Funções de distribuição quânticas

Bose-Einstein: $$f_{\mathrm{BE}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}$$

Fermi-Dirac: $$f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\mathrm{F}}}{kT}} + 1}$$

Boltzmann (clássica): $$f_{\mathrm{Boltz}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

Essas funções de distribuição fornecem a probabilidade de ocupação, por intervalo de energia, dos estados de um sistema à temperatura T. Cuidado, pois a taxa de ocupação (ou número médio de partículas por estado), requer o conhecimento de mais um parâmetro, que é a densidade de estados (e a informação de quantas partículas podem ocupar um determinado estado).

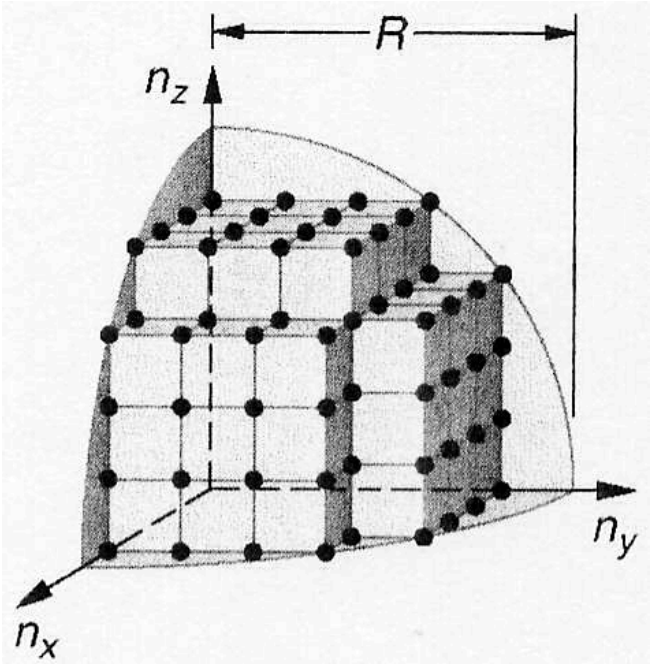
Densidade de estados

Problema: N partículas (clássicas) confinadas em um volume $V = L^3$.

Níveis de energia para um poço infinito 3D de lado L:

$E_{n_1 n_2 n_3} = \dfrac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$, que podemos escrever: $E_n = E_0(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

Que é a equação de 1 esfera de raio $R = (E_n/E_0)^{1/2}$ no espaço n_x, n_y, n_z.



Assim, o número de estados abaixo de R é:

$$N = \left(\frac{1}{8}\right)\left(\frac{4\pi R^3}{3}\right) = \frac{\pi}{6}\left(\frac{E}{E_0}\right)^{3/2}$$

E a densidade de estados:

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{\pi}{4} E_0^{-3/2} E^{1/2} = \frac{(2m)^{3/2} L^3}{4\pi^2 \hbar^3} E^{1/2}$$, ou

$$g(E) = \frac{(2m)^{3/2} V}{4\pi^2 \hbar^3} E^{1/2} = \frac{2\pi (2m)^{3/2} V}{h^3} E^{1/2}$$

Podemos então determinar a constante α pela condição de normalização:

$$N = \int_0^\infty n_{Boltz}(E)dE = \int_0^\infty g(E) f_{Boltz}(E)dE = \int_0^\infty g(E)e^{-\alpha}e^{-E/kT}dE$$

Substituindo $g(E)$, temos: $N = \dfrac{2\pi(2m)^{3/2}V}{h^3}e^{-\alpha}\int_0^\infty E^{1/2}e^{-E/kT}dE$

Lembrando que:

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x}dx = \frac{\Gamma(n+1)}{\alpha^{n+1}}\text{; que } \Gamma(n+1) = n\Gamma(n)\text{; e que } \Gamma(1/2) = \pi^{1/2}$$

$$\Rightarrow \int_0^\infty E^{1/2}e^{-E/kT}dE = \frac{\pi^{1/2}}{2(kT)^{-3/2}}$$

Ficamos então, com:

$$N = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3}e^{-\alpha} \Rightarrow e^{\alpha} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3 N}$$

Vemos, então, que e^{α} está associado a propriedades do sistema, como sua temperatura, a densidade de partículas (N/V) e a massa dessas partículas.

Limites de validade da distribuição de Maxwell-Boltzmann:

• partículas não relativísticas, pois usamos $E_K = mv^2/2$;

• $\lambda << d$ (distância intermolecular muito maior que o comprimento de onda de de Broglie).

Mas: $\lambda = h/p$ e $p^2/2m = 3kT/2$. Portanto: $\lambda = \dfrac{h}{\sqrt{3mkT}}$. Assim:

$$\frac{h}{\sqrt{3mkT}} << \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \qquad \text{ou,} \qquad \left(\frac{N}{V}\right)\frac{h^3}{(3mkT)^{3/2}} << 1$$

Mas acabamos de ver que: $e^{\alpha} = \dfrac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3 N} \Rightarrow e^{-\alpha} = \dfrac{h^3 N}{(2\pi mkT)^{3/2}V}$

$\Rightarrow e^{-\alpha} << 1$ para que a função de distribuição de Boltzmann possa ser usada.

