(\tau')) \right] \\
&= - \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\lambda)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_n \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{K}_0} \hat{T}(\hat{V}(\tau_1)_0 \dots \hat{V}(\tau_n)_0 \hat{a}_k(\tau) \hat{a}_{k'}^+(\tau')) \right]}{\left[\text{Tr} e^{-\beta \hat{K}_0} \right] \exp \left[\sum_{l=1}^{\infty} \lambda^l U_l \right]}
\end{aligned}
\tag{IV-14}$$

onde usamos a expansão da $\mathcal{Z}$ em cumulantes, eq. (III-17). A eq. (IV-14) pode ser escrita em potências de λ , como

$$G(k, k'; \tau, \tau') = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\lambda)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_n \text{Tr} \left[\hat{\rho}_0 \hat{T}(\hat{V}(\tau_1)_0 \dots \hat{V}(\tau_n)_0 \hat{a}_k(\tau) \hat{a}_{k'}^+(\tau')) \right]}{\exp \left[\sum_{l=1}^{\infty} \lambda^l U_l \right]}
\tag{IV-15}$$

Podemos reescrever a eq. (IV-15) na forma

$$G_\ell(k, k'; z, z') = \mathcal{G}_\ell(k, k'; z, z') \left[\exp \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n u_n \right]^{-1} \quad (\text{IV-16})$$

onde

$$\mathcal{G}_\ell(k, k'; z, z') = -(-1)^{\frac{\ell}{2}} \frac{1}{\ell!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_\ell \text{Tr} \left[\hat{\rho}_0 \hat{T} \left(\hat{V}(\tau_1) \dots \hat{V}(\tau_\ell) \hat{Q}_k(z) \hat{Q}_{k'}^\dagger(z') \right) \right] \quad (\text{IV-17})$$

As contribuições para o propagador (função de Green) para as ordens zero, primeira e segunda, podem ser obtidas, substituindo a eq. (IV-17) na eq. (IV-16). Expandindo-as em potências de λ , vem,

$$G_0 + \lambda G_1 + \lambda^2 G_2 + \dots = \sum_{\ell=0}^{\infty} \lambda^\ell \mathcal{G}_\ell \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n u_n + \frac{1}{2!} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n u_n \right)^2 - \dots \right] \quad (\text{IV-18})$$

$$= \left(\mathcal{G}_0 + \lambda \mathcal{G}_1 + \lambda^2 \mathcal{G}_2 + \dots \right) \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n u_n + \frac{1}{2} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n u_n \right)^2 - \dots \right)$$

Igualando os coeficientes em mesma potência de λ , vem:

i) Para o termo de ordem zero,

$$G_0(k, k'; z, z') = \mathcal{G}_0(k, k'; z, z') = -\text{Tr} \left(\hat{\rho}_0 \hat{Q}_k(z) \hat{Q}_{k'}^\dagger(z') \right) = \delta_{kk'} G_0(k; z, z') \quad (\text{IV-19})$$

ii) O de primeira ordem é

$$G_1(k, k'; \tau - \tau') = \mathcal{G}_1(k, k'; \tau - \tau') - \mathcal{G}_0(k, k'; \tau - \tau') U_1(V, T, \langle N \rangle) \quad (\text{IV-20})$$

Utilizando as eqs. (IV-17), (III-20) e (III-25), vem

$$G_1(k, k'; \tau - \tau') = \int_0^\beta d\tau_1 \text{Tr} \left[\hat{\rho}_0 \hat{T} \left(\hat{V}(\tau_1)_0 \hat{a}_k(\tau) \hat{a}_{k'}^\dagger(\tau') \right) \right] + \quad (\text{IV-21})$$

$$- \text{Tr} \left[\hat{\rho}_0 \hat{T} \left(\hat{a}_k(\tau) \hat{a}_{k'}^\dagger(\tau') \right) \right] \int_0^\beta d\tau_2 \text{Tr} \left[\hat{\rho}_0 \hat{T} \left(\hat{V}(\tau_2)_0 \right) \right]$$

Substituindo a eq. (III-22) na eq. (IV-21) e fazendo uso da eqs. (III-27), (III-26), temos

$$G_1(k, k'; \tau - \tau') = \frac{1}{4} \sum_{k_1 \dots k_4} \int_0^\beta d\tau_1 V_{k_1 \dots k_4}^{(\pm)} \text{Tr} \left[\hat{\rho}_0 \hat{T} \left(\hat{a}_{k_1}^\dagger(\tau_1)_0 \hat{a}_{k_2}^\dagger(\tau_1)_0 \hat{a}_{k_4}(\tau_1)_0 \hat{a}_{k_3}(\tau_1)_0 \hat{a}_k(\tau) \hat{a}_{k'}^\dagger(\tau') \right) \right]$$

$$- \frac{1}{4} \text{Tr} \left[\hat{\rho}_0 \hat{T} \left(\hat{a}_k(\tau) \hat{a}_{k'}^\dagger(\tau') \right) \right] \int_0^\beta d\tau \text{Tr} \left[\hat{\rho}_0 \hat{T} \left(\sum_{k_1 \dots k_4} V_{k_1 \dots k_4}^{(\pm)} \hat{a}_{k_1}^\dagger(\tau)_0 \hat{a}_{k_2}^\dagger(\tau)_0 \hat{a}_{k_4}(\tau)_0 \hat{a}_{k_3}(\tau)_0 \right) \right] \quad (\text{IV-22})$$

$$= \pm \frac{1}{4} \sum_{k_1 \dots k_4} \int_0^\beta d\tau_1 \left\{ \text{Tr} \left[\hat{\rho}_0 \hat{T} \left(\hat{a}_{k_1}^\dagger(\tau_1)_0 \hat{a}_{k_2}^\dagger(\tau_1)_0 \hat{a}_{k_4}^\dagger(\tau_1)_0 \hat{a}_{k_3}(\tau_1)_0 \hat{a}_k(\tau) \hat{a}_{k'}^\dagger(\tau') \right) \right] V_{k_1 \dots k_4}^{(\pm)} \right.$$

$$\left. + \text{Tr} \left[\hat{\rho}_0 \hat{T} \left(\hat{a}_{k'}^\dagger(\tau') \hat{a}_k(\tau) \right) \right] \times \text{Tr} \left[\hat{\rho}_0 \hat{T} \left(\hat{a}_{k_1}^\dagger(\tau_1)_0 \hat{a}_{k_2}^\dagger(\tau_1)_0 \hat{a}_{k_4}(\tau_1)_0 \hat{a}_{k_3}(\tau_1)_0 \right) \right] V_{k_1 \dots k_4}^{(\pm)} \right.$$

A eq. (IV-22) pode ser desenvolvida usando-se o teorema de Wick,

$$\pm \frac{1}{4} \sum_{k_2 \dots k_4} \int_0^\beta d\tau_1 V_{k_2 \dots k_4}^{(1)} \left[\langle \hat{a}_2^+(1) \hat{a}_3(1) \rangle_0 \langle \hat{a}_{k'}^+(\tau) \hat{a}_4(1) \rangle_0 \langle \hat{a}_1^+(1) \hat{a}_k(\tau) \rangle_0 \right.$$

$$\pm \langle \hat{a}_{k'}^+(1) \hat{a}_k(\tau) \rangle_0 \langle \hat{a}_1^+(1) \hat{a}_3(1) \rangle_0 \langle \hat{a}_2^+(1) \hat{a}_4(1) \rangle_0 \pm \langle \hat{a}_1^+(1) \hat{a}_k(\tau) \rangle_0 \langle \hat{a}_2^+(1) \hat{a}_4(1) \rangle_0 \times$$

$$\times \langle \hat{a}_{k'}^+(\tau) \hat{a}_3(1) \rangle_0 \pm \langle \hat{a}_2^+(1) \hat{a}_3(1) \rangle_0 \langle \hat{a}_{k'}^+(\tau) \hat{a}_k(\tau) \rangle_0 \langle \hat{a}_1^+(1) \hat{a}_4(1) \rangle_0 \pm \langle \hat{a}_{k'}^+(\tau) \hat{a}_4(1) \rangle_0 \times$$

