# 4302401 – Mecânica Estatística

## Gases Ideais Quânticos – II

Referências: Reif, Secs. 9.4, 9.5, 9.8, 9.13
Salinas, Secs. 8.2, 8.3 e 10.2

**– Distribuição de Fermi-Dirac:**

$$\boxed{\bar{n}_s = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_s - \mu)}}}$$

**– Distribuição de Bose-Einstein:**

$$\boxed{\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} - 1}}$$

**– Ensemble canônico com *N* partículas:** Ocupações médias sujeitas ao vínculo:

$$\sum_s \bar{n}_s = \sum_s \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} \pm 1} = N$$

**Estatística de Maxwell Boltzmann.** Será interessante obter a estatística de um gás de *partículas clássicas distinguíveis*, em termos semelhantes à discussão realizada sobre gases quânticos na última aula. Embora a energia seja uma variável contínua, iremos considerar estados discretos de uma partícula, com energias $\varepsilon_s = p_s^2/(2m)$. A separação entre os níveis de energia discretos pode ser admitida arbitrariamente pequena, de forma a eliminar qualquer diferença significativa entre os resultados obtidos através das descrições discreta e contínua. Observando a restrição quanto às ocupações, a função de partição canônica será,

$$Z(N) = \underbrace{\sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_s} \cdots}_{\sum_r n_r = N} e^{-\beta(\epsilon_1 n_1 + \epsilon_2 n_2 + \cdots + \epsilon_s n_s \cdots)}$$

Entretanto, sendo as partículas distinguíveis, não basta determinar as ocupações $n_s$, mas também o número de maneiras diferentes de obtê-las:

$$Z(N) = \underbrace{\sum_{n_1}\sum_{n_2}\cdots\sum_{n_s}\cdots}_{\sum_r n_r = N} \frac{N!}{n_1!n_2!\cdots n_s!\cdots} e^{-\beta(\epsilon_1 n_1 + \epsilon_2 n_2 + \cdots + \epsilon_s n_s \cdots)}$$

Reescrevendo,

$$Z(N) = \sum_{n_1, n_2, \cdots} \frac{N!}{n_1!n_2!\cdots n_s!\cdots} e^{-\beta\epsilon_1 n_1} e^{-\beta\epsilon_2 n_2} \cdots e^{-\beta\epsilon_s n_s} \cdots$$

$$= \left(e^{-\beta\epsilon_1 n_1} + e^{-\beta\epsilon_2 n_2} + \cdots + e^{-\beta\epsilon_s n_s} + \cdots\right)^N$$

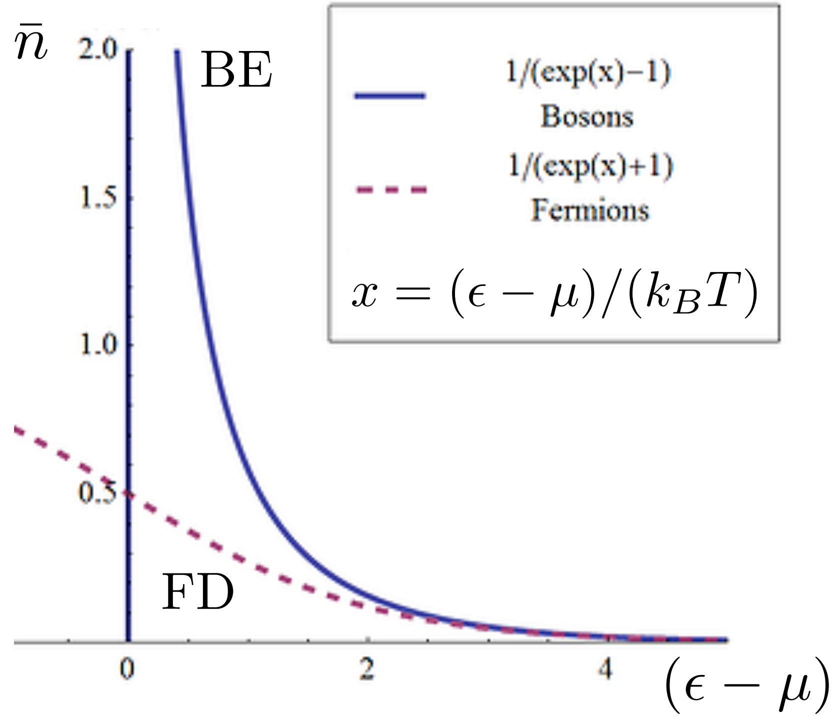
**Distribuição de Maxwell-Boltzmann.** As ocupações médias serão:

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \epsilon_s} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \epsilon_s} N \ln\left(\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}\right)$$

$$\bar{n}_s = N\frac{e^{-\beta\epsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}}$$

A seguir, iremos explorar os resultados da última aula para obter o limite clássico das distribuições quânticas, comparando os resultados à distribuição MB.