Caso de 1 mol de H_2 em CNTP:

$$e^{-\alpha} = \frac{h^3 c^3 N}{(2\pi mc^2 kT)^{3/2}V} = \frac{(1{,}24\ \text{keV.nm})^3 \cdot 6\cdot 10^{23}}{(2\pi \cdot 2\ \text{GeV} \cdot 0{,}025\ \text{eV})^{3/2} \cdot 22{,}4\cdot 10^3\ \text{cm}^3} =$$

$$= \frac{(1{,}24\ \text{eV.m})^3 \cdot 6\cdot 10^5}{(2\pi \cdot 2\ \text{eV} \cdot 25\ \text{eV})^{3/2} \cdot 22{,}4\ \text{m}^3 \cdot 10^6} = \frac{0{,}051}{(314)^{3/2}} = \frac{0{,}051}{5{,}5\cdot 10^3} \approx 10^{-5} << 1$$

Caso de e^- de condução em um fio de prata.

A densidade da Ag é 10,5 g/cm^3 e a massa molar é 107,9 g/mol. Vamos considerar 1 e^- livre por átomo:

$$\frac{N}{V} = \frac{10{,}5\ \text{g/cm}^3}{107{,}9\ \text{g/mol}} 6\cdot 10^{23}\ \text{e}^-/\text{mol} = 5{,}9\cdot 10^{28}\ \text{e}^-/\text{m}^3$$

$$e^{-\alpha} = \frac{h^3 c^3 N}{\left(2\pi mc^2 kT\right)^{3/2} V} = \frac{\left(1{,}24\ \text{keV.nm}\right)^3 \cdot 5{,}9\cdot 10^{28}}{\left(2\pi\cdot 0{,}5\ \text{MeV}\cdot 0{,}025\ \text{eV}\right)^{3/2}\ \text{m}^3} =$$

$$= \frac{\left(1{,}24\ \text{eV.m}\right)^3 \cdot 6\cdot 10^{10}}{\left(\pi\cdot \text{eV}\cdot 25\cdot 10^3\ \text{eV}\right)^{3/2}\ \text{m}^3} = \frac{11{,}2\cdot 10^{10}}{2{,}2\cdot 10^7} = 5{,}1\cdot 10^3 >> 1$$

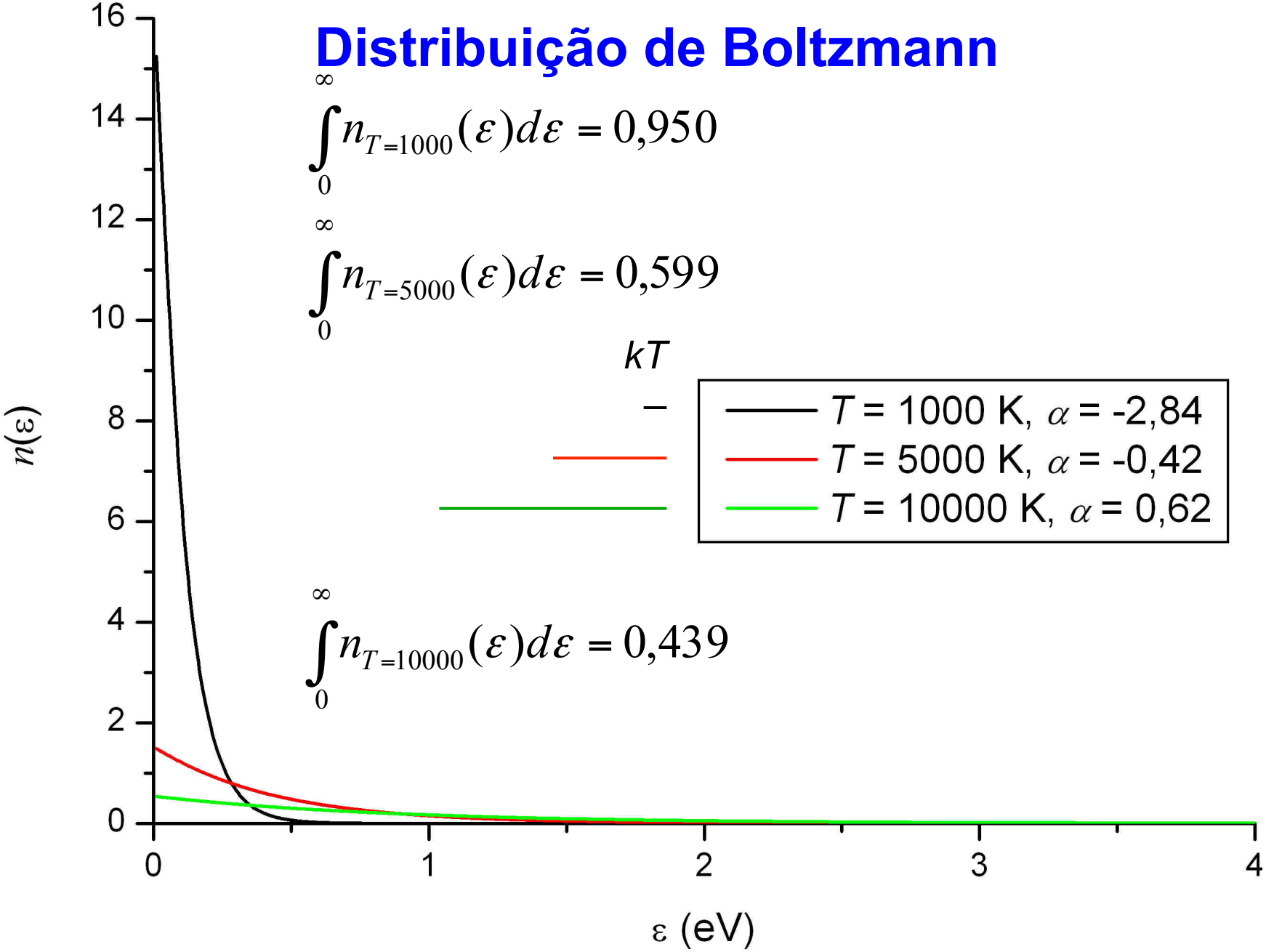
Massa pequena e densidade alta $\Rightarrow$ Boltzmann

