

Capítulo 4

Aplicações Simples

Devemos aplicar os resultados do último capítulo a sistemas físicos. Começamos pelos mais simples e gradualmente olharemos para sistemas mais ricos.

4.1 Sistemas Paramagnéticos

Os modelos de spin clássicos tem um papel importante na Física Estatística. Suponha um cristal, com impurezas diluídas, que tem um momento magnético (spin) localizado. Os graus de liberdade são discretos, por exemplo estudaremos o caso em que a variável σ_i toma um de dois valores possíveis, que representa o momento alinhado na direção de um campo magnético externo, ou na direção oposta. Note que a origem deste tipo de variável deverá ser procurado dentro da Mecânica Quântica, mas o interessante é podemos tratar isto simplesmente como uma variável que toma dois estados sem mais necessidade de Mecânica Quântica. Este modelo é muito mais difícil de justificar do que seu tratamento matemático a seguir. A palavra diluída foi usada para justificar que os estados individuais dos spins são independentes, não interação entre eles. Este sistema é chamado Paramagnético, em oposição a por exemplo um sistema Ferromagnético, onde as interações entre spins podem levar a sistemas com fases com propriedades coletivas diferentes, separadas por transições de fase. Mais sobre este tipo de modelo no capítulo ??.

Para descrever um sistema paramagnético com N spins clássicos não interagentes entre si, na presença de um campo magnético h , o Hamiltoniano relevante é uma soma de termos que representam a energia de um único spin:

$$\mathcal{H} = -\mu_0 h \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (4.1)$$

onde $\sigma = 1$ ou -1 para spin meio e μ_0 é uma constante que caracteriza o momento magnético da impureza.

4.1.1 Ensemble Microcanônico: Energia fixa

O número de microestados compatíveis com a informação $\mathcal{H} = E$ é calculado assim. Sejam N_+ o número de spins no estado 1 e N_- o número no estado -1 . Temos que

$$N = N_+ + N_- \quad (4.2)$$

$$E = -\mu_0 h (N_+ - N_-) \quad (4.3)$$

de onde segue que

$$N_+ = \frac{1}{2}(N - \mathcal{E}) = \frac{N}{2}(1 - \epsilon) \quad (4.4)$$

$$N_- = \frac{1}{2}(N + \mathcal{E}) = \frac{N}{2}(1 + \epsilon) \quad (4.5)$$

onde $\epsilon = \mathcal{E}/N = E/(N\mu_0 h)$. O número de estados será dado por

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{N_+!N_-!} = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}(N - \mathcal{E})\right)!\left(\frac{1}{2}(N + \mathcal{E})\right)!} \quad (4.6)$$

Usando a fórmula de Stirling para a expansão do fatorial obtemos

$$\begin{aligned} S(E, N) &= N \log N - N_+ \log N_+ - N_- \log N_- \\ &= -N \left(\frac{1 - \epsilon}{2} \log(1 - \epsilon) + \frac{1 + \epsilon}{2} \log(1 + \epsilon) \right) \end{aligned} \quad (4.7)$$

Note que a entropia é proporcional a N e portanto extensiva. A temperatura é

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S(E, N)}{\partial E} = \frac{\partial \epsilon}{\partial E} \frac{\partial S}{\partial \epsilon} \\ &= \frac{1}{2\mu_0 h} \log \left(\frac{1 - \epsilon}{1 + \epsilon} \right) \end{aligned} \quad (4.8)$$

que pode ser invertida, dando

$$E = \mu_0 h N \epsilon = -\mu_0 h N \tanh \mu_0 h T \quad (4.9)$$

e para a magnetização por grau de liberdade

$$m := \left\langle \frac{\sum_{i=1}^N \sigma_i}{N} \right\rangle = \mu_0 \tanh \frac{\mu_0 h}{T} \quad (4.10)$$

O interesse do experimental é o de determinar como o sistema responde a mudanças dos parâmetros de controle. Por exemplo a susceptibilidade magnética descreve como muda a magnetização quando o campo externo muda mantida a temperatura constante

$$\chi_T = \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_T = \frac{\mu_0^2}{T} \frac{1}{\cosh^2 \frac{\mu_0 h}{T}} \quad (4.11)$$

mostrada na figura 4.3. Note que para campo h constante χ tem um pico que se desloca cada vez mais para valores de $T \rightarrow 0$ quando h diminui. Para $h = 0$ o comportamento de $\chi \propto T^{-1}$ é conhecido como lei de Curie.

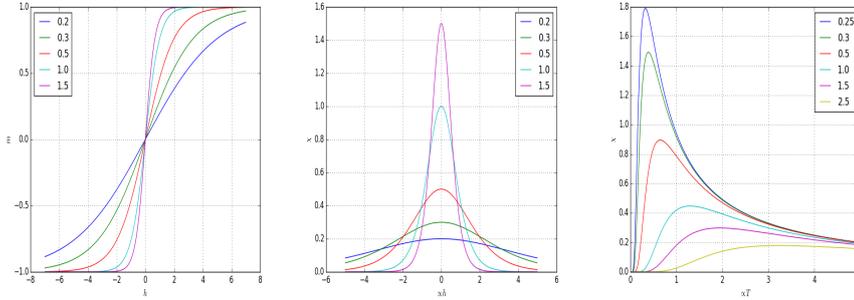


Figura 4.1: Esquerda: A magnetização por grau de liberdade m como função do campo h externo para diferentes valores da temperatura inversa β ($\mu_0 = 1$). Centro: Suscetibilidade magnética (equação 4.11) como função do campo h , para diferentes valores de β . Direita: $\chi(T)$ para diferentes valores de h .

4.1.2 Ensemble Canônico: valor esperado da Energia fixo

Estudamos novamente o sistema paramagnético descrito na secção anterior nas condições experimentais em que a temperatura é mantida fixa no valor $T = \beta^{-1}$. Novamente, maximizando a entropia sujeita a que o valor da energia tem um valor fixo, obtemos a distribuição canônica, dada por

$$P(\{\sigma_i\}) = \frac{e^{\beta\mu_0 h \sum_{i=1}^N \sigma_i}}{Z} \quad (4.12)$$

com a função de partição

$$Z(\beta, N, h) = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta\mu_0 h \sum_{i=1}^N \sigma_i} \quad (4.13)$$

esta somatória é sobre os 2^N microestados possíveis de N spins. Note a diferença com o microcanônico, onde o número de microestados considerados eram só aqueles com um dada energia.