(IV-23)

$$\langle \hat{a}_1^+(1) \hat{a}_3(1) \rangle_0 \langle \hat{a}_2^+(1) \hat{a}_k(\tau) \rangle_0 \pm \langle \hat{a}_1^+(1) \hat{a}_4(1) \rangle_0 \langle \hat{a}_2^+(1) \hat{a}_k(\tau) \rangle_0 \langle \hat{a}_{k'}^+(\tau) \hat{a}_3(1) \rangle_0$$

$$\mp \langle \hat{a}_{k'}^+(\tau) \hat{a}_k(\tau) \rangle_0 \langle \hat{a}_1^+(1) \hat{a}_3(1) \rangle_0 \langle \hat{a}_2^+(1) \hat{a}_4(1) \rangle_0 \mp \langle \hat{a}_{k'}^+(\tau) \hat{a}_k(\tau) \rangle_0 \langle \hat{a}_1^+(1) \hat{a}_4(1) \rangle_0 \times$$

$$\times \langle \hat{a}_2^+(1) \hat{a}_3(1) \rangle_0 \Big]$$

Os termos restantes podem ser agrupados se fizermos uso da eq. (III-23). Por exemplo

$$\begin{aligned} & \langle \hat{a}_1^+(1) \hat{a}_k(\tau) \rangle_0 \langle \hat{a}_2^+(1) \hat{a}_3(1) \rangle_0 \langle \hat{a}_{k'}^+(\tau) \hat{a}_4(1) \rangle_0 V_{1234} + \\ & + \langle \hat{a}_1^+(1) \hat{a}_k(\tau) \rangle_0 \langle \hat{a}_2^+(1) \hat{a}_4(1) \rangle_0 \langle \hat{a}_{k'}^+(\tau) \hat{a}_3(1) \rangle_0 V_{1243} + \\ & \pm \langle \hat{a}_1^+(1) \hat{a}_k(\tau) \rangle_0 \langle \hat{a}_2^+(1) \hat{a}_3(1) \rangle_0 \langle \hat{a}_{k'}^+(\tau) \hat{a}_4(1) \rangle_0 V_{1243} + \\ & \pm \langle \hat{a}_1^+(1) \hat{a}_k(\tau) \rangle_0 \langle \hat{a}_2^+(1) \hat{a}_4(1) \rangle_0 \langle \hat{a}_{k'}^+(\tau) \hat{a}_3(1) \rangle_0 V_{1234} \end{aligned} \quad (IV-24)$$

Realizando a troca $k_3 \rightleftharpoons k_4$ nos dois últimos termos e novamente agrupando obtemos

$$2 \langle \hat{a}_1^+(1) \hat{a}_k(\tau) \rangle_0 \langle \hat{a}_2^+(1) \hat{a}_3(1) \rangle_0 \langle \hat{a}_{k'}^+(\tau) \hat{a}_4(1) \rangle_0 V_{1234}^{(\pm)} \quad (IV-25)$$

Análise similar pode ser feita nos dois termos restantes, resultando finalmente em quatro termos idênticos. Fazendo uso da definição de uma "contração", eq. (III-26), a expressão para o propagador fica,

$$G_1(k, k'; \tau - \tau') = \pm \sum_{k_1} \int_0^\beta d\tau_1 \langle k, k' | \hat{V} | k_1 k_1 \rangle^{(\pm)} G_0(k; \tau_1 - \tau) G_0(k'; \tau' - \tau_1) G_0(k_1; 0) \quad (\text{IV-26})$$

que pode ser representada por um diagrama conexo. A contribuição de segunda ordem é dada por,

$$\begin{aligned} G_2(k, k'; \tau - \tau') &= \oint_2 (k, k'; \tau - \tau') - \oint_0 (k, k'; \tau - \tau') U_2(V, T, \langle N \rangle) + \\ &= \\ &- \oint_1 (k, k'; \tau - \tau') U_1(V, T, \langle N \rangle) + \frac{1}{2} \oint_2 (k, k'; \tau - \tau') U_2^2(V, T, \langle N \rangle) \end{aligned} \quad (\text{IV-27})$$

onde novamente podemos cancelar os termos envolvendo $U_n(V, T, \langle N \rangle)$ com os termos provenientes de $\oint_m(k, k'; \tau - \tau')$, resultando em,

$$G_2(k, k'; \tau - \tau') = \sum_{k_1, k_2, k_3} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle k_2 k_1 | \hat{V} | k_3 k_1 \rangle^{(\pm)} \langle k_3 k | \hat{V} | k' k_2 \rangle^{(\pm)}$$

$$\times G_0(k_1; 0) G_0(k_1; \tau_2 - \tau) G_0(k_3; \tau_1 - \tau_2) G_0(k; \tau - \tau_2) G_0(k'; \tau_2 - \tau') +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{k_1, k_2, k_3} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle k_1 k_2 | \tilde{V} | k_1 k_2 \rangle^{(\pm)} \langle k_2 k_3 | \tilde{V} | k' k_3 \rangle^{(\pm)} G_0(k_1; 0) G_0(k_3; 0) \times \\
& \times G_0(k; \tau - \tau_1) G_0(k'; \tau_2 - \tau_1) \pm \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2, k_3} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle k k_3 | \tilde{V} | k_1 k_2 \rangle^{(\pm)} \langle k_2 k_1 | \tilde{V} | k' k_3 \rangle^{(\pm)} \times \\
& G_0(k_1; \tau - \tau_1) G_0(k_2; \tau_2 - \tau_1) G_0(k_3; \tau - \tau_2) G_0(k; \tau - \tau_2) G_0(k'; \tau_1 - \tau') .
\end{aligned}
\tag{IV-28}$$

Feito estes cancelamentos verificamos que os termos restantes são os conexos. Isto ocorre para qualquer ordem em λ , resultando em uma $G(k, k'; \tau - \tau')$ dependendo unicamente de termos conexos. Com o aumento de n as expressões tornam-se mais complicadas sendo conveniente representar a $G(k, k'; \tau - \tau')$ como uma soma de diagramas conexos. Assim,

$$G(k, k'; \tau - \tau') = \sum (\text{Todos diferentes diagramas-1-conexos}) \tag{IV-29}$$

sendo que um diagrama-1 conexo é uma coleção de vértices inteiramente interligados por linhas diretas (linhas internas) com uma linha interrompida (linha externa) chegando a um dos vértices e outra saindo de um dos vértices, (por ex, diagramas das eqs. (IV-30), (IV-31), (IV-32). As expressões algébricas da $G(k, k'; \tau - \tau')$ podem ser associadas a diagramas de acordo com a tabela (IV-01).

TABELA IV-1

REGRAS PARA DIAGRAMAS 1 DEPENDENTES DA "TEMPERATURA" NA ORDEM n

- i) Classificar as linhas internas de 1 até ℓ , onde $\ell = 2n - 1$ é o número de linhas internas e atribuir à iésima linha um momentum/spin de índice $k_i = (\underline{k}_i, \lambda_i)$. A linha que estiver saindo atribuiremos um momentum/spin $k' = (\underline{k}', \lambda')$ e a que estiver chegando $k' = (\underline{k}', \lambda')$. Atribuir uma "temperatura" τ e τ' para o fim da linha que estiver saindo e entrando respectivamente.
- ii) Atribuir fatores como os da tabela (III-1-ii) e (III-1-v)
- iii) Somar sobre todos momenta e spins das linhas internas e integrar sobre todas as "temperaturas" de 0 até β .

Da mesma maneira como foi feito para os diagramas-0 dependentes da frequência, podemos também expressar a transformada de Fourier $\bar{G}(k, k'; w_n)$ como uma soma de diagramas-1 conexos, cujos valores são calculados conforme as regras da tabela IV-2.

TABELA IV-2

REGRAS PARA DIAGRAMAS-1 DEPENDENTES DA FREQUENCIA

- i) Classificar as linhas internas de 1 até ℓ , onde $\ell = 2n-1$ é o número de linhas internas associando a i -ésima linha um inteiro n_i e momentum/spin com índice k_i . Atribuir índices (k, n) e (k', n') a linha que sai e entra respectivamente.
- ii) Atribuir fatores como os da tabela (III-1-ii) e (III-1-v)
- iii) Somar sobre todos inteiros n_i e sobre todos momentum e spin. Multiplicar pelo fator β^2 .

Conforme a tabela (IV-02), podemos associar a eq. (IV-19) o seguinte gráfico

$$G_0(k, k'; z - z') = \begin{array}{c} z \\ | \\ k, m \\ \uparrow \\ | \\ k', m' \\ | \\ z' \end{array} \quad (\text{IV-30})$$

Para o termo de primeira ordem eq. (IV-21)

$$G_1(k, k'; z - z') = \sum_{k_1} \int_0^\beta d\tau_1 \langle k k_1 | \hat{V} | k' k_1 \rangle^{(+)} G_0(k; z - z') G_0(k'; \tau_1 - z) G_0(k_1; 0) \quad (V-31)$$

Para o de segunda ordem, eq. (IV-28), temos a soma dos três

diagramas abaixo.

i)

$$= \sum_{k_1 k_2 k_3} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle k k_3 | \bar{V} | k_2 k' \rangle^{(\pm)} \langle k_1 k_2 | \bar{V} | k_1 k_3 \rangle^{(\pm)} \times$$

$$\times G_0(k_1; 0) G_0(k_3; \tau_1 - \tau_2) G_0(k_2; \tau_2 - \tau_1) G_0(k'; \tau_2 - \tau_1) G_0(k; \tau - \tau_2)$$

ii)

$$\frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k_3} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle k k_2 | \bar{V} | k_1 k_3 \rangle^{(\pm)} \langle k_1 k_3 | \bar{V} | k' k_2 \rangle^{(\pm)} \times$$

$$\times G_0(k_1; \tau_2 - \tau_1) G_0(k_2; \tau_1 - \tau_2) G_0(k_3; \tau_2 - \tau_1) G_0(k; \tau - \tau_2) G_0(k'; \tau_1 - \tau_1)$$