Distribuição de Boltzmann

$$\int_0^\infty n_{T=1000}(\varepsilon)d\varepsilon = 0{,}950$$

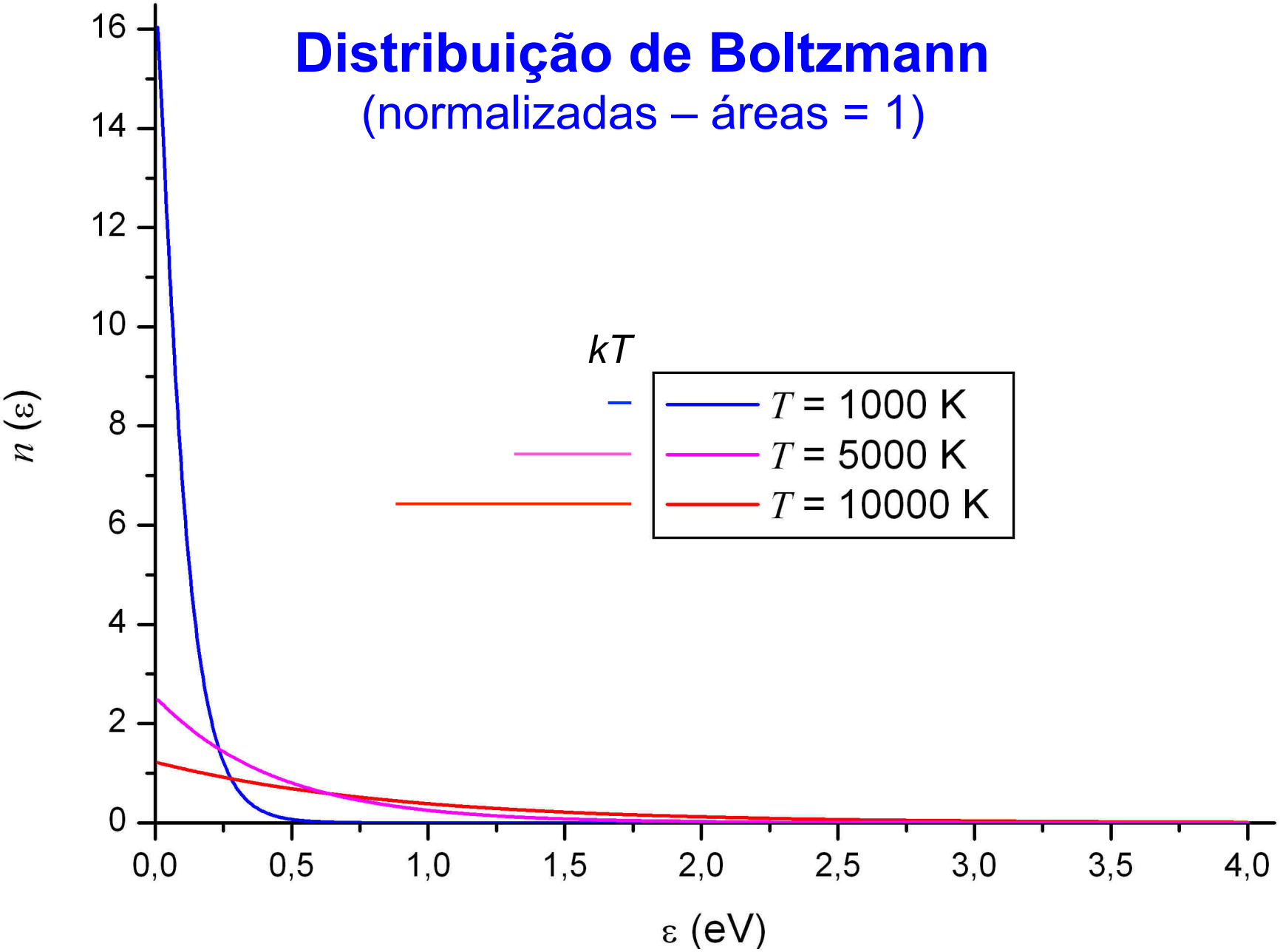
$$\int_0^\infty n_{T=5000}(\varepsilon)d\varepsilon = 0{,}599$$

