

FÍSICA ESTATÍSTICA

FORMULÁRIO DE APOIO E EXERCÍCIOS

Licenciatura em Física e Engenharia Física

1 semestre do 3 ano

Prof. Dr. Vladimir V. Konotop
Departamento de Física
Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

e-mail: vvkonotop@edu.ulisboa.pt

Gabinete C8.6.05

Sala Zoom: 614 482 6813

Este texto encontra-se em fase de preparação

Conteúdo

1	Introdução	1
1.1	Revisão de conceitos e leis da termodinâmica	1
1.1.1	Um as definições	1
1.1.2	Potenciais termodinâmicos	2
1.1.3	Leis de termodinâmica	3
1.2	Revisão da teoria de probabilidade e estatística	4
1.2.1	Distribuição binomial	4
1.2.2	Distribuições contínuas	6
1.3	Revisão da mecânica clássica Hamiltoniana	7
1.3.1	Equações de Hamilton	7
1.3.2	Espaço de fase	9
1.4	Regra de Quantização de Bohr-Sommerfeld	10
1.5	Exercícios	11
2	Estatística clássica	15
2.1	Descrição estatística	15
2.2	Formalismo microcanônico	17

2.2.1	Entropia	18
2.2.2	Temperatura e a lei zero de Termodinâmica	21
2.2.3	A segunda lei de termodinâmica	22
2.2.4	A primeira lei de termodinâmica	22
2.2.5	Termodinâmica a partir do formalismo microcanónico	23
2.2.6	Teoria do gás ideal	23
2.2.7	Paradoxo do Gibbs e contagem correta do Boltzmann	25
2.3	Formalismo canónico	27
2.3.1	Coletividade canónica	27
2.3.2	Termodinâmica a partir do formalismo canónico . . .	28
2.4	Densidade de estados	30
2.5	Flutuações de energia	32
2.6	Formalismo grande canónico	32
2.6.1	Coletividade grande canónica	32
2.6.2	Termodinâmica a partir do formalismo grande canónico	36
2.6.3	Potencial químico	38
2.6.4	Flutuações de número de partículas	40
2.7	Distribuições	42
2.7.1	Distribuição de Maxwell	43
2.7.2	Distribuição de Boltzmann	44
2.8	Teorema de equipartição generalizado	45
2.8.1	Consideração geral	45
2.8.2	Dois exemplos. Um paradoxo da estatística clássica .	47

<i>CONTEÚDO</i>	v
2.9 Exercícios	49
3 Estatística quântica	59
3.1 Mecânica Quântica e Estatística quântica	59
3.1.1 Operador de densidade	61
3.1.2 Equação de von Neumann	63
3.2 Coletividades quânticas	64
3.2.1 Coletividade microcanónica	64
3.2.2 Coletividade canónica	65
3.2.3 Coletividade grande canónica	66
3.3 Indiscernibilidade de partículas quânticas	66
3.4 Gases ideais quânticos	67
3.4.1 Partículas quânticas numa caixa potencial	67
3.4.2 A grande função de partição	68
3.5 Equações de estado	71
3.5.1 Um gás de fermiões	72
3.5.2 Comprimento de onda térmico	74
3.5.3 Um gás de bosões	74
3.5.4 Energia dum gás ideal quântico	75
3.5.5 Limite de altas temperaturas ou baixas densidades	76
3.6 Sobre a terceira lei de termodinâmica	77
3.7 Exercícios	77
4 Gases de Bosões e Fermiões	87

4.1	Radiação do corpo negro	87
4.2	Condensação de Bose-Einstein.	90
4.3	Gás de elétrons degenerado.	95
4.3.1	Consideração geral	95
4.3.2	Energia de Fermi	97
4.3.3	Potencial químico para $0 < T \ll T_F$	98
4.3.4	A energia interna e capacidade calorífica	99
4.4	Exercícios	101
5	Apêndice	103
5.1	Propriedades de parênteses de Poisson	103
5.2	Um das propriedades da função Γ	103
5.3	Alguns integrais úteis	104
5.4	Um das fórmulas da relatividade restrita	104
5.5	Um das propriedades da função delta de Dirac	105
5.6	Transformada de Legendre	105
5.7	Fórmulas assintóticas	106
5.8	Oscilador linear quântico	106

Capítulo 1

Introdução

1.1 Revisão de conceitos e leis da termodinâmica

1.1.1 Umas definições

Sistema termodinâmico é qualquer sistema macroscópico confinado num volume.

Um sistema termodinâmico caracteriza-se pelos *parâmetros termodinâmicos* (ou variáveis termodinâmicas): pressão P , temperatura T , volume V e entropia S . Os parâmetros termodinâmicos distinguem-se como intensivos (P e T) ou extensivos (V e S).

Se parâmetros termodinâmicos dum sistema não mudam com tempo diz-se que o sistema está no estado de *equilíbrio termodinâmico*.

Os parâmetros termodinâmicos não são independentes. A equação que determina esta relação refere-se como a equação de estado do sistema termodinâmico. Por exemplo, a equação de estado dum gás ideal

$$PV = k_B NT \tag{1.1}$$

onde N é o número de moléculas e

$$k_B = \frac{PV}{NT} = 1.380649 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \tag{1.2}$$

a constante de Boltzmann.

Quando o estado dum sistema termodinâmico se muda com tempo diz-se que decorre um *processo termodinâmico*. Para um sistema que inicialmente se encontrava num estado de equilíbrio térmico isto pode acontecer se as condições externas variam. Diz-se que o processo termodinâmico é *reversível* se com o retrocesso das condições externas o sistema regressa ao estado inicial. Nos outros casos o processo é *irreversível*.

Trabalho δW (infinitesimal) realizado pelo sistema num processo em que o volume varia por δV determina-se como

$$\delta W = P\delta V \quad (1.3)$$

Calor δQ absorvido pelo sistema num processo em que a temperatura sofre um aumento infinitesimal δT é

$$\delta Q = C\delta T \quad (1.4)$$

onde C é a *capacidade calorífica* (ou a capacidade térmica).

Um sistema é *isolado* se não acontece qualquer troca de energia com o exterior do sistema (i.e. não existem nem absorção de calor nem trabalho). A energia dum sistema isolado é uma constante. Um sistema chama-se *fechado* se não existe troca de matéria (i.e., de partículas) com exterior (mas a energia pode ser transferida entre o sistema e o exterior). Quando a troca de matéria entre o sistema e o exterior é permitida, vamos falar dum sistema *aberto*.

1.1.2 Potenciais termodinâmicos

Admitindo que não acontece alteração de número de partículas que constituem um sistema macroscópico, podemos definir quatro potenciais.

Energia interna:

$$U = U(S, V), \quad dU = TdS - PdV \quad (1.5)$$

Energia livre de Helmholtz

$$F = F(T, V) = U - TS, \quad dF = -SdT - PdV \quad (1.6)$$

Entalpia

$$H = H(S, P) = U + PV, \quad dH = TdS + VdP \quad (1.7)$$

Energia livre de Gibbs

$$G = G(T, P) = U + PV - TS, \quad dG = -SdT + VdP \quad (1.8)$$

1.1.3 Leis de termodinâmica

A lei zero de termodinâmica: se dois sistemas termodinâmicos estão em equilíbrio térmico com um terceiro sistema, então eles estão em equilíbrio térmico entre si.

A primeira lei de termodinâmica: Num sistema fechado em qualquer processo termodinâmico a mudança da energia interna do sistema, dU , é igual à diferença entre o calor fornecido ao sistema δQ e o trabalho δW realizado pelo sistema:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1.9)$$

A segunda lei de termodinâmica: Não existe nenhum processo termodinâmico o único efeito do qual seria extração duma quantidade de calor dum banho térmico e conversão dele inteiramente em trabalho (formulação de Kelvin).

O calor nunca pode passar de um corpo mais frio para um mais quente sem nenhuma outra mudança, ligada a ele no mesmo tempo (formulação de Clausius).

A terceira lei de termodinâmica: Quando a temperatura de um sistema termodinâmico se aproxima zero absoluto, a entropia do sistema aproxima a um valor constante.

1.2 Revisão da teoria de probabilidade e estatística

1.2.1 Distribuição binomial

Consideremos um volume V dividido em duas partes V_1 e V_2 :

$$V = V_1 + V_2 \quad (1.10)$$

Supomos que num instante no volume V_1 se encontram N_1 partículas e no volume V_2 se encontram N_2 partículas, sendo

$$N = N_1 + N_2 \quad (1.11)$$

o número total das partículas.

As probabilidades de encontrar uma partícula no volume V_1 , que designamos por p , e no volume V_2 que designamos por q são

$$p = \frac{V_1}{V}, \quad q = \frac{V_2}{V} = 1 - p \quad (1.12)$$

O número de possibilidades de distribuir N moléculas idênticas em grupos de N_1 e N_2 moléculas é dado pelo *coeficiente binomial*

$$c(N, N_1) = \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \quad (1.13)$$

A probabilidade de encontrar N_1 moléculas no volume V_1 e os restantes N_2 moléculas no volume V_2 é dado pela *distribuição binomial*

$$B(N_1; N, p) = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} p^{N_1} (1 - p)^{N - N_1} (= w(N_1)) \quad (1.14)$$

Propriedades

$$\sum_{N_1=0}^N w(N_1) = [p + (1 - p)]^N = 1^N = 1 \quad (1.15)$$

Sabendo a probabilidade $w(N_1)$ podemos calcular o valor médio de qualquer função $f(N_1)$ pela fórmula

$$\langle f(N_1) \rangle = \sum_{M=0}^N f(M) w(M). \quad (1.16)$$

1.2. REVISÃO DA TEORIA DE PROBABILIDADE E ESTATÍSTICA 5

Calculamos o valor médio (valor esperado) de N_1

$$\begin{aligned}
 \langle N_1 \rangle &= \sum_{N_1=0}^N N_1 w(N_1) = \sum_{N_1=0}^N \frac{N_1 N!}{N_1! (N - N_1)!} p^{N_1} (1-p)^{N-N_1} \\
 &= \sum_{N_1=1}^N \frac{(N-1)! N}{(N_1-1)! (N-1-(N_1-1))!} p p^{N_1-1} (1-p)^{N-1-(N_1-1)} \\
 &= Np \sum_{N_1=0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{N_1! (N-1-N_1)!} p^{N_1} (1-p)^{N-1-N_1} = Np \quad (1.17)
 \end{aligned}$$

Valor médio do N_1^2

$$\begin{aligned}
 \langle N_1^2 \rangle &= \sum_{N_1=0}^N N_1^2 w(N_1) = \sum_{N_1=0}^N \frac{N_1^2 N!}{N_1! (N - N_1)!} p^{N_1} (1-p)^{N-N_1} \\
 &= N \sum_{N_1=1}^N \frac{N_1 (N-1)!}{(N_1-1)! (N-1-(N_1-1))!} p p^{N_1-1} (1-p)^{N-1-(N_1-1)} \\
 &= pN \sum_{N_1=0}^{N-1} \frac{(N_1+1)(N-1)!}{N_1! (N-1-N_1)!} p^{N_1} (1-p)^{N-1-N_1} \\
 &= pN + pN \sum_{N_1=0}^{N-1} \frac{N_1 (N-1)!}{N_1! (N-1-N_1)!} p p^{N_1-1} (1-p)^{N-1-N_1} \\
 &= pN + p^2 N (N-1) \sum_{N_1=1}^{N-1} \frac{(N-2)! p^{N_1-1} (1-p)^{(N-2)-(N_1-1)}}{(N_1-1)! (N-2-(N_1-1))!} \\
 &= pN + p^2 N (N-1) \quad (1.18)
 \end{aligned}$$