**Limite clássico.** Para $\varepsilon >> \mu$, as distribuições se aproximam, sugerindo a existência de um limite clássico. Vale notar, só é possível ocupar estados com energias muito acima de $\mu$ em altas temperaturas, o que corrobora a ideia de limite clássico.




Vale recordar (aula passada), $\mu < 0$ em altas temperaturas, de modo que $(\varepsilon_s - \mu) > 0$. Ainda que $\beta$ seja um número pequeno em altas temperaturas, $\exp[\beta(\varepsilon_s - \mu)] << 1$ é a região em que as distribuições FD e BE diferem significativamente, pois os fatores $\pm 1$ se tornam importantes. O limite clássico deve ocorrer em altas temperaturas, e deve tornar as distribuições quânticas equivalentes, pois não há duas estatísticas clássicas. Esse limite, portanto, deve resultar da condição $\exp[\beta(\varepsilon_s - \mu)] >> 1$.

**Argumento alternativo.** No ensemble canônico, devemos respeitar os vínculos

$$\sum_s \bar{n}_s = \sum_s \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} \pm 1} = N$$

Para tanto, é necessário exp[$\beta(\varepsilon_s - \mu)$] >> 1, de forma que as maiores energias ($\varepsilon_s$) tenham contribuição insignificante para o somatório (garantindo sua convergência).

**Limite das distribuições.** Para as distribuições FD e BE, o limite clássico será:

$$\bar{n}_s^{\mathrm{FD}} \approx \bar{n}_s^{\mathrm{BE}} \approx e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}$$

$$\sum_s \bar{n}_s = \sum_s e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)} = N$$

– No limite clássico, o vínculo sobre o número de partículas permite determinar facilmente o potencial químico:

$$\sum_s e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)} = e^{\beta\mu} \sum_s e^{-\beta\epsilon_s} = N$$

$$e^{\beta\mu} = \frac{N}{\sum_s e^{-\beta\epsilon_s}}$$

Reescrevendo as ocupações médias:

$$\bar{n}_s^{\mathrm{FD}} \approx \bar{n}_s^{\mathrm{FD}} \approx N \frac{e^{-\beta\epsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}}$$

O Limite clássico das distribuições FD e BE reproduz a distribuição MB (para partículas clássicas distinguíveis), como esperado.

**Ensemble Grande-Canônico:** Na última aula, os gases quânticos foram considerados no ensemble canônico, com o vínculo sobre as ocupações $\Sigma_s\, n_s = N$. No ensemble grande-canônico, não há tal restrição:

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1}\sum_{n_2}\cdots\sum_{n_s}\cdots e^{-\beta[(\epsilon_1-\mu)n_1+(\epsilon_2-\mu)n_2+\cdots+(\epsilon_s-\mu)n_s\cdots]}$$

Em geral:

$$\bar{n}_s = \frac{1}{\mathcal{Z}}\sum_{n_1}\sum_{n_2}\cdots\sum_{n_s}\cdots n_s\, e^{-\beta[(\epsilon_1-\mu)n_1+\cdots+(\epsilon_s-\mu)n_s+\cdots]}$$

$$= \frac{1}{\mathcal{Z}}\left(-\frac{1}{\beta}\right)\frac{\partial}{\partial\epsilon_s}\sum_{n_1}\sum_{n_2}\cdots\sum_{n_s}\cdots\; e^{-\beta[(\epsilon_1-\mu)n_1+\cdots+(\epsilon_s-\mu)n_s\cdots]}$$

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln(\mathcal{Z})}{\partial\epsilon_s}$$