$$\int_0^\infty n_{T=10000}(\varepsilon)d\varepsilon = 0{,}439$$

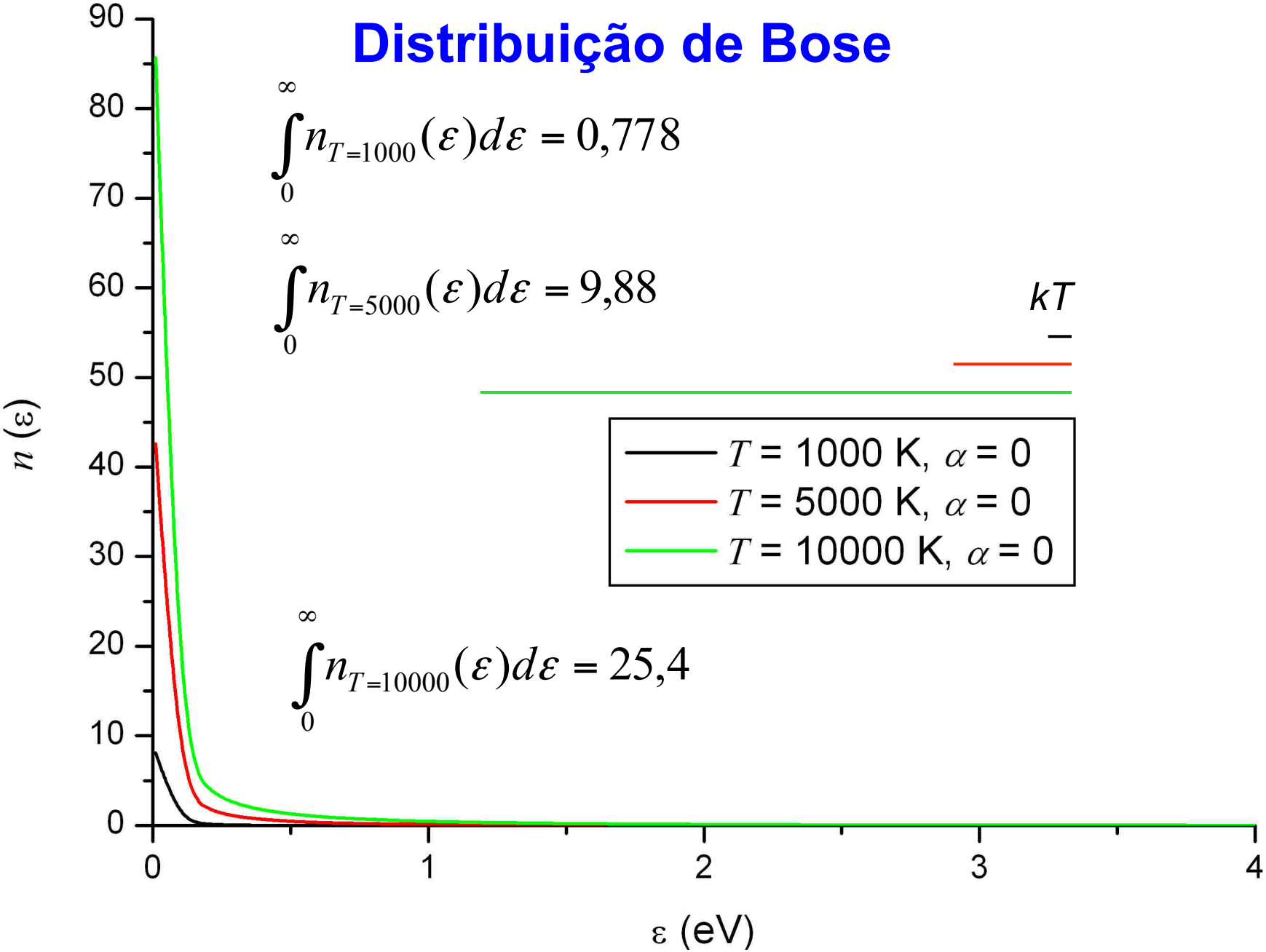