Agora podemos calcular a *flutuação quadrática média*¹ de N_1

$$\begin{aligned}
 \langle (N_1 - \langle N_1 \rangle)^2 \rangle &= \langle N_1^2 \rangle - \langle N_1 \rangle^2 \\
 &= Np + N(N-1)p^2 - N^2 p^2 = p(1-p)N \quad (1.19)
 \end{aligned}$$

o desvio padrão σ_{N_1}

$$\sigma_{N_1} := \sqrt{\langle (N_1 - \langle N_1 \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{p(1-p)N} \quad (1.20)$$

¹ *mean-square fluctuation* em Inglês

bem como a *flutuação relativa*

$$\frac{\sigma_{N_1}}{\langle N_1 \rangle} = \sqrt{\frac{\langle (N_1 - \langle N_1 \rangle)^2 \rangle}{\langle N_1 \rangle^2}} = \sqrt{\frac{1-p}{\langle N \rangle}} \propto \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \quad (1.21)$$

Teorema de De Moivre–Laplace: Para n suficientemente grande na vizinhança de np é válida a aproximação seguinte

$$\binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi np(1-p)}} \exp\left[-\frac{(k-np)^2}{2np(1-p)}\right] \quad (1.22)$$

Portanto, na vizinhança do ponto $N_1 = \langle N_1 \rangle$ podemos aproximar

$$w(N_1) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{N_1}} \exp\left[-\frac{(N_1 - \langle N_1 \rangle)^2}{2\sigma_{N_1}^2}\right] \quad (1.23)$$

1.2.2 Distribuições contínuas

Consideremos uma variável x no eixo real. Definimos a *densidade de probabilidade* $p(x)$ de forma que

$$p(x)dx \quad (1.24)$$

determina a probabilidade de encontrar um valor de x no intervalo $(x, x+dx)$. Claro que a densidade de probabilidade deve ter as propriedades seguintes

$$p(x) \geq 0 \quad (1.25)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x)dx = 1 \quad (1.26)$$

Esta definição pode-ser generalizada para o espaço N -dimensional: $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^N$, onde $d\mathbf{x} = dx_1 dx_2 \dots dx_N$.

O valor esperado duma função $f(x)$ determina-se como

$$\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)p(x)dx \quad (1.27)$$

Em particular

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} xp(x)dx \quad (1.28)$$

é o valor médios de x enquanto

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^n p(x)dx \quad (1.29)$$

chama-se *momento de ordem n*.

1.3 Revisão da mecânica clássica Hamiltoniana

Introduzimos notações seguintes

$$\begin{aligned} q &:= \{q_1, q_2, \dots, q_n\} && \text{coordenadas generalizadas} \\ \dot{q} &:= \{\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n\} && \text{velocidades generalizadas} \end{aligned} \quad (1.30)$$

(nestas expressões q_j e \dot{q}_j são escalares). Por exemplo para um gás de N moléculas $n = 3N$ e

$$q = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\} = \{r_{1x}, r_{1y}, r_{1z}; r_{2x}, r_{2y}, r_{2z}; \dots; r_{Nx}, r_{Ny}, r_{Nz}\} \quad (1.31)$$

$$\dot{q} = \{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N\} = \{v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}; v_{2x}, v_{2y}, v_{2z}; \dots; v_{Nx}, v_{Ny}, v_{Nz}\} \quad (1.32)$$

(nestas expressões \mathbf{r}_j e \mathbf{v}_j são vetores tridimensionais).

O número mínimo de coordenadas generalizadas n necessárias para descreve um sistema mecânico chama-se o número de *graus de liberdade*.

1.3.1 Equações de Hamilton

Suponhamos que T e U são energias cinética e potencial dum sistema. Nós vamos considerar só situações em que a energia cinética depende só das velocidades generalizadas enquanto a energia potencial depende só das coordenadas generalizadas, i.e.,

$$T = T(\dot{q}), \quad U = U(q) \quad [\text{ou } U = U(q, t)] \quad (1.33)$$

Neste caso os momentos generalizados determinam-se como

$$p_j = \frac{\partial T(\dot{q})}{\partial \dot{q}_j} \quad (1.34)$$

Usando esta fórmula podemos expressar \dot{q} através de p e obter $T = T(p)$.

Definimos *momentos generalizados*

$$p := \{p_1, p_2, \dots, p_n\} \quad (1.35)$$

Definimos função de Hamilton ou *Hamiltoniano*

$$H(p, q) = T(p) + U(q) \quad [\text{ou} \quad H(p, q, t) = T(p) + U(q, t)] \quad (1.36)$$

A mecânica dum sistema caracterizado pelos (p, q) descreve-se pelas *equações de Hamilton*

$$\frac{dp_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_j}, \quad \frac{dq_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_j}, \quad j = 1, \dots, n \quad (1.37)$$

ou na forma mais compacta

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q}, \quad \frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad (1.38)$$

A lei de conservação de momento linear: *Se o Hamiltoniano não depende da coordenada (generalizada) q_j , então o momento linear correspondente, p_j conserva-se.*

Consideremos uma situação típica, onde a energia potencial é uma função só de coordenadas, $U(\mathbf{r})$ enquanto a energia cinética é uma função (uma forma quadrática) só de velocidades, i.e.,

$$T = \sum_j \frac{m\mathbf{v}_j^2}{2} = \sum_j \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} \quad (1.39)$$

Neste caso

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = T(\mathbf{p}) + U(\mathbf{r}) \quad (1.40)$$

i.e., o *Hamiltoniano é a energia total* dum sistema mecânico.

A lei de conservação de energia mecânica: *se o Hamiltoniano não depende do tempo explicitamente, então a energia total do sistema conserva-se:*

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = E \quad (1.41)$$

onde E é uma constante que se chama a energia mecânica do sistema. Verificar pelo cálculo direto:

$$\frac{dH}{dt} = \sum_j \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{dq_j}{dt} + \frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{dp_j}{dt} \right) = \sum_j \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{\partial H}{\partial p_j} - \frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial H}{\partial q_j} \right) = 0$$

1.3.2 Espaço de fase

Consideremos um sistema físico isolado com n graus de liberdade e vamos usar as notações (1.30). O espaço n -dimensional (q, p) chama-se o *espaço de fase* do sistema. O espaço de fase vamos designar por Γ . Cada ponto no espaço de fase corresponde a um dado estado do todo sistema. Com tempo a variação do estado do sistema descreve-se por uma trajetória do ponto respetivo do espaço de fase, $(q(t), p(t))$. A trajetória deste ponto chama-se a *trajetória de fase*. O conjunto de todas as trajetórias de fase do sistema chama-se o *retrato de fase* do sistema ².

Como exemplo consideremos o espaço de fase dum oscilador linear (harmônico) uni-dimensional ($n = 2$). O Hamiltoniano é dado por

$$H(p, x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad (1.42)$$

Equação para trajetórias de fase (na forma implícita)

$$H(p, x) = E \quad (1.43)$$

toma a forma

$$\frac{p^2}{p_0^2} + \frac{x^2}{x_0^2} = 1, \quad p_0 = \sqrt{2mE}, \quad x_0 = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}. \quad (1.44)$$

O retrato de fase respetivo ilustra-se na Fig. 1.1.

²Mais informações sobre construção de retratos de fase podem ser encontrados em *D.W. Jordan, P.Smith, Nonlinear Ordinary Differential Equations. An introduction for Scientists and Engineers. (Oxford Press, 2007); S. Strogatz, Non-linear Dynamics and Chaos: With applications to Physics, Biology, Chemistry and Engineering (2001).*

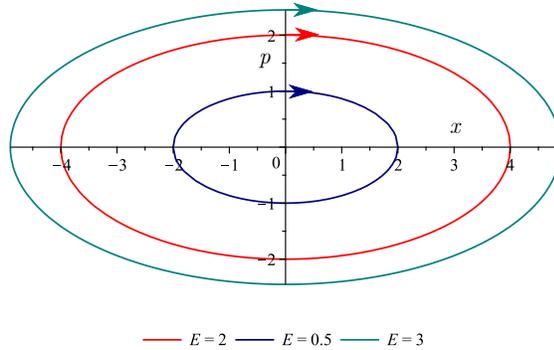


Figura 1.1: Retrato de fase do oscilador linear com $m = 1$, $\omega = 2$.

1.4 Regra de Quantização de Bohr-Sommerfeld

Consideremos um movimento dum sistema clássico no espaço de fase $(p(t), q(t))$ que acontece ao longo duma trajetória de fase fechada. Na descrição quântica (*mecânica quântica antiga*) nem todas as trajetórias são permitidas mas só aqueles que satisfazem a condição de quantização de Bohr-Sommerfeld:

$$\oint pdq = nh = 2\pi n\hbar \quad (1.45)$$

onde $n = 1, 2, \dots$ é inteiro positivo,

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05457168(18) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad (1.46)$$

e

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad (1.47)$$

é a constante de Planck (no sistema SI).

Consideremos o exemplo do oscilador linear (1.42). A partir de (3.4) obtemos

$$p = \pm \sqrt{2m \left(E - \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right)} = \pm m\omega \sqrt{x_0^2 - x^2} \quad (1.48)$$

onde

$$x_0 = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \quad (1.49)$$

Portanto

$$2m\omega \int_{-x_0}^{x_0} \sqrt{x_0^2 - x^2} dx = 2\pi n\hbar \quad (1.50)$$

Usando que

$$\int_{-x_0}^{x_0} \sqrt{x_0^2 - x^2} dx = \frac{\pi}{2} x_0^2 \quad (1.51)$$

obtemos

$$E = \hbar\omega n \quad (1.52)$$

Nota-se que este resultado vem também diretamente do valor da área dum elipse:

$$nh = \pi p_0 x_0 = 2\pi E/\omega \quad (1.53)$$

O valor exato que vem da Mecânica Quântica é (veja Exercício 21 na página 84)

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (1.54)$$

1.5 Exercícios

1. A partir da definição do Jacobiano

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} \quad (1.55)$$

demonstrar as propriedades

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}, \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)}, \quad \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y. \quad (1.56)$$

2. A partir das relações

$$dU = TdS - PdV \quad (1.57)$$

$$H = U + PV, \quad F = U - TS, \quad G = U + PV - TS, \quad (1.58)$$

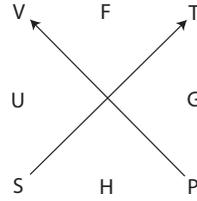


Figura 1.2: O diagrama do Maxwell

- (a) deduzir relações entre as derivadas dos potenciais termodinâmicos e verificar a validade do diagrama do Maxwell [Fig. 1.2];
- (b) deduzir as relações de Maxwell seguintes:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \end{aligned} \quad (1.59)$$

3. [4] A partir das fórmulas para capacidades caloríficas

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (1.60)$$

Deduzir que

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \quad (1.61)$$

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T} \quad (1.62)$$

Uma vez que $(\partial V/\partial P)_T < 0$ a partir de (1.61) concluímos que $C_p > C_v$

4. Considere a quantidade $A = \sum_{i=1}^n a(i)$. Discuta em que condições A pode ser aproximada por um integral, isto é:

$$A \approx \int_0^n a(i) di \quad (1.63)$$

Como aplicação estabeleça a aproximação de Stirling:

$$\ln n! = n \ln n - n + o(n). \quad (1.64)$$

5. Considere a quantidade

$$S = \sum_{N=1}^M T_N \quad (1.65)$$

com $T_N > 0$ para qualquer N . Mostre que se M for muito grande, e a parcela máxima do somatório T_{max} for da ordem e^M , se tem

$$\log S \approx \log T_{max} \quad (1.66)$$

6. Considere o lançamento simultâneo de N moedas idênticas a uma moeda perfeita, onde N é par por forma a que $N/2$ seja inteiro; seja n o número de faces ‘cara’ num lançamento; n especifica a distribuição de membros da coletividade pelos ‘microstados’ acessíveis, isto é, n caracteriza o ‘macroestado’ da coletividade.