**Ensemble Grande-Canônico:** A ausência do vínculo sobre as ocupações permite fatorar a função de partição:

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1, n_2, \cdots} \exp\left[\sum_s -\beta(\epsilon_s - \mu) n_s\right]$$

$$\mathcal{Z} = \left[\sum_{n_1=0}^{n_1^{\max}} e^{-\beta(\epsilon_1-\mu)n_1}\right] \left[\sum_{n_2=0}^{n_2^{\max}} e^{-\beta(\epsilon_2-\mu)n_2}\right] \cdots$$

$$\ln \mathcal{Z} = \sum_s \ln\left[\sum_{n_s=0}^{n_s^{\max}} e^{-\beta(\epsilon_s-\mu)n_s}\right]$$

– Para férmions, $n_s^{\max} = 1$, enquanto para bósons, $n_s^{\max} = \infty$.

**Estatística de Fermi-Dirac.** Lembrando que $n_s = 0,\ 1$, a função de partição grande-canônica será:

$$\sum_{n_s=0}^{1} e^{-\beta(\epsilon_s-\mu)n_s} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_s-\mu)}$$

$$\ln(\mathcal{Z}) = \sum_s \ln\left[1 + e^{-\beta(\epsilon_s-\mu)}\right]$$

Finalmente:

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial \epsilon_s} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \epsilon_s}\sum_r \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_r-\mu)})$$

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s-\mu)} + 1}$$

**Estatística de Bose-Einstein.** Lembrando que $0 \leq n_s \leq \infty$, a função de partição grande-canônica será:

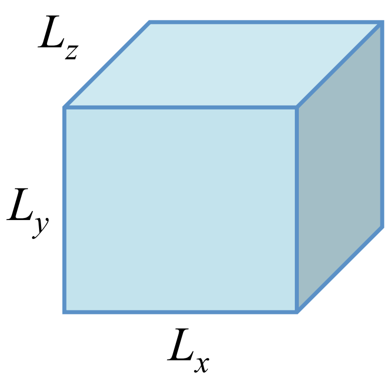
$$\sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_s-\mu)n_s} = \frac{1}{1-e^{-\beta(\epsilon_s-\mu)}}$$

$$\ln(\mathcal{Z}) = \sum_s - \ln\left[1-e^{-\beta(\epsilon_s-\mu)}\right]$$

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial \epsilon_s} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \epsilon_s}\sum_r \ln(1-e^{-\beta(\epsilon_r-\mu)})$$

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s-\mu)}-1}$$

**Gás de Fótons.** Os fótons, quanta de radiação elétromagnética, são bósons. A radiação eletromagnética no interior de uma caixa (oca), com paredes idealmente refletoras, é constantemente refletida nas paredes. Quanticamente, os fótons são constantemente absorvidos e reemitidos pelos átomos das paredes das caixas. Uma vez que os fótons não interagem entre si, nem mesmo por colisões elásticas, o equilíbrio termodinâmico do sistema se estabelece pelas interações (absorção/emissão) com as paredes da caixa, que funcionam como reservatórios térmicos.




Podemos considerar o gás de fótons no ensemble canônico, com $T$ e $V$ determinados pelas paredes da caixa, porém o número de fótons ($N$) não é bem determinado, por causa dos processos de absorção/emissão.