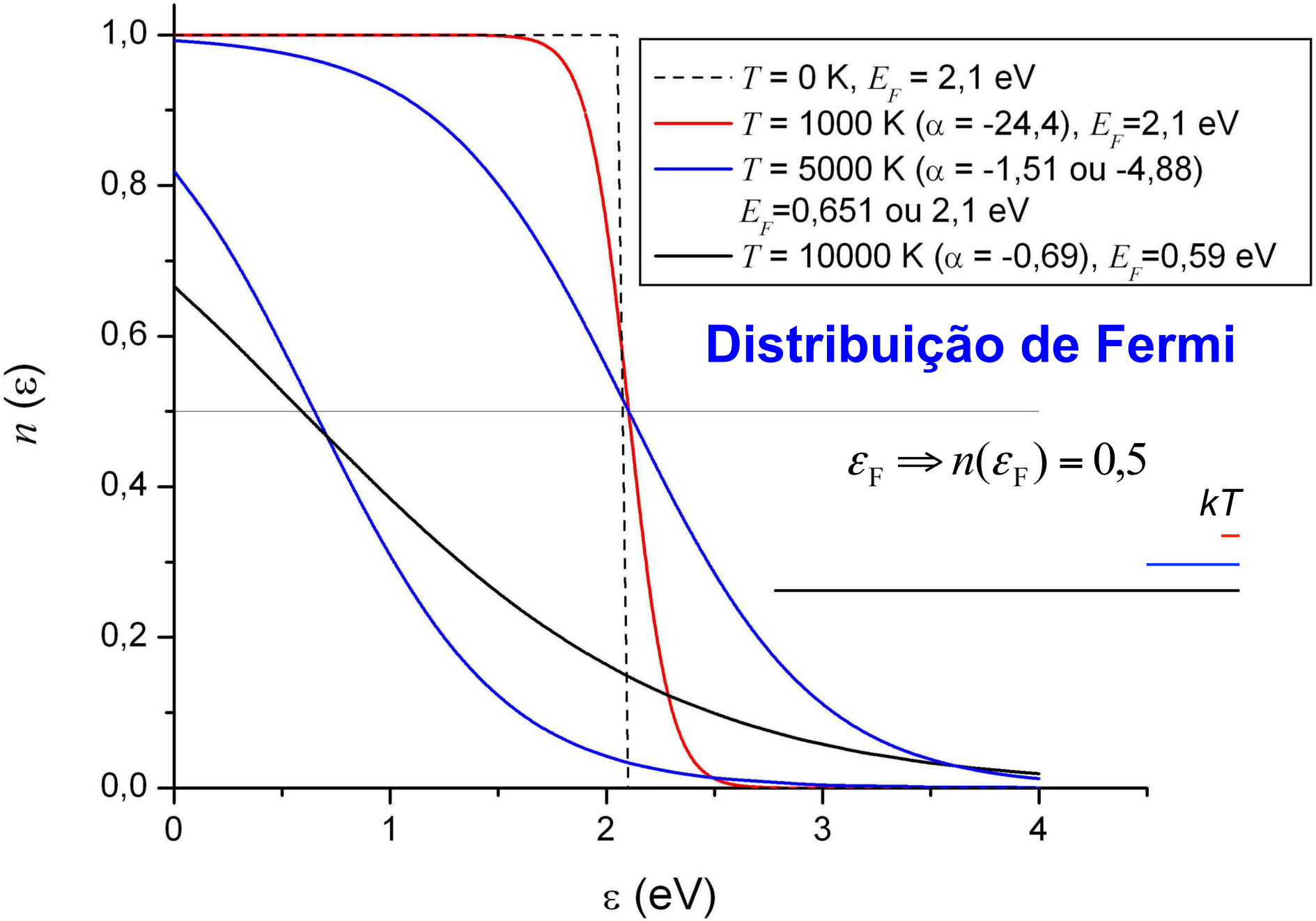
Distribuição de Boltzmann

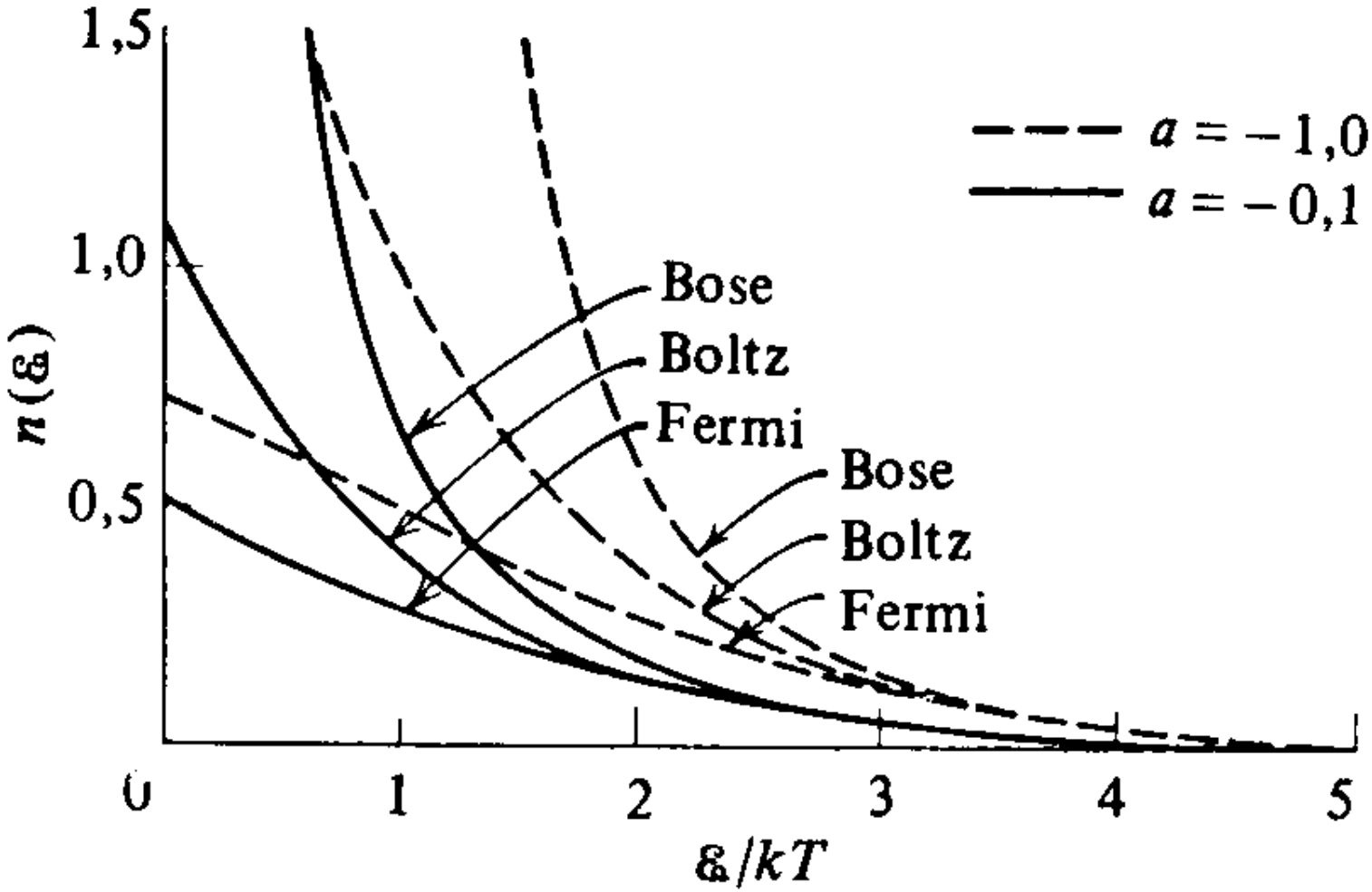
(normalizadas – áreas = 1)