(IV-32)

iii)

$$= \sum_{k_1 k_2 k_3} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle k k_1 | \bar{V} | k_2 k_3 \rangle^{(\pm)} \langle k_2 k_3 | \bar{V} | k' k_1 \rangle^{(\pm)} \times$$

$$\times G_0(k_1; 0) G_0(k_3; 0) G_0(k_2; \tau_2 - \tau_1) G_0(k'; \tau_1 - \tau_1) G_0(k; \tau - \tau_2)$$

O fator $1/2$ surge em (ii) em consequência de a simetria deste gráfico ser 2. Ou seja, trocando $k_1 \leftrightarrow k_2$

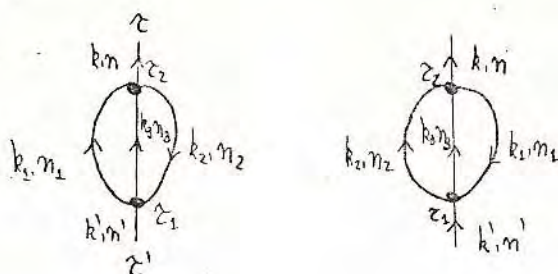


Figura (IV-01) - Gráficos com mesma simetria

A representação diagramatica para o propagador $\bar{G}(k, k'; \omega_n)$ até ordem 2 fica,

$$\bar{G}(k, k'; \omega_n) = \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \text{diagram 4} + \text{diagram 5} + \dots \quad (\text{IV-33})$$

Alguns autores utilizam nos lugares dos pontos (diagramas de Hugenholtz) pequenos quadrados ou mesmo esticar o ponto por uma linha trêmula, diagramas de Feynman. Assim por exemplo,

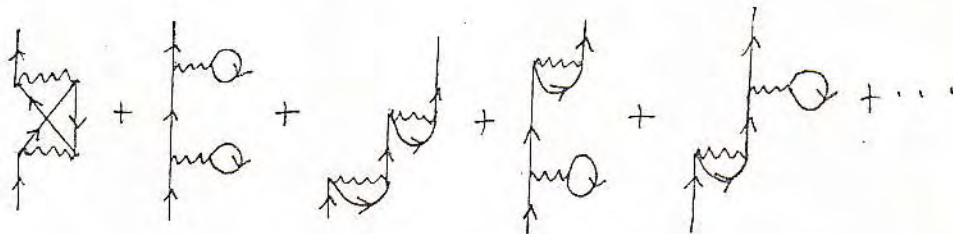
$$\text{diagram 1} = \text{diagram 2} + \text{diagram 3} \text{ ou } \text{diagram 4} \quad (\text{IV-34})$$

$$\text{diagram 5} = \text{diagram 6} + \text{diagram 7} \text{ ou } \text{diagram 8} \quad (\text{IV-35})$$

Utilizando diagramas de Feynman o propagador ate segunda ordem pode ser escrito como,

$$\bar{G}(k, k'; \omega_u) = \text{diagram 1} \equiv \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \text{diagram 4} + \text{diagram 5} + \dots$$

(IV-36)



Tais diagramas são algumas vezes chamados de "diagramas de auto-energia", já que eles mostram a partícula interagindo com outras partículas do meio, as quais por sua vez interagem com a partícula, alterando sua energia.

IV-2) -EQUAÇÃO DE DYSON

Como vimos na eq. (IV-33) o propagador (função de Green exata) pode ser escrito como uma soma de diagramas-1-conexos, os quais por sua vez podem ser classificados em dois tipos, os redutíveis e os irreduzíveis. Um diagrama-1 irreduzível é aquele diagrama que pode ser transformado em outros dois diagramas conexos pelo simples corte de uma de suas linhas, como por exemplo, os da figura (IV-05)

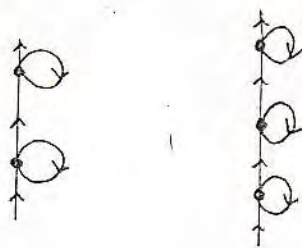


Figura (IV-5) Diagramas-1-conexos redutíveis

Os diagramas-1 irreduzíveis são aqueles que não se transformam em dois pelo corte de uma de suas linhas, como os da figura (IV-02).

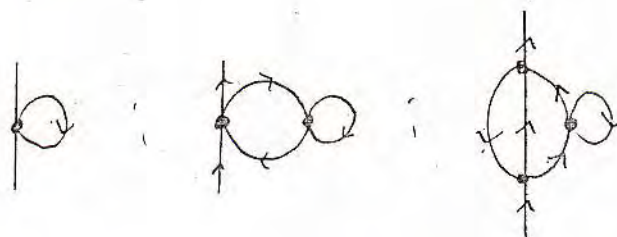


Figura (V-2) Diagramas-1-conexos irreduzíveis

Assim podemos escrever o propagador em termos de diagramas conexos redutíveis e irreduzíveis,

$$\bar{G}(k, k'; \omega_n) = \left\{ \begin{array}{c} \text{diagrama 1} \\ \text{diagrama 2} \\ \text{diagrama 3} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{diagrama 4} \\ \text{diagrama 5} \\ \text{diagrama 6} \end{array} \right\} \quad \text{IV-37}$$

Esta equação pode ser reescrita utilizando a eq. (IV-36) como

$$\begin{aligned} \parallel &= \begin{array}{c} \text{diagrama 1} \\ \text{diagrama 2} \\ \text{diagrama 3} \\ \text{diagrama 4} \\ \text{diagrama 5} \end{array} + \dots + \begin{array}{c} \text{diagrama 6} \\ \text{diagrama 7} \\ \text{diagrama 8} \end{array} + \dots \\ &= \begin{array}{c} \text{diagrama 1} \end{array} \times \left[1 + \begin{array}{c} \text{diagrama 2} \\ \text{diagrama 3} \\ \text{diagrama 4} \\ \text{diagrama 5} \end{array} + \dots \right] + \\ &+ \begin{array}{c} \text{diagrama 1} \end{array}^2 \times \left(\begin{array}{c} \text{diagrama 2} \\ \text{diagrama 3} \\ \text{diagrama 4} \\ \text{diagrama 5} \end{array} \right)^2 + \dots \\ &= \frac{1}{\begin{array}{c} \text{diagrama 1} \end{array}^{-1} - \left(\begin{array}{c} \text{diagrama 2} \\ \text{diagrama 3} \\ \text{diagrama 4} \\ \text{diagrama 5} \end{array} \right)} \quad \text{IV-38} \end{aligned}$$

ou

$$\parallel = \frac{\begin{array}{c} \text{diagrama 1} \end{array}}{\begin{array}{c} \text{diagrama 1} \end{array}^{-1} - \begin{array}{c} \text{diagrama 2} \end{array}} \quad \text{IV-39}$$

Onde definimos o vértice, (comumente chamado de "auto-energia") por,

$$\begin{array}{c} k, m \\ \boxed{} \\ k', m' \end{array} = \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \text{diagram 4} + \text{diagram 5} + \text{diagram 6} + \text{diagram 7} + \dots$$

(IV-40)

$$= \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \text{diagram 4} + \dots = \sum (k, k'; \omega_n) \delta_{m, m'}$$

ou seja

$$\begin{array}{c} k, m \\ \boxed{} \\ k', m' \end{array} = \sum (\text{Todos diferentes diagrama - 1 (sem as linhas externas) conexos irredutíveis})$$

(IV-41)

O propagador pode ser reescrito na forma

$$\bar{G}(k, k'; \omega_n) = \text{diagram 1} = \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \text{diagram 4} + \text{diagram 5} + \dots = \text{diagram 6} + \text{diagram 7} + \text{diagram 8}$$

(IV-42)

$$= \begin{array}{c} k, \lambda \\ \uparrow \\ k', \lambda' \end{array} + \begin{array}{c} k, \lambda \\ \boxed{} \\ k', \lambda' \end{array}$$