A soma pode ser feita porque na exponencial as variáveis σ entram numa soma de termos que não incluem mais que uma variável. Veremos no próximo capítulo que quando isso não acontece, a situação é bem mais complicada. Agora temos

$$\begin{aligned} Z(\beta, N, h) &= \prod_{i=1}^N \sum_{\sigma_i = \pm 1} e^{\beta\mu_0 h \sigma_i} \\ &= (2 \cosh \beta\mu_0 h)^N \end{aligned} \quad (4.14)$$

Note que da equação 4.13 obtemos

$$\frac{\partial \log Z}{\partial h} = \beta\mu_0 \left\langle \sum_{i=1}^N s_i \right\rangle \quad (4.15)$$

e da equação 4.14

$$\frac{\partial \log Z}{\partial h} = \beta \mu_0 N \tanh(\beta \mu_0 h) \quad (4.16)$$

e portanto chegamos a uma equação igual a equação 4.10.

Exercício Resfriamento magnético: Na figura 4.3 vemos curvas de magnetização para diferentes valores da temperatura. Suponha que o sistema paramagnético esteja em contato térmico com um sistema maior, chamado reservatório, a temperatura T_{alta} e campo inicialmente nulo. O campo é elevado até h_{alto} . A sua temperatura será T_{alta} e a magnetização pode ser obtida da figura 4.3. A seguir o sistema é isolado termicamente e o campo é lentamente reduzido até um valor pequeno h_{peq} . É possível supor que a magnetização se manteve constante? Como será a temperatura do sistema paramagnético? É possível usar esse método no laboratório? Procure referências sobre *magnetic cooling*.

4.2 Gás Ideal: Microcanônico

Vimos no último capítulo que para começar a descrever um sistema físico, isto é, fazer previsões a respeito de experiências, precisamos saber que tipo de experiências queremos abordar. Começaremos por olhar os sistemas físicos mais simples, gases a baixa pressão em equilíbrio. O que significa baixa pressão? Baixo em relação ao que? Se a pressão for baixa a distância entre as moléculas será grande e as interações, que decaem com a distância poderão ser desprezadas. O gás ideal é o nome que se dá a um modelo de gás de moléculas ou átomos que não interagem entre si. Sem interações, a energia é puramente cinética. O problema de determinar a relação fundamental dentro do formalismo do ensemble microcanônico para o gás ideal consiste simplesmente em calcular o volume do espaço de fase sob as seguintes condições:

- Supomos que os únicos graus de liberdade são as variáveis que descrevem as coordenadas e momentos do centro de massa de cada molécula.
- O gás está dentro de uma caixa de paredes isolantes, rígidas e impermeáveis de volume V .
- O número de moléculas é N .
- O hamiltoniano é $\mathcal{H}(\{q_i, p_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$ e tem valor próximo a E :

$$E \leq \mathcal{H}(\{q_i, p_i\}) \leq E + \delta E, \quad (4.17)$$

uma relação que denotaremos simplesmente por $\mathcal{H} = E$

Precisamos descrever com mais cuidado o que significa o estado que queremos estudar. Se as posições e momentos das moléculas com os rótulos k e k' fossem trocadas entre si, isto daria lugar a um novo estado? Não poderíamos perceber que houve uma troca, portanto não deveria ser considerado diferente. Se a pergunta experimental pudesse distinguir entre microestados onde moléculas foram

trocadas, deveríamos levar em consideração que as moléculas são distinguíveis. Se em lugar de moléculas estivessemos falando de moedas e de novo perguntássemos sobre a probabilidade de m caras para cima quando N foram jogadas, a informação sobre a direção aonde apontam os narizes seria irrelevante. As moedas são distinguíveis entre si e no entanto houve uma divisão por fatoriais que eliminam a recontagem de microestados que diferem por troca das direções dos narizes, como se fossem indistinguíveis. Suponha que as moléculas, ou átomos, tem narizes pintados, faria diferença? Ainda não saberíamos se houve a troca. Quer que consideremos os átomos indistinguíveis ou distinguíveis num nível de detalhes mais profundo, não interessa neste ponto: as perguntas que queremos responder não levam em conta este ponto sobre a possível distinguibilidade dos átomos. No contexto das perguntas que queremos responder eles são indistinguíveis. Voltando à idéia de agrupamentos que Shannon considerou ao ser levado à forma da entropia, definimos um estado intermediário, um *mesoestado*, que agrupa as $N!$ configurações onde uma partícula tem posição e momento q_1, p_1 , outra q_2, p_2 , etc. sem que importe qual das partículas é a que tem q_1, p_1 , etc. Isto significa que o volume do espaço de fases, como medida do número de *mesoestados* diferentes compatíveis com os vínculos, não é

$$\Omega_{dist}(E, V, N) = \int_{\mathcal{H}=E, V} \prod dq_i dp_i \quad (4.18)$$

mas

$$\Omega(E, V, N) = \int_{\mathcal{H}=E, V} \frac{\prod dq_i dp_i}{N! h^{3N}} \quad (4.19)$$

Isto está de acordo com a idéia que não atribuímos uma entropia ao sistema. Há várias formas de descrever um sistema, cada uma identificará os estados e lhes atribuirá probabilidades, e finalmente uma entropia. Qual dessas entropias terá relevância experimental? Depende da experiência sendo feita.

A parte das coordenadas da integral na expressão 4.19 é muito simples. Para cada partícula temos uma integral sobre os valores possíveis das coordenadas, portanto cada partícula contribui com um fator V .

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N}{N!} \int_{\mathcal{H}=E} \prod dp_i, \quad (4.20)$$

a integral que resta é sobre um casca da hipersfera de $3N$ dimensões, raio \sqrt{E} e espessura $\delta R = \delta E / (2\sqrt{E})$. Transforme para coordenadas esféricas, a parte radial é fácil porque o raio é fixo. Para a parte angular, considere uma integral auxiliar em n dimensões que sabemos calcular, e.g um produto de n integrais unidimensionais da gaussiana: $1 = \prod_{i=1, n} \int \exp(-x_i^2/2) dx_i / \sqrt{2\pi}$. Mude para coordenadas esféricas e separe a parte angular da radial, obtendo $1/\text{radial}=\text{angular}$. Da integral para a parte radial aparece a função $\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1} dt$, vista na próxima equação.