Distribuição de Bose




1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
n (ε)
0
1
2
3
4
ε (eV)
T = 0 K, E_F = 2,1 eV
T = 1000 K (α = -24,4), E_F=2,1 eV
T = 5000 K (α = -1,51 ou -4,88)
E_F=0,651 ou 2,1 eV
T = 10000 K (α = -0,69), E_F=0,59 eV
Distribuição de Fermi
ε_F ⇒ n(ε_F) = 0,5
kT



Limite ε >> $kT \Rightarrow n_{\text{Boltz}} \sim n_{\text{Bose}} \sim n_{\text{Fermi}}$ << 1

Propriedades das distribuições

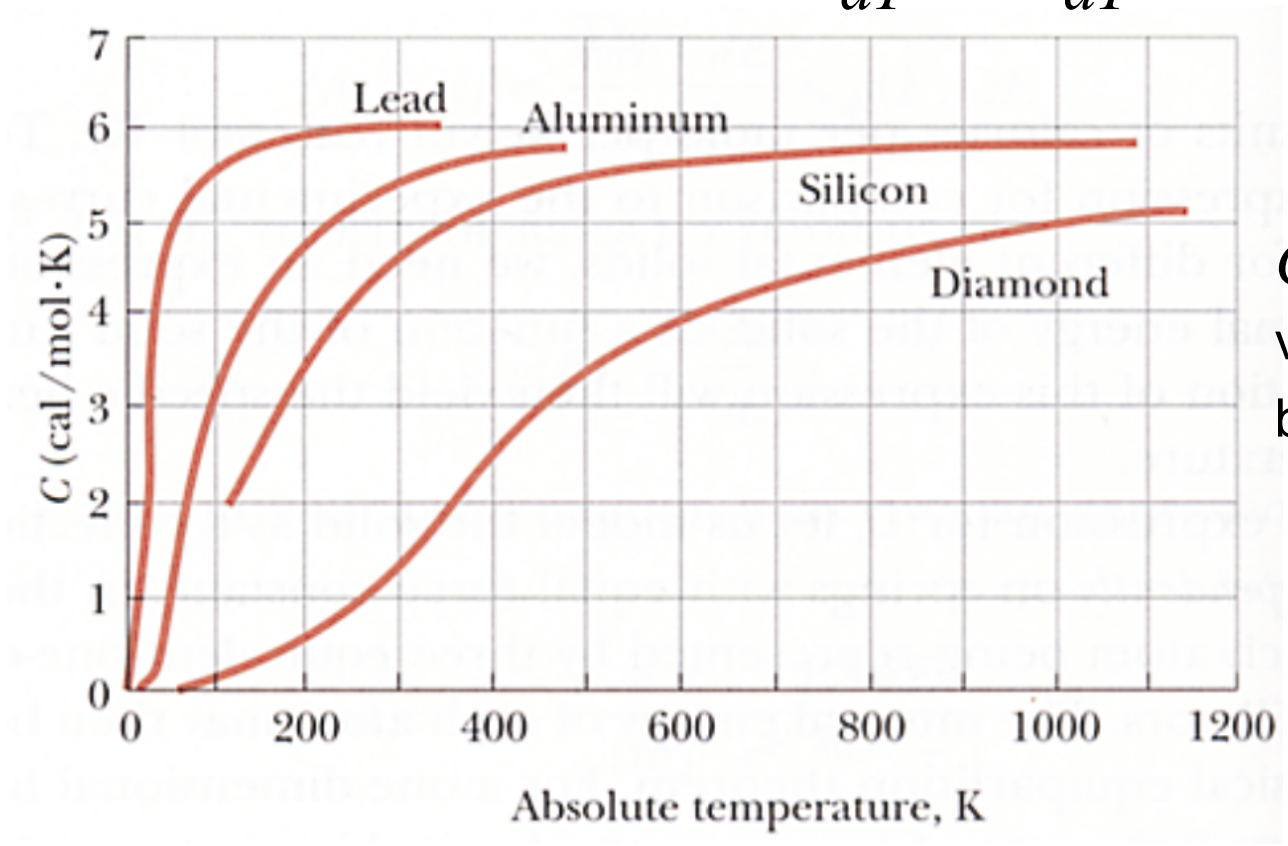
Distribuição	Características	Exemplo
Boltzmann	Partículas idênticas, mas distinguíveis	Gás ideal
Bose-Einstein	Partículas idênticas, indistinguíveis, que não obedecem ao Princípio de Exclusão (spin inteiro ou nulo)	Gás de fótons, L^4He
Fermi-Dirac	Partículas idênticas, indistinguíveis, que obedecem ao Princípio de Exclusão (spin semi-inteiro)	Gás de elétrons

Calor específico de um sólido cristalino

Modelo clássico: N_A átomos, com 3 graus de liberdade de oscilação. Modelo clássico tem kT de energia associada a cada grau de liberdade. Assim,