Para sistemas invariantes frente a uma translação, $\sum (k, k'; \omega_n)$ pode ser escrito como, $\sum (k, k'; \omega_n) = \delta_{kk'} \sum (k, \omega_n)$. Usando as regras da tabela (IV-02) e a eq. (IV-40), a eq. (IV-42)

transforma-se na seguinte equação integral

$$\delta_{kk'} \bar{G}_{\lambda\lambda'}(\underline{k}; \omega_n) = \delta_{kk'} \delta_{\lambda\lambda'} \bar{G}_0(\underline{k}; \omega_n) + \sum_{\substack{\underline{k}_1, \underline{k}'_1 \\ \lambda_1, \lambda}} \delta_{\underline{k}, \underline{k}_1} \delta_{\lambda, \lambda_1} \bar{G}_0(\underline{k}_1; \omega_n) \times \\ \times \delta_{\underline{k}_1, \underline{k}'_1} \sum_{\lambda_1, \lambda'_1} \bar{G}_{\lambda_1 \lambda'_1}(\underline{k}_1; \omega_n) \delta_{\lambda'_1, \lambda'} \bar{G}_{\lambda'_1 \lambda'}(\underline{k}'_1; \omega_n) \quad (\text{IV-43})$$

$$\bar{G}_{\lambda\lambda'}(\underline{k}; \omega_n) = \delta_{\lambda\lambda'} \bar{G}_0(\underline{k}; \omega_n) + \sum_{\lambda_1} \bar{G}_0(\underline{k}; \omega_n) \sum_{\lambda_1, \lambda'_1} \bar{G}_{\lambda_1 \lambda'_1}(\underline{k}; \omega_n) \bar{G}_{\lambda'_1 \lambda'}(\underline{k}_1; \omega_n)$$

onde introduzimos a notação $\sum_{\lambda\lambda'}(\underline{k}, \omega_n) = \sum(k\lambda, k'\lambda'; \omega_n)$ e semelhantemente para a função $\bar{G}$. Caso o propagador seja diagonal no espaço de spins, (ou seja o sistema possui a componente-z total do spin das partículas interagentes conservada), podemos escrever, $\bar{G}_{\lambda\lambda'}(\underline{k}, \omega_n) = \bar{G}(\underline{k}, \omega_n) \delta_{\lambda\lambda'}$ e $\sum_{\lambda\lambda'}(\underline{k}, \omega_n) = \delta_{\lambda\lambda'} \sum(\underline{k}, \omega_n)$, a eq. (IV-43) torna-se,

$$\delta_{\lambda\lambda'} \bar{G}(\underline{k}; \omega_n) = \delta_{\lambda\lambda'} \bar{G}_0(\underline{k}; \omega_n) + \sum_{\underline{k}_1} \bar{G}_0(\underline{k}_1; \omega_n) \sum(\underline{k}_1; \omega_n) \delta_{\lambda\lambda_1} \bar{G}(\underline{k}_1; \omega_n) \delta_{\lambda'_1 \lambda} \quad (\text{IV-44})$$

que pode ser reescrita como

$$\bar{G}(\underline{k}; \omega_n) = \bar{G}_0(\underline{k}; \omega_n) + \bar{G}_0(\underline{k}; \omega_n) \sum(\underline{k}; \omega_n) \bar{G}(\underline{k}; \omega_n) \quad (\text{IV-45})$$

A eq. (IV-45) é conhecida como "equação de Dyson" que pode assumir a seguinte forma,

$$\bar{G}(\underline{k}; \omega_n) = \frac{\bar{G}_0(\underline{k}; \omega_n)}{1 - \bar{G}_0(\underline{k}; \omega_n) \Sigma(\underline{k}; \omega_n)}$$

(IV-46)

$$= \frac{1}{[\bar{G}_0(\underline{k}; \omega_n)]^{-1} - \Sigma(\underline{k}; \omega_n)}$$

Fazendo uso da eq. (III-62), obtemos

$$\bar{G}(\underline{k}; \omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_k^0 - \Sigma(\underline{k}; \omega_n)} \quad (IV-47)$$

Devemos agora encontrar os valores de ω_n para os quais $i\omega_n - \epsilon_k^0 - \Sigma(\underline{k}; \omega_n) = 0$. Para sistemas não interagentes os polos vão ocorrer quando $i\omega_n = \epsilon_k^0$. Para sistema que possua interação, devemos levar em consideração os termos da "auto energia" e resolver a equação $i\omega - \epsilon_k^0 - \Sigma(\underline{k}; \omega_n) = 0$ para ω_n . A série para $\bar{G}$, (eq. IV-40), pode ser dividida na forma;

$$\bar{G} = \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \text{diagram 4} + \text{diagram 5} + \dots +$$

$$+ \left\{ \text{diagram 6} + \text{diagram 7} + \text{diagram 8} + \dots + \text{diagram 9} + \right.$$

$$\left. + \text{diagram 10} + \text{diagram 11} + \dots + \text{diagram 12} \right\} + \dots$$

(IV-49)

Este somatório pode ser representado por diagramas que significam, cada um, uma série de termos da eq. (IV-49). Por exemplo, o fator  multiplica a série $\uparrow + \text{---} \bigcirc \text{---} + \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} + \dots$, que representa a G completa. O mesmo ocorre para todos os termos das séries

$$\text{---} \bigcirc \text{---} + \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} + \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} + \dots$$

de maneira que a soma total dos produtos das séries mencionadas pode ser representada simplesmente por

$$\text{---} \bigcirc \text{---} = \text{---} \bigcirc \text{---} + \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} + \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} + \dots \quad (\text{IV-50})$$

e de forma geral

$$\text{---} \square \text{---} = \text{---} \bigcirc \text{---} + \text{---} \bigcirc \text{---} + \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} + \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} + \dots \quad (\text{IV-51-a})$$

$$= \text{---} \bigcirc \text{---} + \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} + \dots \quad (\text{IV-51-b})$$

Os diagramas que aparecem em (IV-51) são denominados "esqueletos". Podemos assim, escrever $\Sigma(k, w_n)$ em termos do propagador exato. Para isso somamos juntos todos diferentes

diagramas-1 esqueleto, irreductíveis conexos, obtendo,

$$\sum (k, w_n) = \text{(Todos diferentes diagramas-1 esqueletos, irreductíveis conexos)} \quad (\text{IV-52})$$

IV-3) - APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK

Como aplicação do uso do propagador exato, vamos obter a expressão do espectro de excitação e a capacidade calorífica de um fluido de Fermi fracamente acoplado à baixa temperatura, constituído de partículas de spin $1/2$. Os propagadores usados em (IV-51) não são conhecidos, eles devem ser obtidos da equação de Dyson (IV-39), ou seja, estas duas equações devem ser consideradas simultaneamente para resolver auto-consistentemente o propagador exato. Assim, primeiro calculamos (IV-51) e em seguida substituímos o resultado em (IV-39) para obtemos a primeira aproximação, em seguida repete-se o procedimento (calculando-se novamente IV-51) usando esta aproximação e assim sucessivamente. Tal procedimento é conhecido como "renormalização auto-consistente". Em primeira ordem, tem-se

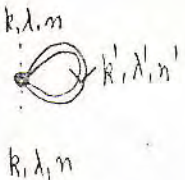
$$\sum_{\text{HF}} (k, k'; \omega_m, T) = \begin{array}{c} k, \lambda, m \\ \downarrow \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \\ \uparrow \\ k, \lambda, m \end{array} k', \lambda', m' \quad (\text{IV-53})$$

com

$$\text{Diagram 1} = \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} \quad (IV-54)$$

Tal aproximação recebe o nome de "aproximação de Hartree-Fock". Para sistemas com interação independente de spin tem-se

$$\sum_{\text{HF}} (k, k'; \omega_m, T) = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{kk'} \sum_{\text{HF}} (k, \omega_m, T) = \text{diagrama} \quad (\text{IV-55})$$



Usando as regras da tabela (IV-02) para o diagrama da eq. (IV-55), temos

$$\begin{aligned} \text{diagrama} &= \sum_{n' k' \lambda'} \langle k k' | \bar{V} | k k' \rangle^{(-)} \frac{1}{\beta} \bar{G}_{\text{HF}}(k'; \omega_m) e^{i\omega_m \delta} \\ &= \frac{1}{\beta} \sum_{n' k' \lambda'} \left[\langle k \lambda; k' \lambda' | \bar{V} | k \lambda; k' \lambda' \rangle - \langle k \lambda; k' \lambda' | \bar{V} | k' \lambda', k \lambda \rangle \right] \bar{G}_{\text{HF}}(k'; \omega_m) e^{i\omega_m \delta} \end{aligned} \quad (\text{IV-56})$$

Como a interação considerada é independente do spin, não há necessidade de manter a especificação de λ e λ' nos elementos de matriz. Assim podemos introduzir a notação

$$\begin{aligned} \bar{V}(\underline{k} - \underline{k}') &= \langle \underline{k} \lambda; \underline{k}' \lambda' | \bar{V} | \underline{k}' \lambda'; \underline{k} \lambda \rangle = \\ &= \frac{1}{V} \int d\underline{r} e^{-i(\underline{k} - \underline{k}') \cdot \underline{r}} V(\underline{r}) \end{aligned} \quad (\text{IV-57})$$

Notemos que o elemento de matriz $V(\underline{k} - \underline{k}')$ é a transformada de Fourier do potencial e $\underline{k} - \underline{k}'$ é o momentum transferido durante a interação. A eq. (IV-56) fica reduzida a

$$\begin{aligned} \sum_{\text{HF}}(\underline{k}, \omega_m; T) &= \sum_{\text{HF}}(\underline{k}, 0; T) = \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{1}{V} \sum_{\underline{k}'} (2\bar{V}(0) - \bar{V}(\underline{k} - \underline{k}')) e^{i\omega_m \delta} \bar{G}_{\text{HF}}(\underline{k}', \omega_m; T). \end{aligned} \quad (\text{IV-58})$$

O fator 2 de $V(0)$ surge ao ser realizada a soma sobre os spins, enquanto que para o outro elemento de matriz não há o fator 2 porque ele só é não nulo quando $\lambda' = \lambda$. Notamos que na aproximação de Hartree-Fock a "auto-energia" é independente da frequência.