Assim

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N}{N!} \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(3N/2)} E^{\frac{3N-1}{2}} \delta E \quad (4.21)$$

Novamente voltamos a insistir que a discussão acima não tem **nada** a ver com um tratamento quântico das partículas em oposição a um tratamento clássico. Trabalhando assim não chegaremos a nenhum dos resultados característicos de sistemas de partículas quânticas (férmions ou bósons), no entanto há vários livros que não colocam o fator $1/N!$ durante um tratamento clássico e depois, como ficará claro daqui a pouco, encontram entropias não extensivas e chamam o resultado de *paradoxo*¹. Como foi Gibbs o primeiro a chamar atenção para este fato, chamam-no de paradoxo de Gibbs e resolvem o problema introduzindo a Mecânica Quântica que faz a contagem de estados de forma diferente, lida diretamente com os mesoestados. O fator $1/N!$ aparece e resolve o problema, levando o estudante a acreditar que o tratamento clássico do gás ideal estava errado porque não era quântico. Claro que o tratamento clássico estará errado a baixas temperaturas, mas a altas temperaturas o tratamento clássico também está certo. Um argumento de apóio histórico pode ser dado dizendo que Gibbs resolveu este problema sem o uso (antes) da Mecânica Quântica.

Assim temos pela equação 3.74 que a entropia é

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= \log \Omega(E, V, N) \\ &= \log \left(\frac{V^N}{N!} \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(3N/2)} E^{\frac{3N-1}{2}} \delta E \right), \end{aligned}$$

usando a expansão de Stirling para o fatorial: $\log n! = n \log n - n$ e $\Gamma(n) = (n-1)!$ obtemos

$$S(E, V, N) = N \left(\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{E}{N} - \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{3\pi}{2} \right) + \dots \quad (4.22)$$

onde os termos desprezados incluem termos de ordem N^0 e N^{-1} . Como estamos interessados em N grande podemos desprezá-los. Usando o fato que a forma dada pela expressão é homogênea, podemos introduzir as densidades $u = E/N$ de energia, $s = S/N$ de entropia e o volume por partícula $v = V/N$.

$$s(u, v) = \frac{S}{N} = \log v + \frac{3}{2} \log u - \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{3\pi}{2}. \quad (4.23)$$

A seguir investigamos as equações de estado obtidas ao tomar as derivadas da entropia com respeito à energia, volume e número de partículas

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = \frac{1}{T} = \frac{3N}{2E} \quad (4.24)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = \frac{P}{T} = \frac{N}{V} \quad (4.25)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} = \frac{-\mu}{T} = \log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{E}{N} - 3 + \frac{3}{2} \log \frac{3\pi}{2} \quad (4.26)$$

¹Uma definição pragmática de paradoxo: algo que está errado mas é fruto de um raciocínio a primeira vista correto

(VERIFICAR CONTAS) onde reconhecemos as célebres equações de estado:

$$PV = NT \quad (4.27)$$

$$E = \frac{3}{2}NT \quad (4.28)$$

4.3 Gás ideal: Canônico

Analisamos a situação experimental onde a temperatura é mantida fixa no valor T , assim como o volume e o número de partículas.

Sabemos como encontrar distribuições que satisfazem certos vínculos sobre valores esperados e sabemos que se o valor esperado for o da energia, a distribuição depende do multiplicador de Lagrange β que é o inverso da temperatura: $\beta = 1/T$. Agimos então como se soubessemos que o valor esperado do hamiltoniano $\mathcal{H}(\{q_i, p_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$ fosse

$$E = \langle \mathcal{H}(\{q_i, p_i\}) \rangle. \quad (4.29)$$

A densidade de probabilidades é

$$P(\{q_i, p_i\}) = \frac{\exp(-\beta\mathcal{H}(\{q_i, p_i\}))}{Z} \quad (4.30)$$

onde

$$Z = \int \frac{\prod dq_i dp_i}{N!} \exp(-\beta\mathcal{H}), \quad (4.31)$$

que impõe a normalização

$$1 = \int \frac{\prod dq_i dp_i}{N!} P(\{q_i, p_i\}). \quad (4.32)$$

A equação relevante é

$$E = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \quad (4.33)$$

que mostra que a devemos calcular a função de partição $Z(T, V, N)$, que é possível neste caso pois as integrais envolvidas são fáceis. Devido a que o Hamiltoniano só tem a parte cinética e não depende das coordenadas dos átomos, a integração é simples. Introduzimos, para referência posterior a função de partição ζ_i da partícula i :

$$\zeta_i = \int dq_i dp_i \exp(-\beta\mathcal{H}_i), \quad (4.34)$$

onde \mathcal{H}_i é a contribuição de uma única partícula ao Hamiltoniano e se todas as partículas forem idênticas ζ_i não depende do índice i . Segue que

$$Z = \frac{1}{N!} \zeta^N. \quad (4.35)$$

A integração sobre as coordenadas é análoga à secção anterior, dando V^N .

Para integrar os momentos usamos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p^2} dp = \sqrt{2\pi\frac{m}{\beta}} \quad (4.36)$$

dN vezes, onde d é geralmente 3, a dimensão do espaço, mas poderia ter outro valor se os átomos do gás ideal se restringissem a uma superfície.

Assim

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left(2\pi\frac{m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}} \quad (4.37)$$

$$\zeta = V \left(2\pi\frac{m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.38)$$

e a equação 4.33 dá:

$$E = \frac{3N}{2\beta} = 3N\frac{T}{2}. \quad (4.39)$$

Este é um exemplo do chamado *Teorema²* da Equipartição: Cada grau de liberdade que contribui de forma quadrática ao hamiltoniano leva a uma contribuição à energia média $T/2$. Se for usada a escala de temperatura Kelvin, $\beta^{-1} = k_B T$, e o número de átomos do gás for escrito $N = nN_0$ em termos do número de Avogadro N_0 e o número de moles n , a energia média será $E = \frac{3N}{2} N_0 k_B T = \frac{3n}{2} RT$, onde a *constante universal dos gases* $R = N_0 k_B$. Este é um caso particular do princípio de equipartição da energia: cada grau de liberdade quadrático contribui $k_B T/2$ para a energia e $k_B/2$ para o calor específico a volume constante C_V .

A função de partição está relacionada à energia livre (equação 3.116 através de $-\beta F = \log Z$, portanto $S = \log Z + \beta E$). A pressão no ensemble canônico, obtida através a equação 4.25 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{V,N} = \frac{P}{T}$, nos leva novamente à equação de estado $PV = NT$ ou nas unidades usuais $PV = Nk_B T_k = nRT_k$.