- Calcule o peso estatístico (número de microstados) de uma distribuição com n caras.
- Calcule o número total de microstados.
- Determine a probabilidade de uma distribuição, $W(n)$. Determine o valor n que maximiza $W(n)$?
- Faça uma aplicação ao caso $N = 4$.

7. Sejam x_1, x_2, \dots, x_N , N variáveis aleatórias estatisticamente independentes e semelhantes a uma variável aleatória, x , de valor médio e variância finitas. Mostre que a flutuação relativa da variável aleatória

$$S = x_1 + x_2 + \dots + x_N \quad (1.67)$$

é proporcional a $1/\sqrt{N}$. Compare com os resultados obtidos na Sec. 1.2.1. Interprete o resultado.

8. a) Calcule a distribuição mais provável de $N = 5$ partículas discerníveis (macroscópicas) por $r = 3$ células, com probabilidade de ocupação uniforme.

b) Se a energia de uma partícula na célula 1 for zero, na célula 2, ϵ , e na célula 3, 2ϵ , calcule a distribuição mais provável, correspondente à energia total do sistema, $E = 3\epsilon$.

9. Seis partículas discerníveis (macroscópicas) são distribuídas por 3 células.

- Calcule o número de combinações de partículas que produzem a distribuições: $(6, 0, 0)$ e $(4, 1, 1)$.

- (b) Suponha que as três células têm energias 0 , ϵ , e 2ϵ . Qual é a distribuição mais provável com energia total 6ϵ , se as probabilidades de ocupação de cada célula forem idênticas?

10. Para cada dos sistemas Hamiltonianos seguintes

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} - q^2 + q^3 \quad (1.68a)$$

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + q^2 - q^3 \quad (1.68b)$$

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} - q^2 + q^4 \quad (1.68c)$$

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + q^2 - q^4 \quad (1.68d)$$

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} - 2 \cos(q) \quad (1.68e)$$

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \sin(q) \quad (1.68f)$$

obter as equações de movimento e o retrato de fase, e analisar qualitativamente os tipos movimento possíveis para cada sistema.

Capítulo 2

Estatística clássica

2.1 Descrição estatística

Considerando um valor dado de energia E dum sistema podemos introduzir diferentes *microestados* do sistema, entendidos como configurações específicas microscópicas descritas por diferentes pontos do espaço de fase que o sistema termodinâmico pode ocupar. De forma alternativa, podemos considerar um conjunto de diferentes sistemas idênticos, cada um num microestado descrito por um ponto no espaço Γ . Tal conjunto de sistemas chama-se *coletividade estatística*.

Uma coletividade estatística é descrita por uma *função de densidade* $\rho(p, q, t)$, que se defina tal que

$$\rho(p, q, t)d^n p d^m q = \rho(p, q, t)d\Gamma \quad (2.1)$$

é o número de pontos do espaço de fase (número de sistemas da coletividade) dentro do volume infinitesimal do espaço de fase

$$d\Gamma := d^n p d^m q = dp_1 dp_2 \dots dp_n dq_1 dq_2 \dots dq_n \quad (2.2)$$

no instante de tempo t .

Teorema de Liouville demonstra-se para coletividade de sistemas Hamiltonianos:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (2.3)$$

Na forma explícita podemos escrever

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right). \quad (2.4)$$

Usando a definição de *parênteses de Poisson*

$$\{f, g\} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right). \quad (2.5)$$

podemos reescrever (2.4) na forma

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \quad (2.6)$$

A Física Estatística estuda coletividades estatísticas com funções de densidade que não dependem do tempo explicitamente, i.e. $\partial\rho/\partial t = 0$, e portanto

$$\{\rho, H\} = 0 \quad (2.7)$$

Considerando sistemas macroscópicos no estado de equilíbrio, vamos restringir a nossa consideração ao caso quando ρ depende dos seus argumentos como $\rho(H(p, q))$.

Hipótese de ergodicidade: *um sistema isolado ao longo de um período de tempo suficientemente longo vai aproximar-se arbitrariamente perto a qualquer ponto acessível no espaço de fase.*

Aqui a acessibilidade dum ponto do espaço de fase determina-se pelas condições macroscópicas, nomeadamente pela condição de energia constante.

Em termos de aplicações à Física Estatística esta hipótese significa que o valor médio de um parâmetro termodinâmico obtido ao longo dum intervalo do tempo suficientemente grande, coincide com o valor esperado deste

parâmetro obtido com a função de densidade da coletividade estatística respectiva.

Assim para calcular o valor médio duma função de momentos e de coordenadas, $f(p, q)$, podemos usar a fórmula

$$\langle f \rangle = \frac{\int_{\Gamma} d\Gamma f(p, q) \rho(p, q)}{\int_{\Gamma} d\Gamma \rho(p, q)} \quad (2.8)$$

A validade da descrição duma grandeza macroscópica pelo valor obtido usando (2.8) determina-se pela condição de flutuação quadrática média ser desprezível no *limite termodinâmico*

$$\sqrt{\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2}} \rightarrow 0 \quad \text{se } N \rightarrow \infty \text{ sendo } v = \frac{V}{N} = \text{const} \quad (2.9)$$

Alem disso vamos usar o *valor mais provável* do $f(p, q)$ que é o valor característico medido no maior número de membros da coletividade. O valor mais provável designamos como $\overline{f(p, q)}$.

2.2 Formalismo microcanónico

O formalismo canónico considera *sistemas isolados*.

Postulado de probabilidade igual a priori *Quando um sistema macroscópico está em equilíbrio termodinâmico, o seu microestado pode ser qualquer um dos microestados que satisfazem as condições macroscópicas do sistema com igual probabilidade.*

Consideremos um volume ($2n$ -dimensional) de espaço de fase que corresponde aos sistemas com energias entre E e $E + \delta E$. Em termos matemáticos o postulado de probabilidade igual a priori implica que

$$\rho(p, q) = \begin{cases} \text{const} & E < H(p, q) < E + \delta E \\ 0 & H(p, q) \leq E, \quad H(p, q) \geq E + \delta E \end{cases} \quad (2.10)$$

A coletividade descrita pela distribuição (2.10) chama-se a *coletividade microcanónica*.

2.2.1 Entropia

Definição

Consideremos uma coletividade microcanónica de sistemas com n graus de liberdade cada, cujo volume de espaço de fase define-se como

$$\Gamma(E) = \int_{E < H(p,q) < E + \delta E} d^n p d^n q \quad (2.11)$$

$\Gamma(E)$ é uma grandeza dimensional. Usando a regra de *quantização de Bohr-Sommerfeld* (1.45) podemos associar com o volume Γ um número de quantos entendidos no sentido (1.45), que vamos chamar *microestados*:

$$\Omega(E) = \frac{\Gamma(E)}{(2\pi\hbar)^n} = \int_{E < H(p,q) < E + \delta E} \frac{d^n p d^n q}{(2\pi\hbar)^n} \quad (2.12)$$

$\Omega(E)$ é uma grandeza adimensional. A *entropia* S define-se como

$$S = k_B \ln \Omega(E) \quad (2.13)$$

Vamos também definir o número de microestados no volume de espaço de fase que corresponde às energias menores do que E :

$$\Sigma(E) = \int_{H(p,q) \leq E} \frac{d^n p d^n q}{(2\pi\hbar)^n} \quad (2.14)$$

Claro que

$$\Omega(E) = \Sigma(E + \delta E) - \Sigma(E) \quad (2.15)$$

Vamos considerar $0 < \delta E \ll E$. Neste limite introduzimos a *densidade de estados*

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \quad (2.16)$$

que permite escrever

$$\Omega(E) = \omega(E) \delta E \quad (2.17)$$

No *limite termodinâmico* definido como

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad \frac{V}{N} = \text{const} \quad (2.18)$$

são válidas relações (Ex. 1, p. 49)

$$S = k_B \ln \Omega(E), \quad S = k_B \ln \omega(E), \quad S = k_B \ln \Sigma(E). \quad (2.19)$$

A entropia como uma grandeza extensiva.

Vamos provar, que no limite termodinâmico a entropia é uma grandeza extensiva. Consideremos um sistema isolado que consiste de dois subsistemas 1 e 2. Os subsistemas têm volumes V_1 e V_2 , bem como números de partículas N_1 e N_2 , fixos (excluímos a possibilidade das partículas dos subsistemas de se misturar, i.e., consideramos os subsistemas isolados). Temos

$$V_1 + V_2 = V, \quad N_1 + N_2 = N. \quad (2.20)$$

Os Hamiltonianos dos subsistemas são $H^{(1)}(p^{(1)}, q^{(1)})$ e $H^{(2)}(p^{(2)}, q^{(2)})$ onde $p^{(1)} = \{p_1^{(1)}, p_2^{(1)}, \dots, p_{n_1}^{(1)}\}$, N_1 é o número de graus de liberdade do subsistema 1 (N_2 , $p^{(2)}$ e $q^{(2)}$ definem-se analogamente). Os mínimos dos Hamiltonianos $H_{1,2}$ são finitos, o que é necessário para estabilidade do sistema; por isso podemos assumir que $H_{1,2} > 0$. Se desprezamos interações entre subsistemas, i.e., consideremos eles como fechados, podemos atribuir as energias $E^{(1)}$ e $E^{(2)}$ a cada um dos subsistemas, i.e., $H^{(1)}(p^{(1)}, q^{(1)}) \approx E^{(1)}$ e $H^{(2)}(p^{(2)}, q^{(2)}) \approx E^{(2)}$. As coletividades microcanônicas dos subsistemas define-se pelas condições

$$E^{(1)} < H^{(1)} < E^{(1)} + \delta E, \quad E^{(2)} < H^{(2)} < E^{(2)} + \delta E \quad (2.21)$$

As entropias de cada dos subsistemas (sendo isolados) são dadas por

$$S_1(E^{(1)}, V_1, N_1) = k_B \ln \Omega_1(E^{(1)}), \quad S_2(E^{(2)}, V_2, N_2) = k_B \ln \Omega_2(E^{(2)}) \quad (2.22)$$