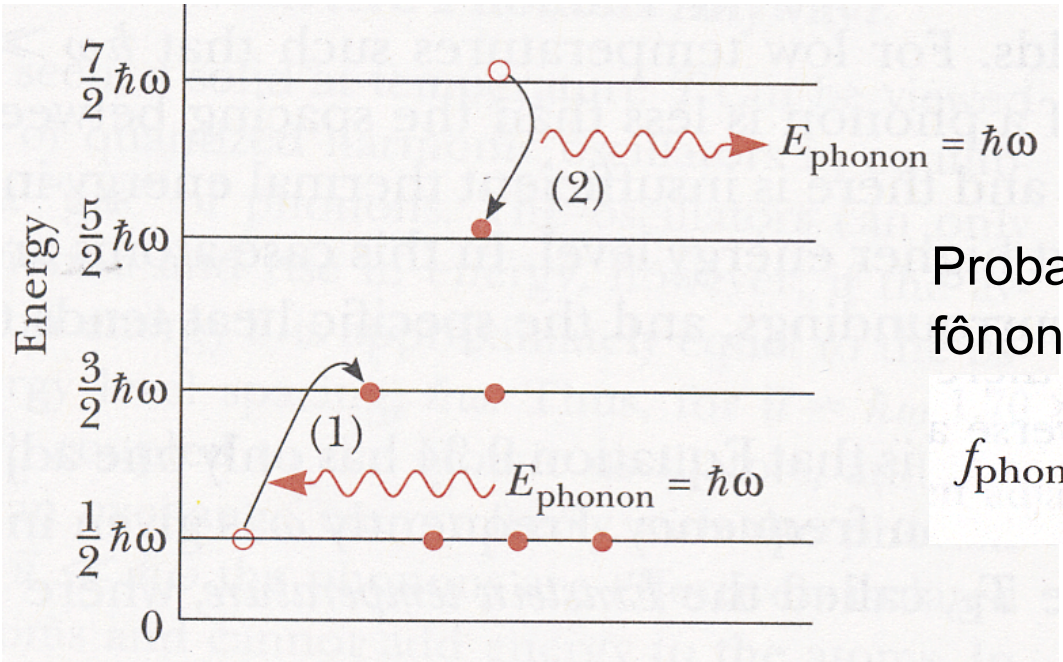
$$U = 3N_A kT = 3RT \text{ . Mas } C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{d(3RT)}{dT} = 3R$$

Lei de Dulong-Petit



$C_V \to 0$ se $T \to 0$ K, variando com T^3 para baixas T.

Einstein (1907): osciladores quantizados.



Probabilidade da existência de um fônon de energia $\hbar\omega$ à temperatura T:

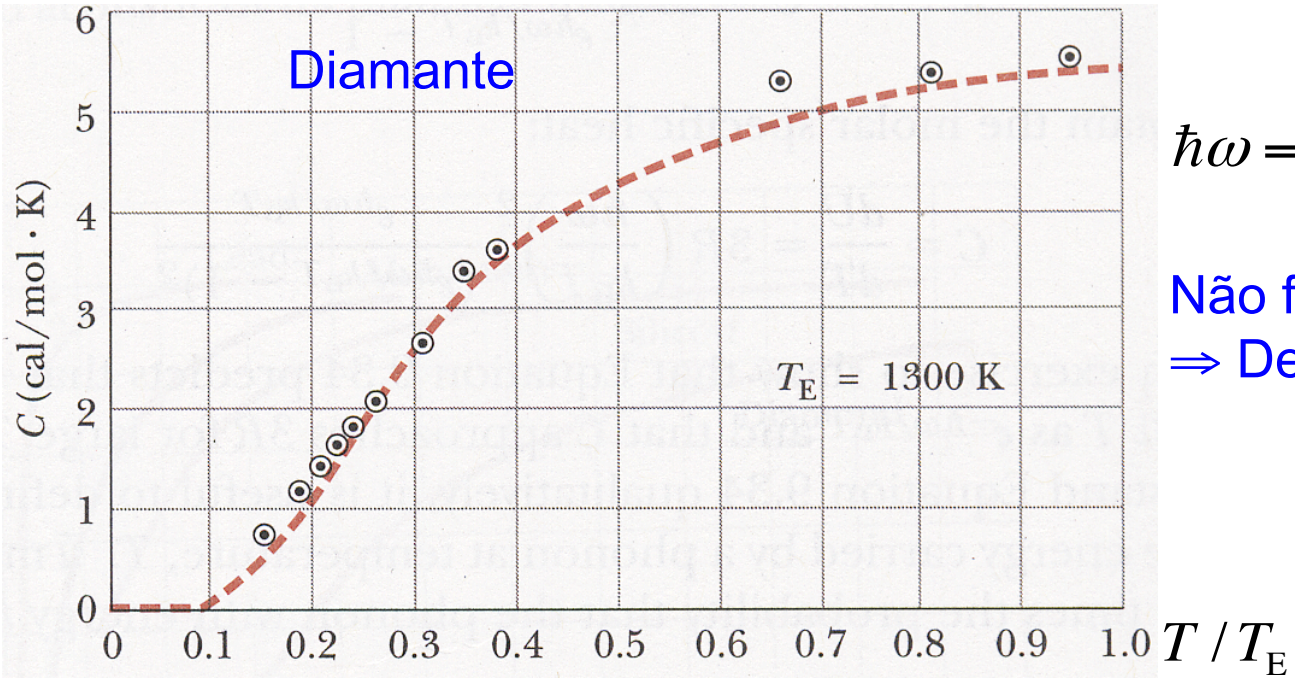
$$f_{\text{phonon}}(\hbar\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

(Bose-Einstein)

A energia interna do sólido deve ser a energia contida nos fônons em 1 mol do sólido. Isso deve ser a probabilidade do fônon existir, vezes a energia por fônon, $\hbar\omega$, vezes o peso estatístico para 1 mol de sólido, $g = 3N_A$. Assim,

$$U = 3N_A \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \Rightarrow C = \frac{dU}{dT} = 3R\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}$$

Não tem o termo em T^3



$$\hbar\omega = kT_E$$

Não funciona para baixas $T \Rightarrow$
$\Rightarrow$ Debye $\Rightarrow$ **osciladores acoplados**

Radiação de corpo negro!