Usando a expansão de Stirling para $\log N!$

$$-\beta F = N \log V + \frac{3N}{2} \log \frac{2\pi m}{\beta} - N \log N + N \quad (4.40)$$

e definindo as densidades $f = F/N$, $v = V/N$ e $\epsilon = E/N$

$$-\beta f = \log v + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi m}{\beta} + 1 \quad (4.41)$$

de onde fica claro que se o fatorial não estivesse presente as densidades não seriam intensivas.

²Não devemos usar a palavra teorema em Física, teoremas se aplicam a estruturas matemáticas e não a questões empíricas. A falha do *teorema* em prever corretamente resultados empíricos levou à conclusão, não que a matemática estava errada, mas que essa particular estrutura matemática não era útil para acomodar os fatos empíricos.

4.4 Mistura de gases ideais clássicos

Num volume V temos as espécies químicas C_1, C_2, \dots, C_m e suas populações, em número de moléculas são N_1, N_2, \dots, N_m . Usaremos os índices $l = 1, \dots, m$ para denotar espécies e $i = 1, \dots, \sum_i^m N_i$, para indexar as moléculas. O hamiltoniano pode ser aproximado por

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_l(i), \quad (4.42)$$

e podemos supor que

$$\mathcal{H}_l(i) = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_l} + \varepsilon_l(s_i) \quad (4.43)$$

onde s_i representa os graus de liberdade internos da molécula i que é do tipo l e $\varepsilon_l(s_i)$ a energia associada. A função de partição associada a essa molécula do tipo l é

$$\zeta_l = \int d\mathbf{q}d\mathbf{p} \sum_s e^{-\beta\mathcal{H}_l}, \quad (4.44)$$

e a função de partição do sistema

$$Z(\beta, V, N_1, \dots, N_m) = \prod_{l=1, \dots, m} \frac{\zeta_l^{N_l}}{N_l!}, \quad (4.45)$$

dado que duas moléculas do mesmo tipo não podem ser distinguidas experimentalmente, mas poderão se forem de tipo diferentes.

A energia livre é dada por

$$-\beta F = \log Z = \sum_l (N_l \log \zeta_l - \log N_l + 1). \quad (4.46)$$

A pressão pode ser facilmente calculada pois cada fator ζ_l contribui com um fator V , portanto

$$-\beta F = \sum_l (N_l \log V) + \dots, \quad (4.47)$$

onde não escrevemos termos independentes do volume, segue que

$$\beta p = \left(\frac{\partial \log Z}{\partial V} \right)_{T, N_1, \dots, N_1, \dots, N_m} \quad (4.48)$$

$$\beta p = \sum N_l \frac{1}{V} = \beta \sum_{l=1}^m p_l, \quad (4.49)$$

ou seja a pressão total é a soma das pressões parciais que cada espécie teria, caso fosse a única espécie no volume V à temperatura β^{-1} .

4.4.1 Reações e potenciais químicos

Suponha que as moléculas possam reagir de tal forma que numa dada reação os parâmetros c_l são números inteiros que denotam o número de moléculas que são consumidas ($c_l < 0$) ou produzidas ($c_l > 0$) cada vez que uma dada reação ocorre. É claro que se ocorrem muitas reações, as variações dN_l devem satisfazer

$$\frac{dN_1}{c_1} = \frac{dN_2}{c_2} = \dots = \frac{dN_l}{c_l} = \dots = \frac{dN_m}{c_m} \quad (4.50)$$

A energia livre $F(T, V, \{N_l\}_{l=1\dots m})$ é mínima no equilíbrio, portando flutuações dN_l devem satisfazer

$$0 = \Delta F = \sum_l \left(\frac{\partial F}{\partial N_l} \right)_{T, V, N_1, \dots, N_{l' \neq l}, \dots, N_m} dN_l. \quad (4.51)$$

Lembrando que estas derivadas de F são os potenciais químicos

$$\mu_l = \left(\frac{\partial F}{\partial N_l} \right)_{T, V, N_{l' \neq l}} \quad (4.52)$$

podemos ver que

$$\sum_l c_l \mu_l = 0. \quad (4.53)$$

E dada a relação entre a energia livre e a função de partição ($-\beta F = \log Z$), obtemos

$$\mu_l = -T \log \frac{\zeta_l}{N_l} = f_l - T \log N_l \quad (4.54)$$

onde introduzimos $f_l = -\beta^{-1} \log \zeta_l$, a soma $F_0 = \sum_l f_l$ e temos

$$0 = T \sum_l c_l \log \frac{\zeta_l}{N_l} = - \sum_l f_l - T \sum_l \log N_l^{c_l} \quad (4.55)$$

$$\prod_l N_l^{c_l} = e^{-\beta F_0} = K(T, V, \{C\}), \quad (4.56)$$

onde a função $K = e^{-\beta F_0}$ é comumente chamada de constante de equilíbrio. Esta expressão permite calcular as populações da mistura de espécies. Devemos esperar que funcione melhor tanto em solução diluída, ou na forma de gases a baixa pressão, para que se possam desprezar as interações entre as moléculas. Como exemplo suponha a reação



portanto $c_A = 2$, $c_B = 1$, $c_C = -2$ e

$$\frac{N_A^2 N_B}{N_C^2} = K(T, V, A, B, C) \quad (4.58)$$

4.5 Sólido Clássico

Uma pequena extensão nos permite obter resultados para um sólido. Consideramos um sistema formado por átomos localizados numa rede cristalina periódica. À diferença com o caso do gás, temos pouca incerteza sobre a posição de cada átomo: deve estar perto de um sítio da rede. Supomos que o átomo está sujeito a forças harmônicas que se originam da interação com os outros átomos. Isso é um salto muito grande pois estamos dizendo que o hamiltoniano

$$\mathcal{H}(\{q_i, p_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\{q_i\}) \quad (4.59)$$

pode ser aproximado por

$$\mathcal{H}(\{q_i, p_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_i V(q_i) \quad (4.60)$$

onde o potencial $V(q_i)$ só depende das coordenadas do átomo i e ainda mais, que é harmônico

$$\mathcal{H}(\{q_i, p_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_i \frac{m\omega^2}{2} \mathbf{q}_i^2 \quad (4.61)$$

A função de partição é novamente gaussiana e além da equação 4.36 usamos

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m \omega^2}{2} q^2} dq = \sqrt{2\pi \frac{1}{\beta m \omega^2}}. \quad (4.62)$$