Consideremos a energia E do sistema total. Agora a coletividade microcanônica pode ser definida pela condição

$$E < E^{(1)} + E^{(2)} < E + 2\delta E. \quad (2.23)$$

Vamos provar que no limite termodinâmico (2.18), i.e.,

$$N_{1,2} \rightarrow \infty, \quad V_{1,2} \rightarrow \infty, \quad \frac{V_j}{N_j} = \text{const} \quad (2.24)$$

se verifica

$$S(E, V, N) = S_1(E^{(1)}, V_1, N_1) + S_2(E^{(2)}, V_2, N_2). \quad (2.25)$$

Considerando $\delta E \ll E$ dividimos o intervalo $(0, E + 2\delta E)$ em intervalos de comprimento δE . Se a energia do subsistema 1 é entre $E^{(1)}$ e $E^{(1)} + \delta E$, então a energia do subsistema 2 é entre $E^{(2)} < E^{(2)} + \delta E$ e nós obtemos

$$\Omega(E) = \sum_{j=0}^{E/\delta E} \Omega_1(E_j^{(1)}) \Omega_2(E - E_j^{(1)}) \quad (2.26)$$

onde $E_j^{(1)} = j\delta E$ e usamos definição (2.15). Portanto

$$S(E, V, N) = k_B \ln \sum_{j=0}^{E/\delta E} \Omega_1(E_j^{(1)}) \Omega_2(E - E_j^{(1)}) \quad (2.27)$$

Agora consideremos o limite $N_{1,2} \rightarrow \infty$. Supomos que \bar{E}_1 é a energia do subsistema 1 que maximiza:

$$\max_j \left\{ \Omega_1(E_j^{(1)}) \Omega_2(E - E_j^{(1)}) \right\} = \Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(E - \bar{E}_1) \quad (2.28)$$

Logo

$$\Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(E - \bar{E}_1) \leq \Omega(E) \leq \left(\frac{E}{\delta E} + 1 \right) \Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(E - \bar{E}_1) \quad (2.29)$$

e portanto

$$\begin{aligned} k_B \ln \left(\Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(E - \bar{E}_1) \right) &\leq S(E, V, N) \leq \\ &\leq k_B \ln \left(\Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(E - \bar{E}_1) \right) + k_B \ln \left(\frac{E}{\delta E} + 1 \right) \end{aligned} \quad (2.30)$$

No limite termodinâmico (2.24) temos

$$V \sim N, \quad E \sim N \quad (2.31)$$

$$\Omega \sim V^N \sim N^N, \quad \ln \Omega \sim N \ln N \quad (2.32)$$

$$\ln \left(\frac{E}{\delta E} + 1 \right) \sim \ln E \sim \ln N \quad (2.33)$$

(estas relações ilustram-se pela fórmula (2.59) em baixo). Portanto (veja Ex. (5), p. 13)

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \left[\Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(E - \bar{E}_1) \right] + \mathcal{O}(\ln N) \\ &= k_B \ln \left[\Omega_1(\bar{E}_1) \right] + k_B \ln \left[\Omega_2(\bar{E}_2) \right] + \mathcal{O}(\ln N). \end{aligned} \quad (2.34)$$

2.2.2 Temperatura e a lei zero de Termodinâmica

Designamos $\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$. Uma vez que \bar{E}_1 maximiza o número de micro-estados $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$ temos

$$d[\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)]_{\substack{E_1=\bar{E}_1 \\ E_2=\bar{E}_2}} = 0 \quad (2.35)$$

$$dE_1 + dE_2 = 0 \quad (2.36)$$

Logo concluímos que

$$\left. \frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Omega_1(E_1) \right|_{E_1=\bar{E}_1} = \left. \frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Omega_2(E_2) \right|_{E_2=\bar{E}_2} \quad (2.37)$$

ou

$$\left. \frac{\partial}{\partial E_1} S_1(E_1) \right|_{E_1=\bar{E}_1} = \left. \frac{\partial}{\partial E_2} S_2(E_2) \right|_{E_2=\bar{E}_2} \quad (2.38)$$

Definimos a *temperatura absoluta*

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S(E)}{\partial E} \right)_{N,V} \quad (2.39)$$

Vamos usar também

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right)_{N,V} \quad (2.40)$$

Com a definição (2.39) a igualdade (2.38) pode ser reescrita como

$$T_1 = T_2 \quad (2.41)$$

Portanto, a temperatura dum sistema isolado é o parâmetro que caracteriza o estado equilíbrio deste sistema. Se dois sistemas estão em equilíbrio entre si eles têm temperaturas iguais. Assim demonstramos a lei zero de Termodinâmica.

2.2.3 A segunda lei de termodinâmica

Vamos provar que qualquer alteração de estado de equilíbrio do sistema só pode acontecer se a entropia final é maior ou igual do que a entropia inicial.

Para um sistema isolado E e N são constantes e só V pode variar-se. Mas sem pressão exterior V só pode crescer (ou manter-se constante). Portanto devemos demonstrar que a entropia é uma função não decrescente do V .

Usamos a definição

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Sigma(E, V, N) \quad (2.42)$$

Mas pela definição se $V_2 \geq V_1$, então $\Sigma(E, V_2, N) \geq \Sigma(E, V_1, N)$ e portanto $S(E, V_2, N) \geq S(E, V_1, N)$.

Agora consideremos dois sistemas com $T_1 < T_2$ em contacto. Para volumes e números de partículas fixos obtemos a partir da definição da temperatura

$$\frac{1}{T_1} = \frac{dS_1}{dE_1} > \frac{1}{T_2} = \frac{dS_2}{dE_2} = -\frac{dS_2}{dE_1} \quad (2.43)$$

Logo para a entropia de todo sistema $S = S_1 + S_2$ obtemos

$$\frac{dS}{dE_1} > 0 \quad (2.44)$$

Uma vez que S não pode diminuir num processo termodinâmico: $dS > 0$, concluímos que neste processo $dE_1 > 0$, i.e., o copo mais frio recebe a energia, o que representa a segunda lei de termodinâmica.

2.2.4 A primeira lei de termodinâmica

Consideremos a entropia como função da energia E (mantendo N constante, sem indicar explicitamente como um argumento): $S = S(E, V)$. Temos

$$dS(E, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV \quad (2.45)$$

Definimos *pressão* como

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} \quad (2.46)$$

e usando (2.39) podemos reescrever (2.45) como

$$dS = \frac{1}{T} (dE + PdV) \quad (2.47)$$

ou

$$dE = TdS - PdV \quad (2.48)$$

2.2.5 Termodinâmica a partir do formalismo microcanónico

1. Considere um sistema isolado e determine o Hamiltoniano;
2. Considerando $E < H(p, q) < E + \delta E$ (ou $H(p, q) < E$) calcule $\Omega(E)$, $\omega(E)$ ou $\Sigma(E)$, a partir das definições (2.12), (2.16), ou (2.14);
3. Calcule a entropia $S(E, V)$ usando a fórmula respetiva de (2.19);
4. Resolva $S = S(E, V)$ em relação a energia $U(S, V) := E(S, V)$;
5. Calcule o resto de características termodinâmicas. Por exemplo, considerando $U = U(S, V)$ podemos expressar a temperatura e a pressão através da energia interna diretamente

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} \quad (2.49)$$

2.2.6 Teoria do gás ideal

Consideremos um gás de N partículas livres, que não interatuam entre si. O Hamiltoniano é

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 \quad (2.50)$$

Temos (agora $\mathbf{q}_j = \mathbf{r}_j$)

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H < E} d^3 \mathbf{p}_1 d^3 \mathbf{p}_2 \cdots d^3 \mathbf{p}_N d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \cdots d^3 \mathbf{r}_N \quad (2.51)$$

Definimos

$$p = \sqrt{2mE} \quad (2.52)$$

Usando que

$$\int_V d^3 \mathbf{r}_j = V \quad (2.53)$$

obtemos

$$\Sigma(E) = \left(\frac{V}{h^3} \right)^N C_{3N}(p) \quad (2.54)$$

onde

$$C_{3N}(p) = \int_{\mathbf{p}_1^2 + \dots + \mathbf{p}_N^2 < p^2} d^3 \mathbf{p}_1 d^3 \mathbf{p}_2 \dots d^3 \mathbf{p}_N \quad (2.55)$$

é o volume duma esfera $3N$ -dimensional, que é conhecida¹

$$C_{3N}(p) = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} p^{3N} \quad (2.56)$$

Aqui $\Gamma(\cdot)$ é a *função gamma* definida como

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt \quad (\text{Re } z > 0) \quad (2.57)$$

Algumas propriedades desta função resumem-se na Sec. 5.2. Em particular, no limite termodinâmico usando (5.7) e depois (5.10) calculamos

$$\begin{aligned} \ln C_{3N}(p) &= 3N \ln p + \frac{3N}{2} \ln \pi - \ln \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) \\ &= \frac{3N}{2} \ln(2mE) + \frac{3N}{2} \ln \pi - \ln \left[\frac{3N}{2} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) \right] \\ &= \frac{3N}{2} \ln(2\pi mE) - \ln \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) + \mathcal{O}(\ln N) \\ &= \frac{3N}{2} \ln(2\pi mE) - \left(\frac{3N}{2} - \frac{1}{2}\right) \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} + \mathcal{O}(\ln N) \\ &= \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right) + \frac{3N}{2} + \mathcal{O}(\ln N) \end{aligned} \quad (2.58)$$

Agora usamos

$$S = k_B \ln \left[\left(\frac{V}{h^3} \right)^N C_{3N}(P) \right] \quad (2.59)$$

¹O cálculo deste valor pode ser encontrado por exemplo no livro [1].

e obtemos a entropia do gás ideal

$$S = k_B N \ln \left[V \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} N k_B \quad (2.60)$$

Usando o Algoritmo:

$$U(S, V) = \left(\frac{3h^2}{4\pi m} \right) \frac{N}{V^{2/3}} \exp \left(\frac{2}{3} \frac{S}{N k_B} - 1 \right); \quad (2.61)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} = \frac{2}{3} \frac{U}{N k_B}; \quad (2.62)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{3}{2} N k_B; \quad (2.63)$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} = \frac{2U}{3V} = \frac{k_B N T}{V} \quad (2.64)$$

Assim obtemos a relação (para um gás ideal)

$$U = \frac{3}{2} P V \quad (2.65)$$

bem como a equação de estado do gás ideal

$$P V = k_B N T \quad (2.66)$$

2.2.7 Paradoxo do Gibbs e contagem correta do Boltzmann

Reescrevemos a entropia dum gás ideal na forma

$$S = k_B N \ln \left(V u^{3/2} \right) + N s_0, \quad (2.67)$$

onde

$$u = \frac{3}{2} k_B T, \quad s_0 = \frac{3k_B}{2} \left(1 + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right) \quad (2.68)$$

(o significado de u como a energia média por uma partícula esclarecemos mais tarde depois de demonstrar o teorema de equipartição na Secção 2.8, veja (2.198)).

Consideremos dois recipientes com gases com N_1 , V_1 e N_2 e V_2 , mas com a mesma temperatura T e a mesma densidade, separados por uma parede. Entropias dos gases nos recipientes são

$$S_1 = k_B N_1 \ln \left(V_1 u^{3/2} \right) + N_1 s_0, \quad S_2 = k_B N_2 \ln \left(V_2 u^{3/2} \right) + N_2 s_0 \quad (2.69)$$

Vamos tirar a parede que separa os gases e deixamos os gases de se misturar. A temperatura não muda, enquanto a entropia é dada por (2.67) com $N = N_1 + N_2$ e $V = V_1 + V_2$.