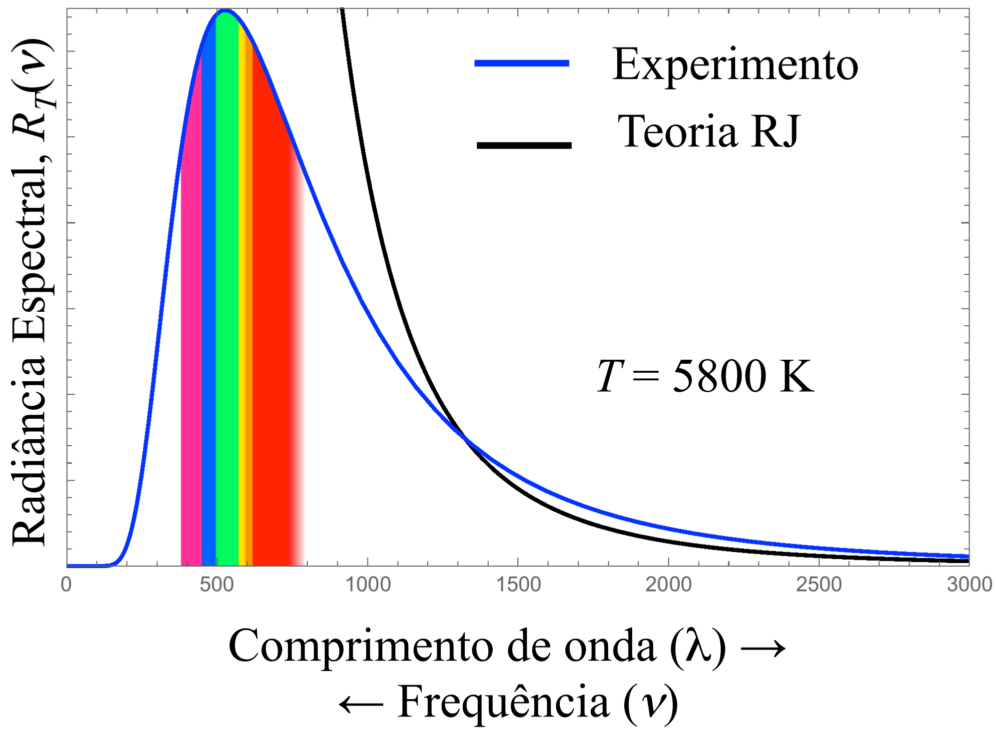
– Não havendo vínculo sobre o número de fótons, a função de partição poderá ser fatorada:

$$Z = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_s} \cdots e^{-\beta(\epsilon_1 n_1 + \epsilon_2 n_2 + \cdots + \epsilon_s n_s \cdots)}$$

$$= \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_1 n_1} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_2 n_2} \ldots \sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_s n_s} \ldots$$

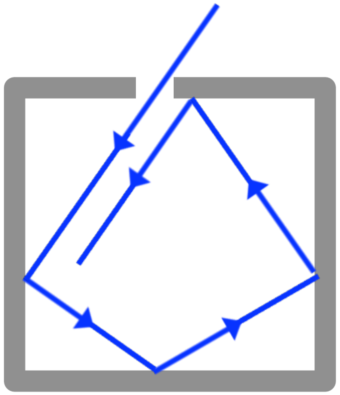
– A expressão acima é semelhante à função de partição grande-canônica da estatística BE, porém com *potencial químico nulo*. Dessa forma:

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_s} - 1}$$




**Corpo Negro:** objeto ideal que não reflete radiação eletromagnética (EM), sendo um *absorvedor perfeito*. A teoria clássica de Rayleigh e Jeans (RJ) não concorda com os dados experimentais sobre a emissão de ondas EMs por um corpo negro à temperatura *T*. Essa discordância ficou conhecida como "catástrofe do ultravioleta (UV)".

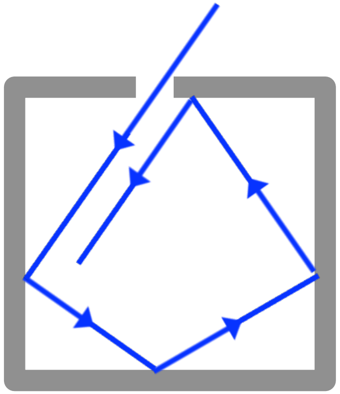
– A *radiância espectral* do corpo negro – potência emitida por unidade de área no intervalo de frequência ($\nu$, $\nu + d\nu$) – é função de sua temperatura. Como a superfície do sol pode ser entendida como um corpo negro (a radiação emitida resulta de sua temperatura, não da reflexão de radiação incidente), a radiância na região UV, prevista pela Lei RJ seria altíssima, incompatível com a vida na Terra.



Suponha que uma cavidade ("caixa") com paredes internas idealmente refletoras, e com um *pequeno* orifício. A radiação eletromagnética que passe ao interior pelo orifício terá pequena probabilidade de escapar, sofrendo muitas reflexões e atingindo o equilíbrio termodinâmico com as paredes refletoras, cuja temperatura é $T$, antes de vir a escapar. Assim, a radiação que escapa pelo orifício é característica desse estado de equilíbrio, de forma que o *orifício se comporta como um corpo negro com temperatura $T$.*

– A Lei de RJ é uma teoria clássica baseada no fato de que a radiância do orifício é proporcional à densidade de energia da radiação no interior da cavidade. Isso requer a contagem de modos (ondas EMs estacionárias) da radiação na cavidade, análoga à contagem dos modos das deformações elásticas no sólido de Debye. A densidade de modos na cavidade também é proporcional ao quadrado da frequência ($\nu = \omega/2\pi$):