A função de partição

$$Z = \left(\sqrt{2\pi \frac{m}{\beta}} \sqrt{2\pi \frac{1}{\beta m \omega^2}} \right)^{3N} \quad (4.63)$$

A energia, obtida derivando o logaritmo de Z dá:

$$E = \frac{6TN}{2} = 3NT (= 3nRT_K), \quad (4.64)$$

e $C_V = 3R$ por mol. Temos de novo a equipartição, cada grau de liberdade quadrático no Hamiltoniano contribui com $k_B T_K/2$ para a energia. Se em lugar de seis graus de liberdade, como no sólido, ou três, como no gás, o sistema for descrito por mais graus de liberdade quadráticos poderemos ter outros “ $k_B T/2$ ”. Considere por exemplo moléculas diatómicas. Podemos ter rotação em torno de eixos perpendiculares à linha que une os núcleos dos átomos com contribuições cinéticas do tipo $I\omega^2/2$, onde I é um momento de inércia e ω é a frequência angular. E para rotações em torno dessa linha? Dependendo da temperatura em que a experiência é feita esses termos contribuirão ou não. Classicamente poderíamos dizer que o momento de inércia para rotações em torno do eixo longitudinal da molécula é pequeno e pode ser desprezado. Mas isso não deveria



Figura 4.2: Exemplo: uma das 1287 configurações distintas com $K = 8$ quanta e $N = 5$ osciladores

convencer ninguém, pois a dedução acima não pergunta sobre o tamanho dos coeficientes dos termos quadráticos. Para entender porque podem ser desprezados precisaremos um pouco de mecânica quântica.

Ainda experimentalmente, sob certas condições (pressão baixa, temperatura alta) o calor específico de um gás é aproximadamente constante. Mas decresce com a temperatura e não há como explicar isso classicamente. A primeira explicação, devida a Einstein, usando uma quantização da energia pré-mecânica quântica, nos dá uma boa idéia porque o calor específico diminui com a temperatura.

4.6 Sólido de Einstein

Einstein considera os $3N$ osciladores descritos acima quantizados e independentes, o que significa que o microestado do sistema é descrito por $\{n_1, n_2, \dots, n_{3N}\}$ e a energia

$$\mathcal{H}(\{n_1, n_2, \dots, n_{3N}\}) = \hbar\omega \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{2} + n_i \right) \quad (4.65)$$

4.6.1 Microcanônico

Temos a situação experimental em que o sistema está isolado e a energia é fixa, assim como o número de osciladores e o volume. As perguntas experimentais colocadas ao sistema não distinguem entre situações em que os osciladores i e j estão no estado (n_i, n_j) ou no estado (n'_i, n'_j) , desde que $n_i + n_j = n'_i + n'_j$. Assim devemos olhar para $K = \sum_{i=1}^{3N} n_i$ e N como as quantidades que efetivamente determinam o estado do sistema. Em termos delas a energia é dada por

$$\mathcal{H}(\{n_1, n_2, \dots, n_{3N}\}) = E = \frac{3N}{2} \hbar\omega + K \hbar\omega \quad (4.66)$$

O número de microestados $\Omega(E, N)$ é dado pelas combinações indistinguíveis do ponto de vista experimental de $3N + K$ objetos, formados por duas classes de objetos diferentes mas indistinguíveis entre si dentro da classe: $3N$ osciladores e K quanta de energia $\hbar\omega$:⁴

³ N osciladores tridimensionais

⁴Na realidade devemos considerar $3N - 1$ osciladores mas não faz diferença

$$\Omega(E, N) = \frac{(3N + K)!}{(3N)!K!} \quad (4.67)$$

Definimos $\varepsilon = E/(N\hbar\omega)$, a energia por partícula medida em unidades de $\hbar\omega$. Para a entropia temos

$$S(E, N) = (3N + K) \log(3N + K) - 3N \log 3N - K \log K \quad (4.68)$$

$$= N \left(\left(\varepsilon + \frac{3}{2} \right) \log \left(\varepsilon + \frac{3}{2} \right) - \left(\varepsilon - \frac{3}{2} \right) \log \left(\varepsilon - \frac{3}{2} \right) \right) \quad (4.69)$$

onde usamos $\varepsilon = 3/2 + K/N$. Assim podemos calcular a temperatura

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{1}{\hbar\omega} \log \frac{\varepsilon + \frac{3}{2}}{\varepsilon - \frac{3}{2}} \quad (4.70)$$

e invertendo temos

$$\varepsilon = \frac{3}{2} + \frac{3}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} \quad (4.71)$$

$$E = \frac{3N\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} \quad (4.72)$$

onde o primeiro termo é a energia de ponto zero, que Einstein não tinha como descobrir, e a segundo pode ser interpretado definindo $\langle n \rangle$ o número médio de quanta em cada oscilador

$$E = \frac{3N\hbar\omega}{2} + 3N\hbar\omega \langle n \rangle \quad (4.73)$$

e $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1}$, que é chamada distribuição de Planck.

Podemos agora calcular o calor específico a volume constante por partícula

$$c_v = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = 3 \frac{(\hbar\omega)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{T}}}{T^2 (e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1)^2}, \quad (4.74)$$

e tomando os limite de pequenas temperaturas vemos que o calor específico não é constante mas cai com a temperatura

$$c_v \approx 3 \frac{(\hbar\omega)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}}{T^2}, \quad (4.75)$$

enquanto que para valores altos da temperatura

$$c_v \approx 3 \quad (4.76)$$

devemos colocar as unidades costumeiras para obter $c_v \approx 3R$ por mol.