Calculamos a variação de entropia

$$\Delta S = S - (S_1 + S_2) = k_B N_1 \ln \frac{V}{V_1} + k_B N_2 \ln \frac{V}{V_2} > 0 \quad (2.70)$$

Isto é o resultado esperado para dois gases diferentes, mas é contraditório para os gases nos volumes V_1 e V_2 iguais, porque significa que a entropia final depende do "histórico" do gás, e portanto não pode ser atribuída a um estado.

A resolução deste paradoxo foi encontrada (empiricamente) pelo Gibbs, e conste na redefinição da contagem de microestados:

$$\frac{d^N \mathbf{p} d^N \mathbf{q}}{h^{3N}} \rightarrow \frac{d^N \mathbf{p} d^N \mathbf{q}}{N! h^{3N}} \quad (2.71)$$

Esta modificação de contagem de estados (em caso de partículas indiscerníveis) refere-se como *contagem correta do Boltzmann*. Portanto, com contagem correta do Boltzmann devemos modificar as definições:

$$\Omega \rightarrow \frac{\Omega}{N!}, \quad \omega \rightarrow \frac{\omega}{N!}, \quad \Sigma \rightarrow \frac{\Sigma}{N!}, \quad (2.72)$$

Usando a fórmula de Stirling,

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (2.73)$$

obtemos a entropia do gás ideal na forma (ver Ex. 2, p. 49)

$$S = k_B N \ln \left(\frac{V}{N} u^{3/2} \right) + \frac{3}{2} k_B N \left(\frac{5}{3} + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right) \quad (2.74)$$

que é conhecida como equação de *Sackur-Tetrode*.

2.3 Formalismo canónico

2.3.1 Coletividade canónica

Consideremos um sistema isolado (descrito pelo formalismo microcanónico) que consiste de dois subsistemas de tamanhos essencialmente diferentes:

$$N_1 \ll N_2, \quad V_1 \ll V_2, \quad E_1 \ll E_2 \quad (2.75)$$

Analizamos o número de microestados do sistema definidos dentro do formalismo microcanónico, i.e., com energias

$$E < E_1 + E_2 < E + 2\delta E \quad (2.76)$$

A probabilidade de subsistema 1 se encontrar no volume de fase $dp^{(1)}dq^{(1)}$ independentemente do estado do subsistema 2 é proporcional a $dp^{(1)}dq^{(1)}\Gamma_2(E_2)$ onde $\Gamma_2(E_2)$ é o volume do espaço de fase do subsistema 2. Por isso

$$\rho(p^{(1)}, q^{(1)}) \propto \Gamma_2(E - E_1) \propto \Omega_2(E - E_1) \quad (2.77)$$

é a função de densidade do subsistema 1. Usando o desenvolvimento em série de Taylor (2.75) calculamos

$$\begin{aligned} k_B \ln \Omega_2(E - E_1) &= S_2(E - E_1) = S_2(E) - \left(\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2=E} E_1 + \dots \\ &\approx S_2(E) - \frac{E_1}{T} \end{aligned} \quad (2.78)$$

onde T é a temperatura do sistema. Portanto

$$\Omega_2(E - E_1) \approx e^{S_2(E)/k_B} e^{-E_1/(k_B T)} \quad (2.79)$$

O primeiro termo nesta fórmula, $e^{S_2(E)/k_B}$, não depende de características do subsistema 1, enquanto o no segundo termo podemos substituir E_1 por $H_1(p^{(1)}, q^{(1)})$. Agora, considerando a função densidade não normalizada podemos definir

$$\rho(p, q) = e^{-H(p, q)/(k_B T)} \quad (2.80)$$

onde nós deixamos escrever índice (1) considerando $(p^{(1)}, q^{(1)}) \rightarrow (p, q)$. A coletividade descrita pela função de densidade (2.80) chama-se a *coletividade canónica* dum sistema com o número de partículas fixo e em contacto com um *reservatório térmico* com a temperatura T .

2.3.2 Termodinâmica a partir do formalismo canônico

Definimos a *função de partição*

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta H(p, q)} dpdq \quad (2.81)$$

onde o integral se calcula sobre todo espaço de fase do sistema.

A energia interna

$$U = \langle H \rangle = \frac{\int dpdq H(p, q) e^{-\beta H(p, q)}}{\int dpdq e^{-\beta H(p, q)}} \quad (2.82)$$

calcula-se diretamente a partir da função de partição:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N \quad (2.83)$$

A energia livre de Helmholtz foi definida (no formalismo microcanônico) como

$$F = U - TS = \langle H \rangle - TS = \langle H \rangle + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (2.84)$$

onde usamos que

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (2.85)$$

Portanto

$$\langle H \rangle = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (2.86)$$

Agora vamos definir a energia livre de Helmholtz no formalismo canônico através da relação

$$Z_N(V, T) = e^{-\beta F(V, T)} \quad (2.87)$$

Podemos verificar que F é uma grandeza extensiva: se um sistema consiste de dois subsistemas, no limite termodinâmico temos

$$Z_N = Z_{N_1} Z_{N_2}, \quad N = N_1 + N_2 \quad (2.88)$$

e portanto

$$F(V, T) = F_1(V_1, T) + F_2(V_2, T), \quad V = V_1 + V_2 \quad (2.89)$$

Provamos, que a definição (2.87) é consistente com a definição $F = U - TS$ que vem de (1.6) no âmbito do formalismo microcanónico. Para isso usamos que de (2.87) e (2.81) vem

$$\int e^{\beta[F(V, T) - H(p, q)]} \frac{dpdq}{N!h^{3N}} = 1 \quad (2.90)$$

Calculamos a derivada desta equação com relação a β :

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{\beta[F(V, T) - H(p, q)]} \frac{dpdq}{N!h^{3N}} \\ &= \int e^{\beta[F - H(p, q)]} \left[F - H(p, q) + \beta \left(\frac{\partial F}{\partial \beta} \right)_V \right] \frac{dpdq}{N!h^{3N}} \end{aligned} \quad (2.91)$$

Tendo em conta a relação

$$\beta \frac{\partial}{\partial \beta} = -T \frac{\partial}{\partial T} \quad (2.92)$$

a partir de (2.91) concluímos que

$$U = \langle H \rangle = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (2.93)$$

o que coincide com (2.86).

Algoritmo (formalismo canónico)

1. Considere um sistema fechado e determine o Hamiltoniano $H(p, q)$;
2. Calcule a função de partição $Z_N(V, T)$ calculando integrais pelo todo espaço de fase acessível ao sistema;
3. Calcule a energia livre de Helmholtz $F(V, T)$ usando (2.87);
4. Calcule o resto de características termodinâmicas. Por exemplo,

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}, \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (2.94)$$

$$G = F + PV \quad (2.95)$$

$$U = \langle H \rangle = F + TS. \quad (2.96)$$

2.4 Densidade de estados

Consideremos um sistema de N partículas. A partir de definição (2.12)

$$\begin{aligned}
 \omega(E) &= \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} \frac{dpdq}{h^{3N} N!} \\
 &= \frac{\partial}{\partial E} \int_{\text{todo espaço de fase}} \frac{dpdq}{h^{3N} N!} \int_0^E dE' \delta(H(p, q) - E') \\
 &= \frac{\partial}{\partial E} \int_0^E dE' \int_{\text{todo espaço de fase}} \frac{dpdq}{h^{3N} N!} \delta(H(p, q) - E') \\
 &= \int_{\text{todo espaço de fase}} \frac{dpdq}{h^{3N} N!} \delta(H(p, q) - E) \tag{2.97}
 \end{aligned}$$

Por outro lado, podemos reescrever a função de partição (2.81) diretamente através da densidade de estados:

$$\begin{aligned}
 Z_N(V, T) &= \int_{\text{todo espaço de fase}} e^{-\beta H(p, q; N)} \frac{dpdq}{N! h^{3N}} \\
 &= \int_0^E dE' e^{-\beta E'} \int_{\text{todo espaço de fase}} \frac{dpdq}{N! h^{3N}} \delta(H(p, q; N) - E) \\
 &= \int_0^E dE e^{-\beta E} \omega(E) \tag{2.98}
 \end{aligned}$$

Aqui especificamos que o Hamiltoniano é de um sistema de N partículas. Resumindo

$$Z_N(V, T) = \int_0^E dE' e^{-\beta E'} \omega(E') \tag{2.99}$$

Consideremos o caso de partículas que não interatuam entre si, i.e.

$$H(p, q, N) = H_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1) + H_1(\mathbf{p}_2, \mathbf{r}_2) + \cdots + H_1(\mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) \tag{2.100}$$

Aqui o índice "1" em $H_1(\mathbf{p}_j, \mathbf{r}_j)$ ($j = 1, \dots, N$) significa que o Hamiltoniano é de uma partícula só, enquanto $\mathbf{p}_j = (p_{jx}, p_{jy}, p_{jz})$ e $\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ são

o momento linear e o vetor de posição da partícula j no espaço 3D. Neste caso podemos representar a função de partição na forma

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta[H_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1) + \dots + H_1(\mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N)]} \frac{d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1}{h^3} \dots \frac{d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N}{h^3} \quad (2.101)$$

ou

$$\boxed{Z_N(V, T) = \frac{\mathfrak{z}^N}{N!}} \quad (2.102)$$

onde nós introduzimos a função de partição de uma partícula $\mathfrak{z} = Z_1(V, T)$:

$$\boxed{\mathfrak{z}(V, T) = \int e^{-\beta H_1(\mathbf{p}, \mathbf{r})} \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{r}}{h^3}} \quad (2.103)$$

onde a integração faz-se pelo todo espaço de fase admissível para uma partícula. $\mathfrak{z}(V, T)$ ainda pode ser escrita como

$$\mathfrak{z}(V, T) = \int_0^\varepsilon e^{-\beta \varepsilon'} \omega(\varepsilon') d\varepsilon' \quad (2.104)$$

onde

$$\boxed{\omega(\varepsilon) = \int \delta(H_1(\mathbf{p}, \mathbf{r}) - \varepsilon) \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{r}}{h^3}} \quad (2.105)$$

é a *densidade de estados de uma partícula*.

Como exemplo, consideremos um gás ideal no volume V . Para cada partícula deste gás:

$$\begin{aligned} H_1(\mathbf{p}, \mathbf{r}) &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \\ \omega(\varepsilon) &= \int \delta\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \varepsilon\right) \frac{p^2 dp d\Omega d\mathbf{r}}{h^3} \\ &\quad \left(\text{usamos } \int d\Omega = 4\pi \text{ e } \int_V d\mathbf{r} = V\right) \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty \delta\left(\frac{p^2}{2m} - \varepsilon\right) p^2 dp \\ &\quad (\text{mudança de variável } p = \sqrt{2m\nu}) \\ &= \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \delta(\nu - \varepsilon) \nu^{1/2} d\nu \\ &= \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \varepsilon^{1/2} \end{aligned}$$

2.5 Flutuações de energia

Para demonstrar a equivalência dos formalismos canônico e microcanônico consideremos flutuações de energia. Partimos da igualdade

$$\int [U - H(p, q)] e^{\beta[F - H(p, q)]} \frac{dpdq}{N!h^{3N}} = 0 \quad (2.106)$$

Calculamos a derivada com relação a β :

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \int (U - H) e^{\beta[F - H(p, q)]} \left(F - H - T \frac{\partial F}{\partial T} \right) \frac{dpdq}{N!h^{3N}} = 0 \quad (2.107)$$

Usando (2.93) podemos reescrever esta equação como

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \langle (U - H)^2 \rangle = 0 \quad (2.108)$$

Portanto

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.109)$$

Finalmente temos

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = k_B T^2 C_V \quad (2.110)$$

No limite termodinâmico

$$\langle H \rangle \propto N, \quad C_V \propto N \quad (2.111)$$

como se segue do teorema de equipartição e portanto

$$\sqrt{\frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{\langle H \rangle^2}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.112)$$

Neste sentido os formalismos canônico e microcanônico são equivalentes.