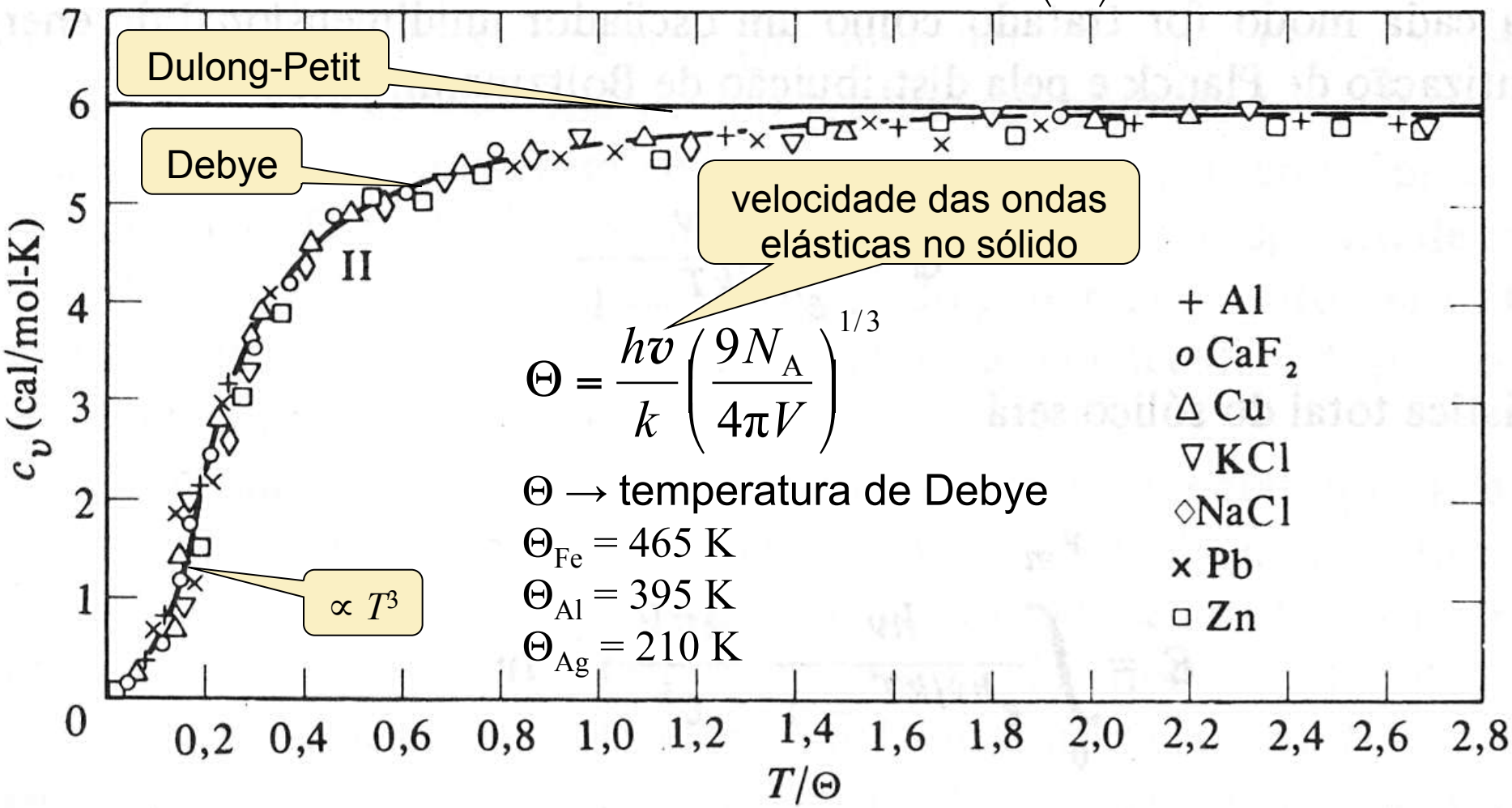
A energia média, por fônon, num sólido à temperatura T, é: $\bar{u} = \dfrac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$

Para altas temperaturas, $\hbar\omega << kT$. Nesse caso, $e^{\hbar\omega/kT} \cong 1 + \dfrac{\hbar\omega}{kT} + \ldots$, a energia média por fônon é: $\bar{u} \approx kT$, os níveis parecem contínuos e o resultado clássico $C = 3R$ vale.

Quando $\hbar\omega >> kT$, a energia média de um fônon é muito menor que o espaçamento dos níveis e ele não consegue trocar energia com os átomos. Nessa situação os átomos não conseguem absorver energia e C_V tende a zero.

Quando $T \to 0 \Rightarrow \hbar\omega >> kT$, e como:

$$C = \frac{dU}{dT} = 3R\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}$$

$\Rightarrow$ C vai a zero como $e^{-\hbar\omega/kT}$.

$$C = \frac{12}{5}\pi^4 Nk\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, \text{ se } T << \Theta_D$$