4.6.2 Canônico

Consideremos o mesmo modelo acima, mas nas condições experimentais onde a temperatura é fixa. Sabemos que do ponto de vista de informação devemos agir como se soubessemos que o valor esperado da energia tem um valor fixo, a densidade de probabilidade atribuída aos microestados será obtida maximizando a entropia de Shannon sujeita aos vínculos de normalização e de $\langle \mathcal{H} \rangle = E$:

Exercício

Mostre que

$$P(\{n_i\}) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(\{n_i\})}}{Z} \quad (4.77)$$

onde

$$Z(\beta, N) = \sum_{n_1 \dots n_{3N}} e^{-\beta\mathcal{H}} \quad (4.78)$$

impõe o vínculo de normalização. Mostre ainda que a temperatura é o inverso do multiplicador de Lagrange β : $T^{-1} = \beta$

O cálculo da função de partição é simples porque o hamiltoniano é uma soma de termos e cada um deles depende somente de uma variável de ocupação, ou seja os osciladores são independentes entre si. Assim

$$Z(\beta, N) = \left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} \right]^{3N}. \quad (4.79)$$

$$Z(\beta, N) = e^{-\frac{3N\beta}{2}\hbar\omega} [1 + a + a^2 + a^3 + \dots]^{3N}, \quad (4.80)$$

onde $a = e^{-\beta\hbar\omega}$ e somando a série geométrica

$$Z(\beta, N) = e^{-\frac{3N\beta}{2}\hbar\omega} \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right]^{3N}. \quad (4.81)$$

Usando $E = -\partial \log Z / \partial \beta$, obtemos

$$E = \frac{3N\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (4.82)$$

que é exatamente o resultado obtido no ensemble microcanônico

4.6.3 Gases ideais clássicos com estrutura interna quântica**4.7 Ensemble Grande Canônico**

Revisitamos o ensemble grande canônico que será útil no estudo de gases quânticos. Numa situação experimental em que o sistema não está isolado mas pode trocar energia com um reservatório e o número de partículas pode mudar ao longo do tempo, os vínculos informacionais podem ser escritos

$$E = \langle E_\alpha \rangle, \quad N = \langle N_\alpha \rangle. \quad (4.83)$$

Denotamos por α os estados do sistema de número indefinido de partículas, portanto α não só diz respeito à energia do sistema, mas ao número de partículas. Mais tarde faremos uma especificação cuidadosa do significado de cada estado

α , por agora a integração sobre todos os possíveis valores de α será denotada por uma soma:

$$E = \sum_{\alpha} P_{\alpha} E_{\alpha} \quad N = \sum_{\alpha} P_{\alpha} N_{\alpha}, \quad 1 = \sum_{\alpha} P_{\alpha}, \quad (4.84)$$

que inclui a normalização.

Maximizamos a entropia de Shannon sujeita a estes vínculos

$$H[P_{\alpha}] = - \sum_{\alpha} P_{\alpha} \log P_{\alpha} + \lambda_0 (1 - \sum_{\alpha} P_{\alpha}) + \beta (E - \sum_{\alpha} P_{\alpha} E_{\alpha}) + \lambda_1 (N - \sum_{\alpha} P_{\alpha} N_{\alpha}), \quad (4.85)$$

e obtemos

$$P_{\alpha} = e^{1-\lambda_0} e^{-\beta E_{\alpha} - \lambda_1 N_{\alpha}}. \quad (4.86)$$

Resta impor os vínculos para determinar o valor dos multiplicadores de Lagrange. Como já deve parecer usual ao leitor, a introdução da função de partição permite eliminar λ_0

$$P_{\alpha} = \frac{1}{\Xi(\beta, \lambda_1)} e^{-\beta E_{\alpha} - \lambda_1 N_{\alpha}} \quad (4.87)$$

onde

$$\Xi(\beta, \lambda_1) = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha} - \lambda_1 N_{\alpha}}. \quad (4.88)$$

Usamos, como é costume, a letra ξ maiúscula Ξ para enfatizar que isto levará a um potencial termodinâmico diferente da energia livre de Helmholtz F , que aparece no ensemble canônico. A entropia termodinâmica será identificada com o máximo da entropia de Shannon, ou seja substituímos a distribuição de probabilidades, equação 4.87, na entropia de Shannon 4.85

$$S(E, N) = - \sum_{\alpha} P_{\alpha} \log P_{\alpha}, \quad (4.89)$$

para obter

$$S(E, N) = \log \Xi + \beta E + \lambda_1 N. \quad (4.90)$$

O leitor deveria ver isto como semelhante à equação 3.116. Não é a mesma equação porque estamos descrevendo um sistema em situação experimental diferente, onde o número de partículas está fixo somente através do seu valor médio. Para interpretar o significado de λ_1 , devemos fazer o análogo à equação 3.60. Primeiro notemos que

$$\left. \frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta} \right|_{\lambda_1} = -E \quad (4.91)$$

$$\left. \frac{\partial \log \Xi}{\partial \lambda_1} \right|_{\beta} = -N \quad (4.92)$$

Agora, usando a regra da cadeia

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_N = \frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial E} + \frac{\partial \log \Xi}{\partial \lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial E} + \frac{\partial \beta}{\partial E} E + \frac{\partial \lambda_1}{\partial E} N + \beta \quad (4.93)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_N = \beta, \quad (4.94)$$

obtemos novamente a interpretação que β é o inverso da temperatura. Derivando com respeito a N :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_E = \frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial N} + \frac{\partial \log \Xi}{\partial \lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial N} + \frac{\partial \beta}{\partial N} E + \frac{\partial \lambda_1}{\partial N} N + \lambda_1 \quad (4.95)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_E = \lambda_1, \quad (4.96)$$

de onde obtemos, usando a definição do potencial químico (ver equação 3.100)

$$\lambda_1 = -\frac{\mu}{T} = -\beta\mu. \quad (4.97)$$

Segue que

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})}. \quad (4.98)$$

Para referência futura note que

$$E = \langle E_{\alpha} \rangle = -\left. \frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta} \right|_{\mu} \quad (4.99)$$

$$N = \langle N_{\alpha} \rangle = \beta^{-1} \left. \frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu} \right|_{\beta} \quad (4.100)$$

4.8 Gases Quânticos

Consideremos um gás ideal de partículas (átomos, moléculas, elétrons) numa caixa. A parte mais difícil no que segue é a descrição dos microestados relevantes para nossa descrição de um gás quântico. Precisamos descrever estados de N_{α} partículas mas só sabemos resolver (nesta altura do curso) problemas de uma partícula única num potencial. O potencial é simples, infinito fora de uma caixa cúbica de tamanho L^3 , zero dentro. Resolvemos o problema de uma partícula única, usando a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (4.101)$$

obtendo os autoestados de energia $\epsilon_{\mathbf{q}}$, associados ao momento $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{q}$

$$\epsilon_{\mathbf{q}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m}. \quad (4.102)$$