O propagador exato, em consequência do fato da auto-energia ser independente da frequência, fica

$$\bar{G}_{\text{HF}}(\underline{k}, \omega_m; T) = \frac{1}{i\omega_m - \epsilon_k^0 - \sum_{\text{HF}}(\underline{k}, 0; T)} \quad (\text{IV-59})$$

As equações (IV-58) e (IV-59) juntas formam um sistema auto-consistente para $\sum_{\text{HF}}$ e G_{HF} . A "auto-energia" a baixas temperaturas pode ser obtida em forma de uma expansão em torno de $T = 0$. Inicialmente invertamos a eq. (IV-59),

$$\bar{G}_{\text{HF}}(\underline{k}, \omega_m; T)^{-1} = \bar{G}_0^{-1} - \sum_{\text{HF}}(\underline{k}, 0; T) \quad (\text{IV-60})$$

que para $T=0$, fica

$$\bar{G}_{HF}(\underline{k}, \omega_n; 0)^{-1} = \bar{G}_0(\underline{k}; \omega_n)^{-1} - \Sigma_{HF}(\underline{k}, 0; 0) \quad (\text{IV-61})$$

Subtraindo a eq. (IV-61) da eq. (IV-60) obtemos.

$$\bar{G}_{HF}(\underline{k}, \omega_n; T) = \bar{G}_{HF}(\underline{k}, \omega_n; 0)^{-1} - \left[\Sigma_{HF}(\underline{k}, 0; T) - \Sigma_{HF}(\underline{k}, 0; 0) \right] \quad (\text{IV-62})$$

ou seja,

$$\bar{G}_{HF}(\underline{k}, \omega_n; T) = \frac{\bar{G}_{HF}(\underline{k}, \omega_n; 0)}{1 - \bar{G}_{HF}(\underline{k}, \omega_n; 0) \left[\Sigma_{HF}(\underline{k}, 0; T) - \Sigma_{HF}(\underline{k}, 0; 0) \right]} \quad (\text{IV-63})$$

Expandindo a eq. (IV-63), têm-se para o termo de ordem mais baixa,

$$\bar{G}_{HF}(\underline{k}, \omega_n; T) \cong \bar{G}_{HF}(\underline{k}, \omega_n; 0) + \bar{G}_{HF}^2(\underline{k}, \omega_n; 0) \left[\Sigma_{HF}(\underline{k}, 0; T) - \Sigma_{HF}(\underline{k}, 0; 0) \right] \quad (\text{IV-64})$$

Substituindo a eq. (IV-64) na eq. (IV-58) encontramos a seguinte expressão à baixa temperatura, para a "auto energia"

$$\sum_{HF}(\underline{k}, 0; T) = \frac{1}{\beta} \frac{1}{V} \sum_{n'} \sum_{k'} (2\bar{V}(0) - \bar{V}(\underline{k}-\underline{k}')) e^{i\omega_{n'}\delta} \bar{G}_{HF}(\underline{k}', \omega_{n'}, 0)$$

(IV-65)

$$+ \frac{1}{\beta} \frac{1}{V} \sum_{n'} \sum_{k'} (2\bar{V}(0) - \bar{V}(\underline{k}-\underline{k}')) \left[\bar{G}_{HF}(\underline{k}', \omega_{n'}, 0) \right]^2 e^{i\omega_{n'}\delta} \left[\sum_{HF}(\underline{k}', 0; T) - \sum_{HF}(\underline{k}', 0; 0) \right]$$

Uma identidade matemática muito útil, cuja demonstração pode ser encontrada, por exemplo, nos livros de cálculo de variáveis complexas, é a seguinte:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\pi(2n+1)\delta}}{i\pi(2n+1) - a} = \frac{1}{e^a + 1}$$

onde "a" é um real. Fazendo as seguintes substituições:

$$\pi(2n+1) \longrightarrow \omega_n \quad (\text{para Férmions})$$

$$\longrightarrow \delta/\beta$$

$$a \longrightarrow \beta(E_k - \mu)$$

segue

$$\frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\omega_n\delta}}{i\omega_n - (E_k - \mu)} = \frac{1}{e^{\beta(E_k - \mu)} + 1} = N_k \quad (\text{IV-66})$$

onde $\lim_{\delta \rightarrow 0}$ está implícito no membro da esquerda e N_k é o número de ocupação de férmions em equilíbrio, no estado k , de

energia E_k e potencial químico μ . Da eq. (IV-66), obtém-se

$$\frac{\partial N_k}{\partial E_k} = \frac{\partial}{\partial E_k} \left\{ \frac{1}{\beta} \sum_n e^{i\omega_n \delta} \left[i\omega_n - (E_k - \mu) \right]^{-1} \right\} \quad (\text{IV-67})$$

Substituindo na expressão acima o fato que a energia de excitação exata E_k , (na aproximação de Hartree-Fock) à temperatura zero é dado por,

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{\hbar^2 |k|^2}{2m} + \sum_{\text{HF}} \langle k, 0; 0 \rangle = \frac{\hbar^2 |k|^2}{2m} - \mu + \mu + \sum_{\text{HF}} \langle k, 0; 0 \rangle \\ &= \epsilon_k^0 + \mu + \sum_{\text{HF}} \langle k, 0; 0 \rangle \end{aligned} \quad (\text{IV-68})$$

temos

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_k}{\partial E_k} &= \frac{1}{\beta} \sum_n e^{i\omega_n \delta} \left(\frac{1}{i\omega_n - \epsilon_k^0 - \sum_{\text{HF}} \langle k, 0; 0 \rangle} \right)^2 \\ &= \frac{1}{\beta} \sum_n e^{i\omega_n \delta} \left[\bar{G}_{\text{HF}}(k, \omega_n; 0) \right]^2, \end{aligned} \quad (\text{IV-69})$$

onde usamos a eq. (IV-59). Assim a expressão para a "auto-energia", eq.(IV-65), pode ser agora reescrita na forma

$$\sum_{\text{HF}}(\underline{k}, 0; T) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{k}'} (2\bar{V}(0) - \bar{V}(\underline{k} - \underline{k}')) N_{\underline{k}'}(T)$$

$$+ \frac{1}{V} \sum_{\underline{k}'} (2\bar{V}(0) - \bar{V}(\underline{k}' - \underline{k}')) \left[\sum_{\text{HF}}(\underline{k}', 0; T) - \sum_{\text{HF}}(\underline{k}', 0; 0) \right] \frac{\partial N_{\underline{k}'}}{\partial E_{\underline{k}'}} \quad (\text{IV-70})$$

Obtivemos assim uma expressão para a auto-energia, válida em baixas temperaturas, totalmente em termos do espectro de energias $E_{\underline{k}}$ (cf. eq. IV-67).

Uma interessante aplicação da aproximação de Hartree-Fock é o cálculo do calor específico de um gás de férmions que passamos a tratar abaixo. Notemos que,

$$\langle \hat{K} \rangle = \langle \hat{H} \rangle - \mu \langle \hat{N} \rangle = \mathcal{N} + TS \quad (\text{IV-71})$$

e

$$\left(\frac{\partial \langle \hat{K} \rangle}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \left(\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial T} \right)_{V, \mu} + S + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (\text{IV-72})$$

pois $S = -(\partial \mathcal{N} / \partial T)_{V, \mu}$. O valor esperado do Hamiltoniano $\hat{K}$ é, (15)

$$\langle \hat{K} \rangle = \frac{1}{\beta} \sum_{\underline{k}} \sum_n e^{i\omega_n \delta} \left(i\omega_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \bar{G}_{\text{HF}}(\underline{k}, \omega_n; T) \quad (\text{IV-73})$$

A baixa temperatura $\langle \hat{K} \rangle$ pode ser escrito, usando a aproximação de Hartree-Fock como,

$$\langle \hat{K} \rangle \equiv K(V, T, \mu) = \frac{1}{\beta} \sum_{\underline{k}} \sum_n e^{i\omega_n \delta} \left(i\omega_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \bar{G}_{HF}(\underline{k}, \omega_n; 0) \quad (IV-74)$$

$$+ \frac{1}{\beta} \sum_{\underline{k}} \sum_n e^{i\omega_n \delta} \left(i\omega_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \left[\bar{G}(\underline{k}, \omega_n; 0) \right]^2 \left[\sum_{HF}(\underline{k}, 0; T) - \sum_{HF}(\underline{k}, 0; T) \right]$$