2.6 Formalismo grande canônico

2.6.1 Coletividade grande canônica

Designamos por $\rho(p, q, N)$ a função de densidade no espaço de fase dum sistema com N partículas. Consideremos dois subsistemas (1 e 2) dum

sistema fechado a temperatura T . Suponhamos que

$$V_1 \ll V_2 = V - V_1 \quad N_1 \ll N_2 = N - N_1$$

e designamos os momentos lineares e as coordenadas respetivamente $(p^{(1)}, q^{(1)})$ e $(p^{(2)}, q^{(2)})$. Importante: os dois subsistemas de ponto de vista microscópico são idênticos, o que permite escrever o Hamiltoniano na forma

$$H(p, q; N) = H(p^{(1)}, q^{(1)}; N_1) + H(p^{(2)}, q^{(2)}; N_2) \quad (2.113)$$

onde

$$(p, q) = (p^{(1)}, p^{(2)}, q^{(1)}, q^{(2)}) \quad (2.114)$$

determina o espaço de fase do sistema inteiro. Por exemplo, considerando um gás temos

$$H(p^{(1)}, q^{(1)}; N_1) = \sum_{j=1}^{N_1} \frac{(\mathbf{p}_j^{(1)})^2}{2m} + \sum_{j=1}^{N_1} U_1(\mathbf{r}_j^{(1)}) + \sum_{\substack{j,k=1 \\ j>k}}^{N_1} U_2(|\mathbf{r}_j^{(1)} - \mathbf{r}_k^{(1)}|)$$

$$H(p^{(2)}, q^{(2)}; N_2) = \sum_{j=1}^{N_2} \frac{(\mathbf{p}_j^{(2)})^2}{2m} + \sum_{j=1}^{N_2} U_1(\mathbf{r}_j^{(2)}) + \sum_{\substack{j,k=1 \\ j>k}}^{N_2} U_2(|\mathbf{r}_j^{(2)} - \mathbf{r}_k^{(2)}|)$$

onde nós só incluímos interações entre duas partículas, mas podemos generalizar incluindo interações de três, $U_3(|\mathbf{r}_j^{(1)} - \mathbf{r}_k^{(1)}|, |\mathbf{r}_j^{(1)} - \mathbf{r}_i^{(1)}|)$, ou mais partículas. Entretanto, nós desprezamos a energia de interações mecânicas entre os subsistemas que acontece através de fronteira entre elas (para incluir esta energia em considera devíamos acrescentar $U_2(|\mathbf{r}_j^{(1)} - \mathbf{r}_k^{(2)}|)$ no Hamiltoniano (2.113)).

Consideremos a função de partição de todo o sistema:

$$\begin{aligned}
Z_N(V, T) &= \int \frac{dpdq}{N!h^{3N}} e^{-\beta H(p,q)} \\
&= \int \frac{dp}{N!h^{3N}} \left(\int_{V_1} dq_1 + \int_{V_2} dq_1 \right) \cdots \left(\int_{V_1} dq_N + \int_{V_2} dq_N \right) e^{-\beta H(p,q)} \\
&= \frac{1}{N!h^{3N}} \left[\underbrace{\int dp_1 \int_{V_1} dq_1 \cdots \int dp_N \int_{V_1} dq_N}_{\frac{N!}{N!0!} = 1 \text{ termo}} \right. \\
&\quad \left. + \underbrace{\left(\int dp_1 \int_{V_1} dq_1 \cdots \int dp_{N-1} \int_{V_1} dq_{N-1} \right) \int dp_N \int_{V_2} dq_N}_{\frac{N!}{(N-1)!0!} = N \text{ termos}} \right. \\
&\quad \left. \cdots + \underbrace{\int dp_1 \int_{V_2} dq_1 \cdots \int dp_N \int_{V_2} dq_N}_{\frac{N!}{0!N!} = 1 \text{ termo}} \right] e^{-\beta H(p,q)} \\
&= \frac{1}{N!h^{3N}} \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1!N_2!} \int d\Gamma^{(1)} \int d\Gamma^{(2)} e^{-\beta[H(p^{(1)}, q^{(1)}; N_1) + H(p^{(2)}, q^{(2)}; N_2)]} \\
&= \sum_{N_1=0}^N \iint_{V_1} d\Gamma^{(1)} \frac{e^{-\beta H(p^{(1)}, q^{(1)}; N_1)}}{N_1!h^{3N_1}} \iint_{V_2} \frac{d\Gamma^{(2)}}{N_2!h^{3N_2}} e^{-\beta H(p^{(2)}, q^{(2)}; N_2)}
\end{aligned} \tag{2.115}$$

Recorda-se que

$$d\Gamma^{(1)} = dp^{(1)}dq^{(1)}, \quad d\Gamma^{(2)} = dp^{(2)}dq^{(2)} \tag{2.116}$$

A probabilidade relativa de que há N_1 partículas no volume V_1 com coordenadas no espaço de fase entre $(p^{(1)}, q^{(1)})$ e $(p^{(1)} + dp^{(1)}, q^{(1)} + dq^{(1)})$ é proporcional ao integrand de $\iint_{V_1} d\Gamma^{(1)} \sum_{N_1}$ na equação (2.115). Definimos a densidade de probabilidade

$$\begin{aligned}
\rho(p^{(1)}, q^{(1)}, N_1) &= \frac{1}{Z_N(V, T)} \frac{e^{-\beta H(p^{(1)}, q^{(1)}; N_1)}}{N_1!h^{3N_1}} \iint_{V_2} \frac{d\Gamma^{(2)}}{N_2!h^{3N_2}} e^{-\beta H(p^{(2)}, q^{(2)}; N_2)} \\
&= \frac{Z_{N_2}(V_2, T) e^{-\beta H(p^{(1)}, q^{(1)}; N_1)}}{Z_N(V, T) N_1!h^{3N_1}}
\end{aligned} \tag{2.117}$$

Verificamos que $\rho(p^{(1)}, q^{(1)}, N_1)$ satisfaz a condição de normalização

$$\sum_{N_1=0}^N \int dp^{(1)} \int_{V_1} dq^{(1)} \rho(p^{(1)}, q^{(1)}, N_1) = 1 \quad (2.118)$$

Usando (2.87) obtemos

$$\frac{Z_{N_2}(V_2, T)}{Z_N(V, T)} = e^{-\beta[F(V-V_1, T, N-N_1) - F(V, T, N)]} \quad (2.119)$$

Para $N_1 \ll N$ e $V_1 \ll V$ desenvolvemos em série de Taylor

$$\begin{aligned} F(V - V_1, T, N - N_1) - F(V, T, N) &= F(V, T, N) \\ &+ \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} (-V_1) + \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} (-N_1) + \dots \\ &- F(V, T, N) \\ &\approx V_1 P - \mu N_1 \end{aligned} \quad (2.120)$$

onde P a pressão dada por (2.94) e nós introduzimos a grandeza

$$\mu = \left(\frac{\partial F(N, V, T)}{\partial N} \right)_{V, T} \quad (2.121)$$

que se chama-se o *potencial químico*. Também usa-se *atividade*²:

$$f = e^{\beta\mu} \quad (2.122)$$

Finalmente obtemos a densidade de probabilidade da *coletividade grande canónica*

$$\rho(p, q, N) = \frac{f^N}{N! h^{3N}} e^{-\beta PV - \beta H(p, q; N)} \quad (2.123)$$

onde omitimos o índice "1". Agora o banho térmico determina T , P , e o potencial químico μ .

² *Fugacity* em Inglês

2.6.2 Termodinâmica a partir do formalismo grande canônico

Definimos a *função de partição grande canônica* (também grande função de partição)

$$\mathcal{Z}(f, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} f^N Z_N(V, T) \quad (2.124)$$

A partir de normalização (2.118)

$$1 = \sum_{N=0}^{\infty} \int dp \int dq \frac{f^N}{N! h^{3N}} e^{-\beta PV - \beta H(p, q; N)} \quad (2.125)$$

obtemos

$$e^{\beta PV} = \sum_{N=0}^{\infty} f^N Z_N(V, T) = \mathcal{Z}(f, V, T) \quad (2.126)$$

Logo

$$PV = k_B T \ln \mathcal{Z}(f, V, T) \quad (2.127)$$

o que pode ser visto como uma equação que permite calcular a pressão através da função de partição grande canônica.

Por outro lado para o número de partículas médio obtemos

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N f^N Z_N(V, T)}{\sum_{N=0}^{\infty} f^N Z_N(V, T)} \quad (2.128)$$

ou considerando $\langle N \rangle$ como uma variável termodinâmica (i.e. usando $\langle N \rangle \rightarrow N$) temos

$$N = f \frac{\partial}{\partial f} \ln \mathcal{Z}(f, V, T) \quad (2.129)$$

As equações (2.127) e (2.129) podem ser vistos como as equações de estado dum sistema termodinâmico. Se excluir a atividade f destas equações, obtemos uma relação entre as variáveis termodinâmicas P , V e N .

Agora para a energia interna podemos obter a fórmula (compare com (2.83))

$$U(f, V, T) = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}(f, V, T) \right)_{f, V} \quad (2.130)$$

Para isso usando (2.123) e (2.127) calculamos:

$$\begin{aligned}
U = \langle H \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} f^N \int \frac{dpdq}{N!h^{3N}} H(p, q, N) e^{-\beta H(p, q, N)} \\
&= -\frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} f^N \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \int \frac{dpdq}{N!h^{3N}} e^{-\beta H(p, q, N)} \right)_V \\
&= -\frac{1}{\mathcal{Z}} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{N=0}^{\infty} f^N \int \frac{dpdq}{N!h^{3N}} e^{-\beta H(p, q, N)} \right)_{f, V} \\
&= -\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} \right)_{f, V} \tag{2.131}
\end{aligned}$$

Logo, a capacidade calorífica calcula-se como

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} \tag{2.132}$$

Tendo em conta que também (veja (1.61))

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \tag{2.133}$$

obtemos a entropia na forma dum integral

$$S = \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' \tag{2.134}$$

Finalmente podemos obter a energia livre de Helmholtz como $F = U - TS$.