As soluções são construídas como superposições de ondas planas que satisfaçam as condições de contorno. O mais simples é usar condições periódicas de contorno (PBC) tal que se $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{u}_L$ onde as componentes \mathbf{u}_L são números inteiros vezes L , a função de onda não deve se alterar: $\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{u}_L)$. A

primeira vista as PBC não são intuitivas. Em duas dimensões o espaço é a superfície de um toroide. Imaginamos que uma partícula ao bater numa parede sai da caixa e entra pela parede oposta com o mesmo momento e na mesma posição. Mas a vida tende a ser mais fácil ao usar PBC e vale a pena o esforço de se acostumar com elas. Poderíamos impor que a função de onda vai a zero nas paredes. O resultado será o mesmo no limite de volumes grandes, chamado de limite termodinâmico. O resultado é que os vetores de onda permitidos são

$$\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z), \text{ com } q_x = \frac{2\pi}{L}l_x, q_y = \frac{2\pi}{L}l_y, q_z = \frac{2\pi}{L}l_z \quad (4.103)$$

onde l_x, l_y e l_z são inteiros que tomam valores $0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Estes estados de uma partícula são os tijolos de construção dos estados de N_α partículas. Para N_α partículas não interagentes a função de onda seria a solução da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{N_\alpha} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_\alpha}) = E_\alpha \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_\alpha}), \quad (4.104)$$

onde o Laplaciano com índice i atua sobre as coordenadas da partícula i . Separação de variáveis resolve quase todo o problema:

Exercício: Mostre que o produto $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_\alpha}) = \prod_i \psi(\mathbf{r}_i)$ de soluções da equação 4.101 é solução da equação 4.104.

Mas isto não resolve o problema. Suponha duas partículas e duas soluções de 4.101, $\psi_a(\mathbf{r}_1)$ e $\psi_b(\mathbf{r}_2)$. A função $\Psi_{a1,b2} = \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)$ é solução de 4.104 mas não leva em conta a indistinguibilidade das partículas. Note que colocar a partícula 1 no estado a e a 2 no b é diferente de colocar a 1 em b e a 2 em a , i.e.

$$\Psi_{a1,b2} \neq \Psi_{a2,b1} \quad (4.105)$$

Embora satisfaçam as equações de Schrödinger para uma e duas partículas estas funções não são aceitáveis como soluções do problema de duas partículas. No entanto a combinação

$$\Psi_\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) \pm \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1) \quad (4.106)$$

satisfaz $\Psi_\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm \Psi_\pm(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$, logo as densidades de probabilidade permanecem iguais quando as duas partículas são intercambiadas.

$$|\Psi_\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = |\Psi_\pm(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2 \quad (4.107)$$

Isto sugere, mas não prova, que para N_α partículas os estados serão descritos por combinações de produtos de N_α funções do tipo $\psi(\mathbf{r}_i)$ que descrevem estados de uma partícula. As combinações devem ser tais que a generalização da equação 4.107 deva ser satisfeita. Isto em princípio poderia levar ao aparecimento de uma fase

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l, \dots) = e^{i\phi} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l, \mathbf{r}_k, \dots) \quad (4.108)$$

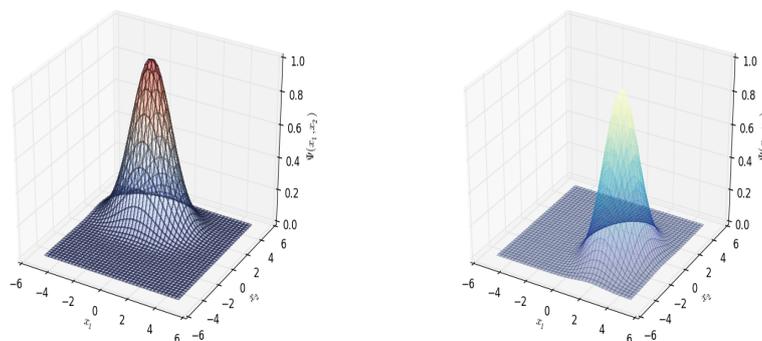


Figura 4.3: (linhas grossas) $\Psi_{a1,b2} = \psi_a(x_1)\psi_b(x_2) \neq \psi_a(x_2)\psi_b(x_1) = \Psi_{a2,b1}$ (linhas finas)

para uma fase qualquer ϕ . Não discutiremos o motivo, mas o fato é que $\phi = 0$ ou $\phi = \pi$. Isto ocorre para partículas com spin inteiro, chamados de bósons ($\phi = 0$), ou spin seminteiro, férmions $\phi = \pi$, respectivamente. Acho que este é o primeiro lugar nestas notas em que se pede do leitor a crença numa asserção para a qual não são apresentadas as evidências. Estes nomes honram a memória de Satyendra Bose e Enrico Fermi.

Historicamente Bose está localizado antes da Mecânica Quântica e portanto não tinha à sua disposição os argumentos acima. A discussão dele é simplificada pela forma como escolheu enumerar os estados de N_α partículas. Na função de onda de $N - \alpha$ as combinações de produtos de funções de uma partícula tem a seguinte similaridade: O número de vezes que uma função de onda de um determinado estado de uma partícula aparece num termo é o mesmo para todos os termos. Este número é chamado de número de ocupação do estado de uma partícula, pois indica não quais partículas estão nesse estado mas quantas. Portanto o estado N_α será caracterizado por o conjunto de números de ocupação. Como cada estado -1 é caracterizado por um conjunto de números quânticos \mathbf{q} , então o estado N_α é representado por $:(n_{\mathbf{q}_1}, n_{\mathbf{q}_2}, \dots, n_{\mathbf{q}_l}, \dots)$, com

$$N_\alpha = \sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}}. \quad (4.109)$$

No caso do gás ideal o \mathbf{q} são simplesmente os momentos permitidos na caixa pelas condições de contorno e portanto

$$E_\alpha = \sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}} \epsilon_{\mathbf{q}}, \quad (4.110)$$

pois a energia total do estado $-N_\alpha$ é a soma das energias dos estados -1 ocupados e simplesmente juntamos os termos iguais.

Exercício Mostre a equação 4.110 a partir da equação 4.104.