Usando o fato que

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\beta} \sum_n e^{i\omega_n \delta} \left(i\omega_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \bar{G}_{HF}(\underline{k}, \omega_n; 0) \\ &= \left[2(E_k - \mu) - \sum_{HF}(\underline{k}, 0; 0) \right] N_k(T) \end{aligned} \quad (IV-75)$$

e que,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\beta} \sum_n e^{i\omega_n \delta} \left(i\omega_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \left[\bar{G}_{HF}(\underline{k}, \omega_n; 0) \right]^2 \\ &= N_k(T) + \left[2(E_k - \mu) - \sum_{HF}(\underline{k}, 0; 0) \right] \frac{\partial N_k(T)}{\partial E_k} \end{aligned} \quad (IV-76)$$

Podemos escrever que para baixa temperatura vale,

$$\hat{K}(V, T, \mu) - \hat{K}(0, V, \mu) = \sum_{\underline{k}} \left[2(E_k - \mu) + \right]$$

$$-\sum_{\text{HF}}(\underline{k},0;0)\left[N_k(T) - N_k(0)\right] + \sum_{\underline{k}} \left[N_k(0) + 2(E_k - \mu) - \sum_{\text{HF}}(\underline{k},0;0) \right] \times$$

(IV-77)

$$\frac{\partial N_k(0)}{\partial E_k} \left[\sum_{\text{HF}}(\underline{k},0;T) - \sum_{\text{HF}}(\underline{k},0;0) \right]$$

A eq. (IV-77) pode ser simplificada, fazendo-se uso do fato que

$$\frac{\partial N_k(0)}{\partial E_k} = -\delta(E_k - \mu)$$

(IV-78)

Da eq. (IV-70) para $T=0$ e da relação

$$\sum_{\text{HF}}(\underline{k},0;T) - \sum_{\text{HF}}(\underline{k},0;0) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{k}'} \left[2\bar{V}(0) - \bar{V}(\underline{k} - \underline{k}') \right] \times$$

(IV-79)

$$\times \left\{ N_k(T) - N_k(0) + \frac{\partial N_{k'}(0)}{\partial E_{k'}} \left[\sum_{\text{HF}}(\underline{k}',0;T) - \sum_{\text{HF}}(\underline{k}',0;0) \right] \right\}.$$

obtemos a seguinte expressão,

$$\hat{K}(V,T,\mu) - \hat{K}(V,0,\mu) = 2 \sum (E_k - \mu) [N_k(T) - N_k(0)]$$

(IV-80)

Fazendo uso da eq. (II-28), a expressão para a entropia fica,

$$\left(\frac{\partial \hat{K}}{\partial T}\right)_{V,\mu} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -2\beta \sum_{\underline{k}} (E_{\underline{k}} - \mu)^2 \frac{e^{\beta(E_{\underline{k}} - \mu)}}{(e^{\beta(E_{\underline{k}} - \mu)} + 1)^2} \quad (\text{IV-81})$$

Substituindo o somatório em $\underline{k}$ por

$$\sum_{\underline{k}} \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\underline{k} \quad (\text{IV-82})$$

e realizando uma troca de variável, $t = \beta(E_{\underline{k}} - \mu)$ e integrando tem-se.

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \frac{1}{3} V k_B^2 T \left(k^2 \frac{dk}{dE_{\underline{k}}}\right)_{E_{\underline{k}} = \mu} \quad (\text{IV-83})$$

A expressão para a entropia fica reduzida a

$$S(V,T,\mu) = \frac{1}{3} V k_B^2 T \left(k^2 \frac{dk}{dE_{\underline{k}}}\right)_{E_{\underline{k}} = \mu} \quad (\text{IV-84})$$

A capacidade calorífica $C_{V,N}$ pode ser obtida a partir da eq. (IV-84), para tal é necessário que a coloquemos em função do número médio de partículas. O momentum de Fermi, k_F para $T=0$ é definido pela relação,

$$\langle N \rangle = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\underline{k} \Theta(\mu(0) - E_{\underline{k}}) = \frac{V k_F^3}{3\pi^2} \quad (\text{IV-85})$$

O potencial químico e o momentum de Fermi estão relacionadas por,

$$\mu(0) = E_{\underline{k}} \Big|_{\underline{k}=\underline{k}_F} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} + \sum_{HF}(\underline{k}_F, 0; 0) \quad (IV-86)$$

A eq. (IV-86) pode ser diferenciada sobre a superfície de Fermi, resultando em

$$\frac{\partial E_{\underline{k}}}{\partial \underline{k}} \Big|_{\underline{k}=\underline{k}_F} = \frac{\hbar^2 k_F}{m} + \frac{\partial \sum_{HF}(\underline{k}, 0; 0)}{\partial \underline{k}} \Big|_{\underline{k}=\underline{k}_F} = \frac{\hbar^2 k_F}{m^*} \quad (IV-87)$$

onde m^* é por definição a massa efetiva das excitações para a superfície de Fermi,

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} + \frac{1}{\hbar^2 k_F} \frac{\partial \sum_{HF}(\underline{k}, 0; 0)}{\partial \underline{k}} \Big|_{\underline{k}=\underline{k}_F} \quad (IV-88)$$

Expandindo a energia de excitação próximo da superfície de Fermi temos,

$$E_{\underline{k}} = E_{\underline{k}_F} + \frac{\hbar^2 k_F}{m^*} (\underline{k} - \underline{k}_F) + \dots \quad (IV-89)$$

Finalmente combinando as eqs. (IV-87), (IV-85), (IV-84) obtemos para a capacidade calorífica

$$C_{VIN} = \langle N \rangle k_B^2 T \frac{m^* \pi^2}{\hbar^2 k_F^2} + \dots \quad (IV-90)$$

Podemos verificar que tanto as excitações, quanto a capacidade calorífica de um fluido de Fermions interagentes estão de acordo com aquelas obtidas para um gás ideal, exceto que estas dependem da massa efetiva, que por sua vez depende da forma do potencial de interação.

APENDICE A

(A-I) - DEMONSTRAÇÃO DA EQ. (IV-02)

Queremos mostrar que $G(k, \tau, k', \tau') = G(k, k'; \tau - \tau')$. Da definição de função de Green,

$$G(k, \tau, k', \tau') = - \langle T(\tilde{a}_k(\tau) \tilde{a}_{k'}^+(\tau')) \rangle, \quad (A-I-1)$$

fazendo uso da representação de interação pode-se escrever

$$G(k, \tau, k', \tau') = - Z^{-1} \left(\text{Tr} e^{-\beta \hat{K}} e^{\tau \hat{K}} \hat{a}_k e^{-\tau \hat{K}} e^{\tau' \hat{K}} \hat{a}_{k'}^+ e^{-\tau' \hat{K}} \right) \quad (A-I-2)$$

onde

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \hat{K}} \quad (A-I-3)$$

Utilizando a propriedade da invariância cíclica do traço de um produto e o fato de que todas as exponenciais que aparecem na eq. (A-I-2) comutam, pois são função de $\hat{K}$, têm-se,

$$\begin{aligned} G(k, \tau, k', \tau') &= Z^{-1} \left(\text{Tr} e^{-\beta \hat{K}} e^{\hat{K}(\tau - \tau')} \hat{a}_k e^{-\hat{K}(\tau - \tau')} \hat{a}_{k'}^+ \right) \\ &= Z^{-1} \langle \hat{a}_k(\tau - \tau') \hat{a}_{k'}^+ \rangle = G(k, k'; \tau - \tau') \end{aligned} \quad (A-I-4)$$

(A-I-2) - PERIODICIDADE DA G.

Usando o fato que as funções de Green dependem da diferença de tempos, pode-se escrever a eq. (A-I-4) para $\tau' = 0$,

$$\begin{aligned} G(k, k'; \tau - 0) &= G(k, k'; \tau) = -\langle \hat{a}_k(\tau) \hat{a}_{k'}^+(0) \rangle = \\ &= Z^{-1} \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{K}} \hat{a}_k(\tau) \hat{a}_{k'}^+(0) \} = Z^{-1} \text{Tr} \{ \hat{a}_k(\tau) e^{-\beta \hat{K}} \hat{a}_{k'}^+(0) e^{-\beta \hat{K}} \} = \\ &= Z^{-1} \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{K}} \hat{a}_{k'}^+(\beta) \hat{a}_k(\tau) \} = \pm G(k, k'; \tau + \beta) \end{aligned} \quad (\text{A-II-1})$$

Análise idêntica pode ser feita para $G(k_0, k'; \tau')$, resultando,

$$\begin{aligned} G(k_0, k'; \tau') &= \mp Z^{-1} \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{K}} \hat{a}_{k'}(\tau') \hat{a}_k(\tau) \} \\ &= \mp Z^{-1} \text{Tr} \{ \hat{a}_k(0) e^{-\beta \hat{K}} \hat{a}_{k'}^+(\tau') \} = \\ &= \mp Z^{-1} \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{K}} \hat{a}_k(\beta) \hat{a}_{k'}^+(\tau') \} = \\ &= \pm G(k, k'; \tau' - \beta) . \end{aligned} \quad (\text{A-II-2})$$