Algoritmo (formalismo grande canónico)

1. Considere um sistema descrito pelo Hamiltoniano $H(p, q)$;
2. Calcule a função de partição grande canónica $\mathcal{Z}(f, V, T)$;
3. Escreva e resolva as equações de estado (2.127) e (2.129).
4. A energia livre de Helmholtz calcula-se usando o caminho descrito (ou usando a aproximação (2.165) que deduzimos em baixo)

2.6.3 Potencial químico

Recordamos a definição do potencial químico (2.121)

$$\mu = \left(\frac{\partial F(N, V, T)}{\partial N} \right)_{V, T} \quad (2.135)$$

e consideremos o diferencial da energia livre de Helmholtz:

$$dF = -PdV - SdT + \mu dN \quad (2.136)$$

Uma vez que as transformações de Legendre não envolvem o número de partículas N , temos

$$dU = -PdV + TdS + \mu dN \quad (2.137)$$

$$dG = VdP - SdT + \mu dN \quad (2.138)$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN \quad (2.139)$$

e

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P, T} = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V, S} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, P} \quad (2.140)$$

Esta fórmula representa um caso particular da regra de pequenas variações:

$$(\delta F)_{V, T, N} = (\delta G)_{P, T, N} = (\delta U)_{V, S, N} = (\delta H)_{S, P, N} \quad (2.141)$$

O facto de que $G(N, P, T)$ é uma grandeza extensiva implica a forma $G = Ng(P, T)$ onde g é uma função de P e de T , e portanto

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P, T} = g(P, T) \quad (2.142)$$

ou

$$G = N\mu(P, T). \quad (2.143)$$

Portanto o potencial químico pode ser interpretado como a energia livre de Gibbs por uma molécula.

O potencial químico dum gás ideal

Como exemplo calculamos o potencial químico dum gás ideal.

$$\begin{aligned}
 Z_N &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int dpdq \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) \\
 &= \frac{1}{N!h^{3N}} \left(\int d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{r}_1 e^{-\beta\mathbf{p}_1^2/(2m)} \right) \dots \left(\int d^3\mathbf{p}_N d^3\mathbf{r}_N e^{-\beta\mathbf{p}_N^2/(2m)} \right) \\
 &= \frac{1}{N!h^{3N}} \left(\int d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{r} e^{-\beta\mathbf{p}^2/(2m)} \right)^N = \frac{(4\pi)^N V^N}{N!h^{3N}} \left(\int_0^\infty e^{-\beta p^2/(2m)} p^2 dp \right)^N \\
 &= \frac{(4\pi)^N V^N}{N!h^{3N}} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{3N/2} \left(\int_0^\infty e^{-p^2} p^2 dp \right)^N \\
 &= \frac{V^N}{N!} \frac{(4\pi)^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} (2mk_B T)^{3N/2} \left(\frac{\pi^{1/2}}{4} \right)^N \\
 &= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N
 \end{aligned}$$

onde nós introduzimos o *comprimento de onda térmico*

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \quad (2.144)$$

Usando aproximação de Stirling calculamos a energia livre de Helmholtz:

$$\begin{aligned}
 F &= -k_B T \ln Z_N = -k_B T \left[\ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N - \ln(N!) \right] \\
 &= -k_B T \left[N \ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) - N \ln N + N \right] \\
 &= -k_B T N \left[\ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) + 1 \right] \quad (2.145)
 \end{aligned}$$

Logo

$$\begin{aligned}
 \mu &= \frac{\partial F}{\partial N} = -k_B T \left[-\ln \left(\frac{\lambda^3}{v} \right) - 1 \right] - k_B T \\
 &= k_B T \ln \left(\frac{\lambda^3}{v} \right) = k_B T \ln (\lambda^3 n) \quad (2.146)
 \end{aligned}$$

onde $n = 1/v = N/V$ é a densidade do gás.

2.6.4 Flutuações de número de partículas

Vamos calcular a flutuação quadrática média de número de partículas.

$$\begin{aligned}
 \langle N^2 \rangle &= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N^2 f^N Z_N(V, T)}{\sum_{N=0}^{\infty} f^N Z_N(V, T)} = \frac{f \frac{\partial}{\partial f} \sum N f^N Z_N}{\sum f^N Z_N} \\
 &= f \frac{\partial}{\partial f} \frac{\sum N f^N Z_N}{\sum f^N Z_N} + \frac{f \frac{\partial}{\partial f} \sum f^N Z_N}{\left(\sum f^N Z_N\right)} \frac{\sum N f^N Z_N}{\left(\sum f^N Z_N\right)} \\
 &= f \frac{\partial}{\partial f} f \frac{\partial}{\partial f} \ln \mathcal{Z}(f, V, T) + \langle N \rangle^2 \tag{2.147}
 \end{aligned}$$

Portanto

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = f \frac{\partial}{\partial f} f \frac{\partial}{\partial f} \ln \mathcal{Z}(f, V, T) \tag{2.148}$$

Uma vez que

$$\mu = \frac{1}{\beta} \ln f \tag{2.149}$$

calculamos (a temperatura constante)

$$f \frac{\partial}{\partial f} = f \frac{\partial \mu}{\partial f} \frac{\partial}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \tag{2.150}$$

Usando fórmulas (2.148) e (2.127) obtemos

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B^2 T^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \mathcal{Z} \right)_{V, T} \tag{2.151}$$

$$= k_B T V \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} \right)_{V, T} \tag{2.152}$$

Para perceber o significado físico desta expressão, tomamos em conta que o volume $V = vN$ é uma grandeza extensiva e por isso podemos definir a função $\varphi(v, T)$ tal que

$$F(N, V, T) = N\varphi(v, T) \tag{2.153}$$

Portanto, temos para pressão

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial \varphi(v, T)}{\partial v} \right)_T = - \frac{\partial \varphi(v)}{\partial v} \quad (2.154)$$

Vamos omitir o argumento T admitindo que nas contas a seguir a temperatura é fixa. Além disso, uma vez que $\varphi(v, T)$ é uma função de só duas variáveis, omitimos também o sub-índice T . Para o potencial químico obtemos

$$\mu = \left(\frac{\partial F(N, V, T)}{\partial N} \right)_{V,T} = \varphi(v) - v \frac{\partial \varphi(v)}{\partial v} \quad (2.155)$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial v} = -v \frac{\partial^2 \varphi(v)}{\partial v^2} = v \frac{\partial P}{\partial v} \quad (2.156)$$

Também, usando as propriedades de Jacobianos (1.56) calculamos

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_T = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial v} \right)_T} = \frac{1}{v} \quad (2.157)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} \right)_T = -\frac{1}{v^2} \frac{\partial v}{\partial \mu} = -\frac{1}{v^3} \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T} \quad (2.158)$$

(na última igualdade usamos (2.156)). A *compressibilidade isotérmica* define-se como

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (2.159)$$

e portanto pode ser reescrita como

$$K_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (2.160)$$

onde nós usamos que devido a (2.154) o P e portanto K_T são funções de v e T .

Com esta definição temos

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \frac{V}{v^2} K_T = k_B T \langle N \rangle \frac{K_T}{v} \quad (2.161)$$

e portanto

$$\sqrt{\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2}} \propto \sqrt{\frac{K_T}{\langle N \rangle}} \quad (2.162)$$

A probabilidade de sistema ter N partículas é proporcional a

$$f^N Z_N(V, T) = e^{\beta[\mu N - F(N, V, T)]} \quad (2.163)$$

Uma vez que as flutuações relativas de número de partículas tendem para zero quando $\langle N \rangle \rightarrow \infty$, a expressão (2.163) como função do N tem um máximo agudo no ponto onde $N = \langle N \rangle$ e por isso

$$\mathcal{Z} \approx f^{\langle N \rangle} Z_{\langle N \rangle}(V, T) = f^{\langle N \rangle} e^{-\beta F(\langle N \rangle, V, T)} \quad (2.164)$$

Finalmente, renomeando a variável termodinâmica $\langle N \rangle$ por N , obtemos a expressão da energia livre de Helmholtz diretamente através da função de partição grande canónica:

$$F(N, V, T) \approx k_B T N \ln f - k_B T \ln \mathcal{Z}(f, V, T). \quad (2.165)$$

2.7 Distribuições

A probabilidade de encontrar um gás no volume de espaço de fase $dpdq$ pode ser escrita como:

$$dw = A e^{-\beta H(p, q)} dpdq \quad (2.166)$$

onde A é a constante de normalização:

$$\int_{\substack{\text{todo espaço} \\ \text{de fase}}} dw = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \left(\int_{\substack{\text{todo espaço} \\ \text{de fase}}} e^{-\beta H(p, q)} dpdq \right)^{-1} \quad (2.167)$$

Considerando

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.168)$$

podemos descrever (2.166) na forma dum produto

$$dw = dw_p dw_q \quad (2.169)$$

onde

$$dw_p = A_p \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N, \quad \int dw_p = 1 \quad (2.170)$$

descreve a probabilidade de encontrar o sistema com momentos lineares entre p e $p + dp$ independentemente das coordenadas, e

$$dw_q = A_q \exp(-\beta U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N, \quad \int dw_q = 1 \quad (2.171)$$

descreve a probabilidade de encontrar o sistema com coordenadas entre q e $q + dq$ independentemente dos momentos lineares.

2.7.1 Distribuição de Maxwell

A formula (2.170) admite a fatorização

$$dw_p = dw_{\mathbf{p}_1} dw_{\mathbf{p}_2} \dots dw_{\mathbf{p}_N} \quad (2.172)$$

onde

$$dw_{\mathbf{p}} = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m k_B T}\right) dp_x dp_y dp_z \quad (2.173)$$

Esta probabilidade reescrita em termos de velocidades $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ chama-se a *distribuição de Maxwell*:

$$dw_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z \quad (2.174)$$

Para outras formas da distribuição de Maxwell veja Ex. 19, p. 54.

2.7.2 Distribuição de Boltzmann

Distribuição de partículas no espaço, independentemente das velocidades delas, dw_q também admite factorização, se nós desprezamos interações entre partículas e representamos

$$U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = U(\mathbf{r}_1) + U(\mathbf{r}_2) + \dots + U(\mathbf{r}_N) \quad (2.175)$$

onde $U(\mathbf{r}_j)$ é a energia potencial da partícula j . Agora temos

$$dw_q = dw_{\mathbf{r}_1} \cdots dw_{\mathbf{r}_N} \quad (2.176)$$

onde

$$dw_{\mathbf{r}} = A_{\mathbf{r}} e^{-U(\mathbf{r})/(k_B T)} dV \quad dV = dx dy dz \quad (2.177)$$

é a probabilidade de encontrar uma partícula no volume dV com localização \mathbf{r} . Para um gás com N moléculas idênticas no volume dV encontram-se

$$dN_{\mathbf{r}} = n_0 e^{-U(\mathbf{r})/(k_B T)} dV \quad (2.178)$$

moléculas, onde n_0 é a densidade de moléculas no ponto em que $U(\mathbf{r}) = 0$. Portanto a distribuição de moléculas no espaço caracteriza-se pela densidade

$$n(\mathbf{r}) = n_0 e^{-U(\mathbf{r})/(k_B T)} \quad (2.179)$$

Isto é a *fórmula de Boltzmann*.

Como exemplo, consideremos o ar, que vamos considerar como um gás ideal no campo gravítico. A energia potencial se uma molécula com a massa m no campo gravítico é

$$U(\mathbf{r}) = mgz \quad (2.180)$$

onde z é a altura acima da superfície da Terra. A partir de (2.179) obtemos a

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/(k_B T)} \quad (2.181)$$

onde n_0 é a densidade do ar na superfície da Terra (i.e., no nível $z = 0$).

2.8 Teorema de equipartição generalizado

2.8.1 Consideração geral

Recordamos que as coordenadas generalizadas e os momentos generalizados num Hamiltoniano são consideradas como variáveis independentes. Portanto

$$\frac{\partial q_i}{\partial q_j} = \delta_{ij}, \quad \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \dot{q}_j} = \delta_{ij}, \quad \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_j} = \frac{\partial q_i}{\partial \dot{q}_j} = 0 \quad (2.182)$$

onde δ_{ij} é o símbolo de Kronecker.