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3}\nu^2$$



Assim, a energia média da radiação na cavidade (energia por unidade de volume no intervalo de frequências ($\nu$, $\nu$+$d\nu$)) será

$$u(\nu)d\nu = \bar{u}(T)\,\rho(\nu)d\nu$$

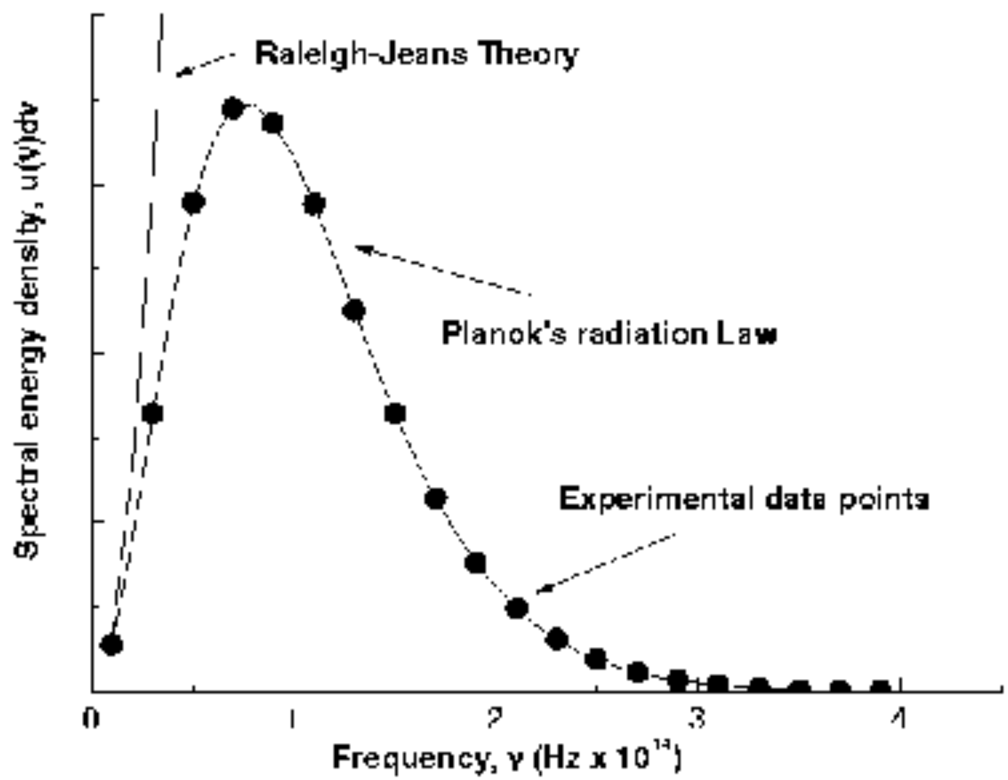
onde $\bar{u}(T)$ é a energia média por modo da radiação. Sem entrar em detalhes, a energia dos modos (ondas estacionárias) da radiação pode ser escrita em termos da soma do quadrado de uma coordenada generalizada ($q_k$) e do quadrado de seu momento ($p_k$), $\varepsilon_k$ = ½[ $p_k^2$ + $(2\pi\nu)^2 q_k^2$]. (Isso resulta do fato de que a densidade de energia do campo eletromagnético é dada pela soma de termos que envolvem o quadrado do campo elétrico e o quadrado do campo magnético). Do ponto de vista clássico, esse fato permite aplicar o Teorema de Equipartição, resultando na catástrofe UV (a densidade de energia da cavidade, e portanto a radiância espectral do orifício, são proporcionais a $\nu^2$):

$$u(\nu)d\nu = k_B T\,\frac{8\pi}{c^3}\nu^2 d\nu$$

Com base em argumentação muito diversa da utilizada aqui, Planck introduziu, no trabalho que é considerado a fundação da Mecânica Quântica (1900), a energia média para modos com energias quantizadas, $\varepsilon_n = n\hbar\omega = nh\nu$. Explicitamente:

$$\bar{u}(T) = h\nu\,\bar{n} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

$$u(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3}\frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}\,\nu^2 d\nu$$




A distribuição BE para fótons também é chamada de *distribuição de Planck*.