(A-III) - CALCULO DE $W_2(V, T, \mu)$ Para $n = 2$

$$W_2(V, T, \mu) = \frac{1}{32} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \sum_{k_1 \dots k_8} \langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_3 k_4 \rangle^{(\pm)} \langle k_5 k_6 | \hat{V} | k_7 k_8 \rangle^{(\pm)} \times$$

$$\times \text{Tr} \left\{ \frac{e^{-\beta \hat{K}_0}}{\text{Tr} e^{-\beta \hat{K}_0}} T \left[\hat{a}_{k_1}^+(\tau_1) \hat{a}_{k_2}^+(\tau_1) \hat{a}_{k_4}(\tau_1) \hat{a}_{k_3}(\tau_1) \times \right. \right.$$

$$\left. \times \hat{a}_{k_5}^+(\tau_2) \hat{a}_{k_6}^+(\tau_2) \hat{a}_{k_8}(\tau_2) \hat{a}_{k_7}(\tau_2) \right] \Big\}$$

O cálculo de $\text{Tr}[\hat{\rho}_0 \hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_2}^+ \hat{a}_{k_5} \hat{a}_{k_6} \hat{a}_{k_4} \hat{a}_{k_3} \hat{a}_{k_7} \hat{a}_{k_8}]$ nos conduz a soma de vinte e quatro termos, alguns idênticos, cada um deles contendo o produto de quatro médias de um operador criação por outro aniquilação. Para facilitar, agrupamos os termos de forma idênticas em três grupos e indicaremos $k_1 \rightarrow 1, k_2 \rightarrow 2, \dots$ etc.

$$W_2(V, T, \mu) = W_2'(V, T, \mu) + W_2''(V, T, \mu) + W_2'''(V, T, \mu) \quad (\text{A-III-2})$$

onde

$$W_2'(V, T, \mu) = \frac{1}{32} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \sum_{k_1 \dots k_8} \langle 12 | \hat{V} | 34 \rangle^{(\pm)} \langle 56 | \hat{V} | 78 \rangle^{(\pm)} \left[\langle T[14] \rangle \langle T[23] \rangle \langle T[58] \rangle \times \right.$$

$$\times \langle T[67] \rangle + \langle T[14] \rangle \langle T[23] \rangle \langle T[57] \rangle \langle T[68] \rangle + \quad (\text{A-III-3})$$

$$\left. + \langle T[13] \rangle \langle T[24] \rangle \langle T[57] \rangle \langle T[68] \rangle + \langle T[13] \rangle \langle T[24] \rangle \langle T[58] \rangle \langle T[67] \rangle \right]$$

Fazendo uso da eq. abaixo

$$\langle T [\hat{a}_{k_2}(z_1) \hat{a}_{k_1}^\dagger(z_2)] \rangle_0 = -\delta_{k_1, k_2} G_0(k_1; z_1 - z_2)$$

encontramos

$$W_2'(V, T, \mu) = \frac{1}{32} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \sum_{k_1, \dots, k_8} \langle 12 | \hat{V} | 34 \rangle^{(\pm)} \langle 56 | \hat{V} | 78 \rangle^{(\pm)}$$

$$\times [\delta_{14} \delta_{23} \delta_{58} \delta_{67} G_0(1;0) G_0(2;0) G_0(5;0) G_0(6;0) +$$

$$\delta_{14} \delta_{23} \delta_{57} \delta_{68} G_0(1;0) G_0(2;0) G_0(5;0) G_0(6;0) +$$

$$\delta_{13} \delta_{24} \delta_{57} \delta_{68} G_0(1;0) G_0(2;0) G_0(5;0) G_0(6;0) +$$

$$\delta_{13} \delta_{24} \delta_{58} \delta_{67} G_0(1;0) G_0(2;0) G_0(5;0) G_0(6;0) +$$

$$= \frac{1}{32} \sum_{k_3, k_4, k_7, k_8} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 [\langle 43 | \hat{V} | 13 \rangle^{(\pm)} \langle 87 | \hat{V} | 78 \rangle^{(\pm)} +$$

$$+ \langle 43 | \hat{V} | 134 \rangle^{(\pm)} \langle 78 | \hat{V} | 78 \rangle^{(\pm)} + \langle 34 | \hat{V} | 134 \rangle^{(\pm)} \langle 78 | \hat{V} | 78 \rangle^{(\pm)} +$$

$$+ \langle 34 | \hat{V} | 134 \rangle^{(\pm)} \langle 87 | \hat{V} | 78 \rangle^{(\pm)}] G_0(3;0) G_0(4;0) G_0(7;0) G_0(8;0)$$

$$= \frac{1}{8} \left[\sum_{k_1, k_2} \int_0^\beta d\tau_1 \langle 12 | \hat{V} | 12 \rangle^{(\pm)} G_0(1;0) G_0(2;0) \right]^2 \quad (A-III-4)$$

Para $W_2''(V, T, \mu)$ temos

$$\begin{aligned}
 W_2''(V, T, \mu) &= \frac{1}{32} \sum_{k_1 \dots k_8} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle 12 | \hat{V} | 34 \rangle^{(\pm)} \langle 56 | \hat{V} | 78 \rangle^{(\pm)} \times \\
 &\times [\langle T[1,8] \rangle \langle T[2,7] \rangle \langle T[5,4] \rangle \langle T[6,3] \rangle + \langle T[1,7] \rangle \langle T[2,8] \rangle \langle T[5,3] \rangle \\
 &\times \langle T[6,4] \rangle + \langle T[1,8] \rangle \langle T[2,7] \rangle \langle T[5,3] \rangle \langle T[6,4] \rangle + \langle T[1,7] \rangle \langle T[2,8] \rangle \times \\
 &\times \langle T[5,4] \rangle \langle T[6,3] \rangle] \quad (A-III-5)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{32} \sum_{k_1 \dots k_8} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle 12 | \hat{V} | 34 \rangle^{(\pm)} \langle 56 | \hat{V} | 78 \rangle^{(\pm)} [\delta_{18} \delta_{27} \delta_{54} \delta_{63} G_0(1; \tau_1 - \tau_2) \times \\
 &\times G_0(2; \tau_1 - \tau_2) G_0(5; \tau_2 - \tau_1) G_0(6; \tau_2 - \tau_1) + \delta_{17} \delta_{28} \delta_{53} \delta_{64} G_0(1; \tau_1 - \tau_2) \times \\
 &\times G_0(2; \tau_1 - \tau_2) G_0(5; \tau_2 - \tau_1) G_0(6; \tau_2 - \tau_1) + \delta_{18} \delta_{27} \delta_{53} \delta_{64} G_0(1; \tau_1 - \tau_2) \times \\
 &\times G_0(2; \tau_1 - \tau_2) G_0(5; \tau_2 - \tau_3) G_0(6; \tau_2 - \tau_3) + \delta_{17} \delta_{28} \delta_{54} \delta_{63} G_0(1; \tau_1 - \tau_2) \times \\
 &\times G_0(2; \tau_1 - \tau_2) G_0(5; \tau_2 - \tau_1) G_0(6; \tau_2 - \tau_1)]
 \end{aligned}$$

Agrupando os termos idênticos temos

$$\begin{aligned}
 W_2''(V, T, \mu) &= \frac{1}{8} \sum_{k_1 \dots k_4} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_3 k_4 \rangle^{(\pm)} \langle k_3 k_4 | \hat{V} | k_1 k_2 \rangle^{(\pm)} \times \\
 &\times G_0(k_1; \tau_1 - \tau_2) G_0(k_2; \tau_1 - \tau_2) G_0(k_3; \tau_2 - \tau_1) G_0(k_4; \tau_2 - \tau_1) \quad (A-III-6)
 \end{aligned}$$