O que significa que uma função de onda seja simétrica (+) ou antisimétrica (-) ao intercambiar o índice de duas partículas? Consideremos

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l, \dots) = \pm \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l, \mathbf{r}_k, \dots) \quad (4.111)$$

para o caso de duas partículas. Segue que

$$\Psi_{BE}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)) \quad (4.112)$$

$$\Psi_{FD}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)) \quad (4.113)$$

Para o sinal +, Ψ_{BE} não apresenta nenhum comportamento estranho se $a = b$, isto é se as duas partículas ocupam o mesmo estado-1. Já para o sinal -, Ψ_{FD} é zero se $a = b$, portanto os estados aceitáveis serão aqueles em não há dois férmions no mesmo estado. Temos o resultado que os estados $-N_\alpha$, que são descritos pelo conjunto de números de ocupação devem ser

$$\text{Bósons } \alpha \leftrightarrow (n_1, n_2, \dots) \text{ sem nenhuma restrição: } n_{\mathbf{q}} = 0 \dots \infty, \quad (4.114)$$

$$\text{Férmions } \alpha \leftrightarrow (n_1, n_2, \dots) \text{ restrição: } n_{\mathbf{q}} = 0, 1. \quad (4.115)$$

A generalização para mais de dois férmions foi feita por Slater que percebeu que a expressão 4.113 era um determinante. Se os estados de uma partícula tiverem índice i e os vetores posição tiverem índice j , a função antissimétrica do estado de N_α partículas, será dada pelo determinante da matriz de Slater cujos elementos são $S_{ij} = \psi_i(\mathbf{r}_j)$.

Isto tem uma importância enorme sobre os resultados que obteremos a seguir. Podemos agora voltar a $\Xi(\beta, \mu) = \sum_{\alpha} e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)}$,

$$\begin{aligned} \Phi(E, N) &= -T \log \Xi \\ &= -T \log \sum_{n_{\mathbf{q}_l}} e^{-\beta \sum_{\mathbf{q}_l} n_{\mathbf{q}_l} (\epsilon_{\mathbf{q}_l} - \mu)} \\ &= -T \log \prod_{\mathbf{q}_l} \sum_{n_{\mathbf{q}_l}} e^{-\beta n_{\mathbf{q}_l} (\epsilon_{\mathbf{q}_l} - \mu)} \\ &= -T \sum_{\mathbf{q}_l} \log \sum_{n_{\mathbf{q}_l}} e^{-\beta n_{\mathbf{q}_l} (\epsilon_{\mathbf{q}_l} - \mu)} \end{aligned} \quad (4.116)$$

$$= \sum_{\mathbf{q}_l} \Phi_{\mathbf{q}_l}. \quad (4.117)$$

Ainda não sabemos como fazer a soma sobre os \mathbf{q} e trataremos disso mais tarde. Por agora nos concentraremos nas somas sobre $n_{\mathbf{q}_l}$, levando em conta 4.114 e

4.115. Para o caso de Bósons, a estatística Bose-Einstein será governada pelo potencial

$$\begin{aligned}
 \Phi_{\mathbf{q}_i}^{BE} &= \log \sum_{n_{\mathbf{q}_i}=0}^{\infty} e^{-\beta n_{\mathbf{q}_i}(\epsilon_{\mathbf{q}_i} - \mu)} \\
 &= -T \log(1 + x + x^2 + x^3 + \dots) \\
 &= -T \log\left(\frac{1}{1-x}\right) \\
 &= T \log(1 - e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{q}_i} - \mu)})
 \end{aligned} \tag{4.118}$$

A convergência da série geométrica só ocorrerá caso $x = e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{q}_i} - \mu)}$ seja menor que 1. Como o menor valor de $\epsilon_{\mathbf{q}_i}$, no limite de volume infinito, é zero, devemos ter um potencial químico negativo

$$x < 1 \rightarrow \mu_{BE} < 0 \tag{4.119}$$

As consequências físicas desta trivialidade matemática são impressionantes.

Para Férmons teremos a chamada estatística de Fermi-Dirac, a soma é ainda mais simples, e o potencial termodinâmico será:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{\mathbf{q}_i}^{FD} &= \log \sum_{n_{\mathbf{q}_i}=0}^1 e^{-\beta n_{\mathbf{q}_i}(\epsilon_{\mathbf{q}_i} - \mu)} \\
 &= -T \log(1 + x) \\
 &= -T \log(1 + e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{q}_i} - \mu)}),
 \end{aligned} \tag{4.120}$$

Juntando os resultados

$$\Phi_{\mathbf{q}_i} = \mp T \log(1 \pm e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{q}_i} - \mu)}) \tag{4.121}$$

Uma quantidade central na discussão que segue é o *número médio de ocupação* $\bar{n}_{\mathbf{q}}$ que pode ser calculado a partir de (ver equação 4.100)

$$\bar{n}_{\mathbf{q}} = \langle n_{\mathbf{q}} \rangle = \frac{\partial \Phi_{\mathbf{q}}}{\partial \mu} \Big|_{\beta}. \tag{4.122}$$

Obtemos para bósons

$$\bar{n}_{\mathbf{q}}^{BE} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{q}_i} - \mu)} - 1} \tag{4.123}$$

$$\bar{n}_{\mathbf{q}}^{FD} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{q}_i} - \mu)} + 1} \tag{4.124}$$

Estas expressões são aparentemente parecidas, mas como veremos são muito diferentes para baixas temperaturas. A diferença ocorre devido a que o potencial químico se comporta de maneira muito diferente nos dois casos, para ambos os

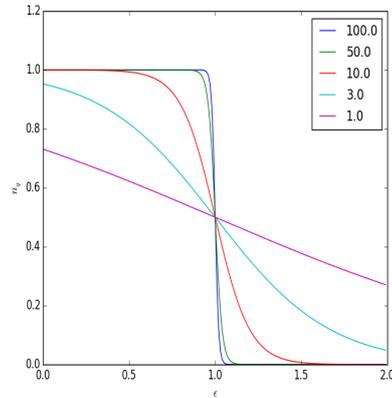


Figura 4.4: A função de Fermi: $n = (\exp(\beta(\epsilon - 1)) + 1)^{-1}$, para diferentes valores de β .

casos é claro que pode ser determinado de forma implícita pelo vínculo que o número médio de partículas é dado

$$N_{BE} = \sum_{\mathbf{q}} \bar{n}_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{q}_l} - \mu)} - 1} \quad (4.125)$$

$$N_{FD} = \sum_{\mathbf{q}} \bar{n}_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{q}_l} - \mu)} + 1} \quad (4.126)$$

Na figura 4.4 mostramos a função de Fermi. Não é o número de ocupação porque ainda não sabemos como depende o potencial químico. O número de ocupação para BE é mais difícil de desenhar, e será deixado para após a análise do potencial químico. Para esta discussão precisamos entender a soma sobre os estados de uma partícula e para tanto é necessário introduzir a idéia de densidade de estados.

4.9 Densidade de Estados