Para $W_2^{\text{III}}(V, T, \mu)$ temos

$$\begin{aligned}
 W_2^{\text{III}}(V, T, \mu) = & \frac{1}{32} \sum_{k_1, \dots, k_8} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle 12 | \hat{V} | 34 \rangle^{(\pm)} \langle 56 | \hat{V} | 78 \rangle^{(\pm)} \left[\langle T[13] \rangle \times \right. \\
 & \langle T[27] \rangle \langle T[58] \rangle \langle T[64] \rangle + \langle T[18] \rangle \langle T[23] \rangle \langle T[54] \rangle \langle T[67] \rangle + \\
 & \langle T[17] \rangle \langle T[23] \rangle \langle T[58] \rangle \langle T[64] \rangle + \langle T[14] \rangle \langle T[27] \rangle \langle T[58] \rangle \langle T[63] \rangle + \\
 & \langle T[14] \rangle \langle T[27] \rangle \langle T[58] \rangle \langle T[63] \rangle + \langle T[68] \rangle \langle T[17] \rangle \langle T[24] \rangle \langle T[53] \rangle + \\
 & \langle T[13] \rangle \langle T[28] \rangle \langle T[57] \rangle \langle T[64] \rangle + \langle T[14] \rangle \langle T[28] \rangle \langle T[53] \rangle \langle T[67] \rangle + \\
 & \langle T[14] \rangle \langle T[28] \rangle \langle T[57] \rangle \langle T[63] \rangle + \langle T[14] \rangle \langle T[27] \rangle \langle T[53] \rangle \langle T[68] \rangle + \\
 & \langle T[17] \rangle \langle T[24] \rangle \langle T[58] \rangle \langle T[63] \rangle + \langle T[18] \rangle \langle T[23] \rangle \langle T[57] \rangle \langle T[64] \rangle + \\
 & \langle T[18] \rangle \langle T[24] \rangle \langle T[53] \rangle \langle T[67] \rangle + \langle T[13] \rangle \langle T[28] \rangle \langle T[54] \rangle \langle T[67] \rangle + \\
 & \langle T[17] \rangle \langle T[23] \rangle \langle T[54] \rangle \langle T[63] \rangle + \langle T[18] \rangle \langle T[24] \rangle \langle T[57] \rangle \langle T[63] \rangle + \\
 & \left. \langle T[13] \rangle \langle T[27] \rangle \langle T[54] \rangle \langle T[68] \rangle \right]
 \end{aligned}$$

(A-III-7)

$$\begin{aligned}
 = & \frac{1}{32} \sum_{k_1, \dots, k_8} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle 12 | \hat{V} | 34 \rangle^{(\pm)} \langle 56 | \hat{V} | 78 \rangle^{(\pm)} \left[\delta_{13} \delta_{27} \delta_{58} \delta_{64} G_0(1; 0) \times \right. \\
 & G_0(2; \tau_1 - \tau_2) G_0(5; 0) G_0(6; \tau_2 - \tau_1) + \delta_{12} \delta_{23} \delta_{54} \delta_{67} G_0(1; \tau_1 - \tau_2) G_0(2; 0) \times \\
 & G_0(5; \tau_2 - \tau_1) G_0(6; 0) + \delta_{17} \delta_{23} \delta_{58} \delta_{64} G_0(1; \tau_1 - \tau_2) G_0(2; 0) G_0(5; 0) G_0(6; \tau_2 - \tau_1) + \\
 & \left. \delta_{14} \delta_{27} \delta_{53} \delta_{68} G_0(1; 0) G_0(2; \tau_1 - \tau_2) G_0(5; \tau_2 - \tau_1) G_0(6; 0) \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \delta_{14} \delta_{27} \delta_{58} \delta_{63} G_0(1;0) G_0(2; \tau_1 - \tau_1) G_0(5;0) G_0(6; \tau_2 - \tau_1) + \delta_{17} \delta_{24} \delta_{53} \delta_{68} G_0(1; \tau_1 - \tau_2) \times \\
& \times G_0(2;0) G_0(5; \tau_2 - \tau_1) G_0(6;0) + \delta_{13} \delta_{28} \delta_{57} \delta_{64} G_0(1;0) G_0(2; \tau_1 - \tau_2) G_0(5;0) G_0(6; \tau_2 - \tau_1) \\
& + \delta_{14} \delta_{28} \delta_{53} \delta_{67} G_0(1;0) G_0(2; \tau_1 - \tau_1) G_0(5; \tau_2 - \tau_1) G_0(6;0) + \delta_{17} \delta_{28} \delta_{57} \delta_{63} G_0(1;0) \times \\
& \times G_0(2; \tau_1 - \tau_2) G_0(5;0) G_0(6; \tau_2 - \tau_1) + \delta_{14} \delta_{27} \delta_{53} \delta_{68} G_0(1;0) G_0(2; \tau_1 - \tau_2) G_0(5; \tau_2 - \tau_1) G_0(6;0) + \\
& + \delta_{17} \delta_{24} \delta_{58} \delta_{63} G_0(1; \tau_1 - \tau_2) G_0(2;0) G_0(5;0) G_0(6; \tau_2 - \tau_1) + \delta_{13} \delta_{23} \delta_{57} \delta_{64} G_0(1; \tau_1 - \tau_2) G_0(2;0) \times \\
& \times G_0(5;0) G_0(6; \tau_2 - \tau_1) + \delta_{18} \delta_{24} \delta_{53} \delta_{67} G_0(1; \tau_1 - \tau_2) G_0(2;0) G_0(5; \tau_2 - \tau_1) G_0(6;0) + \\
& \delta_{13} \delta_{28} \delta_{54} \delta_{67} G_0(1;0) G_0(2; \tau_1 - \tau_2) G_0(5; \tau_2 - \tau_1) G_0(6;0) + \delta_{17} \delta_{23} \delta_{54} \delta_{68} G_0(1; \tau_1 - \tau_2) G_0(2;0) G_0(5; \tau_1 - \tau_2) G_0(6;0) + \\
& \delta_{18} \delta_{24} \delta_{57} \delta_{63} G_0(1; \tau_1 - \tau_2) G_0(2;0) G_0(5;0) G_0(6; \tau_2 - \tau_1) + \delta_{13} \delta_{27} \delta_{54} \delta_{68} G_0(1;0) G_0(2; \tau_1 - \tau_2) G_0(5; \tau_2 - \tau_1) G_0(6;0)]
\end{aligned}$$

Agrupando novamente os termos idênticos temos

$$W_2''(V, T, \mu) = \pm \frac{1}{2} \sum_{k_1 \dots k_4} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_3 k_4 \rangle^{(\pm)} \langle k_3 k_4 | \hat{V} | k_1 k_2 \rangle^{(\pm)} \times$$

(A-III-8)

$$\times G_0(k_1; \tau_1 - \tau_2) G_0(k_3; \tau_2 - \tau_1) G_0(k_2; 0) G_0(k_4; 0)$$

Substituindo estes resultados na equação (A-III-2) obtemos a expressão algébrica para a função $W_2(V, T, \mu)$

$$W_2(V, T, \mu) = \frac{1}{8} \sum_{k_1 \dots k_4} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_3 k_4 \rangle^{(\pm)} \langle k_3 k_4 | \hat{V} | k_1 k_2 \rangle^{(\pm)} \times$$

$$\times G_0(k_1; \tau_1 - \tau_2) G_0(k_2; \tau_1 - \tau_2) G_0(k_3; \tau_2 - \tau_1) G_0(k_4; \tau_2 - \tau_1) \pm$$

$$\frac{1}{2} \sum_{k_1, \dots, k_4} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_3 k_4 \rangle^{(\pm)} \langle k_3 k_4 | \hat{V} | k_1 k_2 \rangle^{(\pm)} \times$$

$$G_0(k_1; \tau_1 - \tau_2) G_0(k_3; \tau_2 - \tau_1) G_0(k_2; 0) G_0(k_4; 0) +$$

(A-III-9)

$$\frac{1}{8} \left[\sum_{k_1 k_2} \int_0^\beta d\tau \langle k_1 k_2 | \hat{V} | k_1 k_2 \rangle^{(\pm)} G_0(k_1; 0) G_0(k_2; 0) \right]^2.$$

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 . REICHL, L. E, "A Modern Course in Statistical Physics, Edward Arnold LTD (1980).
- 2 . M. TODA, R. KUBO, N. SAITO, Statistical Physcs, volume I, Springer-Verlag (1983).
- 3 . B. KAHN AND G. E. UHLENBECK - Physica 5 (1938) 399
- 4 . J. E. MAYER, J. Chem. Phys. 5, 67, (1937)
- 5 . B. KAHN, Disertation, Utrecht (1938)
- 6 . T. KIHARA - Rev. Mod. Phys.. 25831 (1953); 27412 (1955)
- 7 . J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS, AND R. B. B. BIRD, molecular Theory of Gases and Liquids (John Wiley e Sons, New York, (1954))
- 8 . L. HOLBORN AND J. OTTO, Z Physik 33, 1 (1925)
- 9 . B. M. AXILROD, J. Chem. Phys. 19719 (1951)
- 10 . Y. MIDZUNO AND T. KIHARA, J. Phys. Soc. (Japan) 111045 (1956)
- 11 . S. KATSURA, Phys. Rev. 1151417 (1959).
- 12 . J. O. HIRSCHFELDER, F. T. MCCLURE, AND I. F. Weeks, J. Chem. Phys., 10, 201 (1942)
- 13 . F. H. REE AND W. G. HOOVER, J. Chem. Phys.. 40939 (1964).
- 14 . A. E. SHERWOOD AND J. M. PRAUSNITZ, J. Chem. Phys. 41413, 429 (1942)

- 15 . ALEXANDER L. FETTER AND JOHN DIRK WALECKA - Quantum Theory of Many Particle Systems.
- 16 . R. P. FEYNMAN - Statistical Mechanics - A Set of Lectures.
- 17 . A. A. ABRIKOSOV - Methods of Quantum field Theory in Statistical Physics
- 18 . KERSON HUANG - Statistical Mechanis - John Wiley & Sons - New York.