Vamos usar ξ_i para p_i e q_i :

$$\{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, \xi_{n+1}, \dots, \xi_{2n}\} = \{q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n\} \quad (2.183)$$

i.e., $\xi_j = q_j$ para $j = 1..n$ e $\xi_j = p_{j-n}$ para $j = n+1..2n$, onde n é o número de graus de liberdade e

$$d\Gamma = d\xi_1 d\xi_2 \cdots d\xi_{i-1} d\xi_i d\xi_{i+1} \cdots d\xi_{2n}.$$

Calculamos

$$\begin{aligned} \left\langle \xi_j \frac{\partial H}{\partial \xi_i} \right\rangle &= \frac{1}{\Gamma(E)} \int_{E < H < E + \delta E} \xi_j \frac{\partial H}{\partial \xi_i} dpdq \\ &= \frac{\delta E}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} \xi_j \frac{\partial H}{\partial \xi_i} dpdq \end{aligned} \quad (2.184)$$

Cálculo detalhado do integral

$$I_{ij} = \int_{H < E} \xi_j \frac{\partial H}{\partial \xi_i} d\Gamma = \int_{H < E} \xi_j \frac{\partial(H - E)}{\partial \xi_i} d\Gamma \quad (2.185)$$

Uma vez que

$$H = H(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_{2n})$$

podemos escrever

$$I_{ij} = \int \cdots \int d\xi_1 d\xi_2 \cdots d\xi_{i-1} d\xi_{i+1} \cdots d\xi_{2n} \int_{\xi_i \in X_i} d\xi_i \xi_j \frac{\partial(H - E)}{\partial \xi_i} \quad (2.186)$$

onde X_i é o domínio definido pela condição seguinte: para $(\xi_1, \dots, \xi_{i-1}, \xi_{i+1}, \dots, \xi_{2n})$ dados, $\xi_i \in X_i$ se $H < E$, ou por outras palavras as fronteiras do domínio X_i ,

que designamos por ∂X_i determinam-se pela solução da equação $H - E = 0$ i.e.

$$\xi_i \in \partial X_i \quad \text{se} \quad H(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_{2n}) - E = 0 \quad (2.187)$$

em relação ao ξ_i . Logo podemos calcular o último integral em (2.186) por partes:

$$\begin{aligned} \int_{\xi_i \in X_i} \xi_j \frac{\partial(H - E)}{\partial \xi_i} d\xi_i &= \xi_j [H(\xi_1, \dots, \xi_N) - E]_{\xi_i \in \partial X_i} \\ &\quad - \int_{\xi \in X_i} (H - E) \frac{\partial \xi_j}{\partial \xi_i} d\xi_i \end{aligned} \quad (2.188)$$

O primeiro termo do lado direito desta fórmula dá zero devido (2.187), e tendo em conta que $\frac{\partial \xi_j}{\partial \xi_i} = \delta_{ij}$, obtemos que

$$\begin{aligned} I_{ij} &= -\delta_{ij} \int \cdots \int d\xi_1 d\xi_2 \cdots d\xi_{i-1} d\xi_{i+1} \cdots d\xi_N \int_{\xi \in X_i} (H - E) d\xi_i \\ &= -\delta_{ij} \int_{H < E} (H - E) d\Gamma \end{aligned} \quad (2.189)$$

Agora usamos que

$$\frac{\delta E}{\Gamma(E)/h^n} = \frac{\delta E}{\Omega(E)} = \frac{1}{\omega(E)} = \frac{1}{\partial \Sigma(E)/\partial E} \quad (2.190)$$

(veja definições (2.12), (2.17), and (2.16)) e calculamos

$$\begin{aligned} \left\langle \xi_j \frac{\partial H}{\partial \xi_i} \right\rangle &= \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} \frac{dpdq}{h^n} (E - H) = \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \int_{H < E} \frac{dpdq}{h^n} \\ &= \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \Sigma(E) = \delta_{ij} \frac{\Sigma(E)}{\partial \Sigma(E)/\partial E} = \delta_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial E} \log \Sigma(E) \right]^{-1} \\ &= \delta_{ij} \frac{k_B}{\partial S/\partial E} \end{aligned} \quad (2.191)$$

Finalmente obtemos o *teorema de equipartição generalizado*

$$\boxed{\left\langle \xi_j \frac{\partial H}{\partial \xi_i} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T} \quad (2.192)$$

Em particular:

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = k_B T \quad (2.193)$$

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = k_B T \quad (2.194)$$

Teorema do virial

Agora consideremos um gás de N partículas, i.e., $n = 3N$ e tomamos em conta que $\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i$:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \right\rangle = -3Nk_B T \quad (2.195)$$

Isto é o teorema do virial.

2.8.2 Dois exemplos. Um paradoxo da estatística clássica

Para um gás de N partículas livres temos $H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$ e portanto, usando as equações de Hamilton (1.38) calculamos

$$\sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_j} = \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \dot{\mathbf{r}}_j = \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{v}_j = \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \frac{\mathbf{p}_j}{m} = 2 \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} = 2H \quad (2.196)$$

Por outro lado

$$\left\langle \mathbf{p}_j \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_j} \right\rangle = \left\langle \frac{\mathbf{p}_j^2}{m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{m} \right\rangle = 3k_B T \quad (2.197)$$

Logo

$$\langle H \rangle = \frac{3N}{2} k_B T \quad (2.198)$$

Assim podemos associar a energia $\frac{1}{2}k_B T$ a cada grau de liberdade.

Como um outro exemplo consideremos uma cadeia de n osciladores lineares uni-dimensionais

$$H = \sum_{i=1}^n \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x_i^2 \right) = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} \quad (2.199)$$

Por analogia com (2.196) calculamos

$$\sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = 2E_{\text{cin}} \quad (2.200)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} = 2E_{\text{pot}} \quad (2.201)$$

$$\sum_{i=1}^n \left(p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} + x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right) = 2H \quad (2.202)$$

Logo calculamos

$$\langle E_{\text{cin}} \rangle = \langle E_{\text{pot}} \rangle = \frac{n}{2} k_B T \quad (2.203)$$

$$\langle H \rangle = n k_B T \quad (2.204)$$

Assim podemos generalizar que se um sistema tem ν parâmetros que podem ser excitados, como momentos lineares, coordenadas, ângulos de rotação, etc., que podemos chamar graus de liberdade termodinâmicos (no caso do exemplo anterior $\nu = 2n$) então

$$U = \frac{\nu}{2} k_B T \quad (2.205)$$

e portanto para a capacidade calorífica a volume constante obtemos

$$C_V = \frac{\nu}{2} k_B \quad (2.206)$$

Este resultado leva-nós a um paradoxo. Na mecânica clássica cada partícula é um ponto material. Se admitimos, que cada elemento constituinte dum sistema macroscópico é divisível em elementos menores, então para chegar a pontos materiais como elementos constituintes precisamos de aumentar o número de graus de liberdade termodinâmicos até infinito (pelas sucessivas divisões): $\nu \rightarrow \infty$. Assim devíamos concluir que a capacidade calorífica dum sistema macroscópico é infinita: $C_V \rightarrow \infty$. Este paradoxo resolve-se só na estatística quântica.

2.9 Exercícios

1. Demonstrar que no limite termodinâmico as definições

$$S = k_B \ln \Omega(E), \quad S = k_B \ln \omega(E), \quad e \quad S = k_B \ln \Sigma(E) \quad (2.207)$$

são equivalentes.

2. Obter a fórmula para a entropia dum gás ideal com contagem correta do Boltzmann:

$$S = Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} u^{3/2} \right) + \frac{3}{2} Nk_B \left(\frac{5}{3} + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right), \quad u = \frac{3}{2} kT. \quad (2.208)$$

Demonstrar que o paradoxo de Gibbs não existe neste caso.

3. [4] Um gás ideal é dividido entre dois compartimentos dum recipiente com N moléculas em cada compartimento a mesma temperatura T . Entretanto as pressões são diferentes: P_1 e P_2 . A separação entre os compartimentos retira-se permitindo a mistura dos gases inicialmente separados. Calcular a variação de entropia.

4. Considere um sistema composto por um número muito grande, N , de átomos localizados (discerníveis) e independentes, cada um dos quais possui apenas dois níveis (não degenerados) de energia: 0 e $\epsilon > 0$. Seja E/N , a energia média por átomo, no limite $N \rightarrow \infty$.

- (a) Qual é o valor máximo possível para E/N ?
- (b) No caso de equilíbrio termodinâmico, calcule a entropia por átomo, S/N , como função de, $\epsilon = E/N$. Simplifique a resposta usando a aproximação de Stirling.
- (c) Demonstre a relação

$$E = \frac{\epsilon N}{1 + e^{\beta\epsilon}} \quad (2.209)$$

- (d) Qual é o valor para E/N no limite $T \rightarrow \infty$ ($T > 0$)?

5. Considere uma cadeia de osciladores clássicos unidimensionais e discerníveis à temperatura T . Cada oscilador descreve-se pelo Hamiltoniano $H_1(p, x) = p^2/2m + V(x)$. Mostre que a função de partição do sistema destes osciladores é dada por (compare com (2.102))

$$\boxed{Z_N = \mathfrak{z}^N} \quad (2.210)$$

onde

$$\mathfrak{z} = \frac{1}{\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{V(x)}{k_B T}\right) dx \quad (2.211)$$

e o valor do comprimento de onda térmico λ deve ser calculado; compare este valor com (2.144).

6. [2] As moléculas numa centrífuga giram em torno do eixo com a velocidade angular constante ω . As moléculas estão em repouso em sistema de coordenadas giratória, mas estão afetos pela força centrífuga $m\omega^2 r$, onde r é a distância do eixo. Isto é equivalente a um potencial efetivo $U(r) = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2$. Dois gases rarefeitos de moléculas com massas m_1 e m_2 encontram-se nesta centrífuga. Obter a dependência de n_1/n_2 do r .

7. Considere a equação de Helmholtz,

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) + k^2 \phi(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.212)$$

cujas soluções representam ondas estacionárias ou ondas progressivas, consoante as condições de fronteira; considere ondas descritas pela equação anterior, numa caixa cúbica de aresta L .

- Determine as soluções da equação de Helmholtz, para condições de fronteira, $\phi(\mathbf{r}) \Big|_{\text{fronteira}} = 0$.
- Calcule o número de modos normais de ondas estacionárias, $f(k)dk$, para os quais $k \in [k, k + dk]$ (recorda-se que $k = |\mathbf{k}|$).
- Verifique que, $f(k)dk = d\Sigma(k)$, onde $\Sigma(k)$ é o número de modos com vetores de onda inferiores a k .
- Calcule o número de modos normais, com frequência angular, ω , compreendida entre ω e $\omega + d\omega$, $F(\omega)d\omega$. Considera-se que a lei de dispersão é $\omega = kc$.
- Determine as soluções da equação de Helmholtz, com condições de fronteira periódicas

$$\phi(x + L, y, z) = \phi(x, y + L, z) = \phi(x, y, z + L) = \phi(x, y, z).$$

- Mostre que, para ondas progressivas, a densidade de estados é a mesma que para ondas estacionárias.
- Calcule o número de modos normais, com \mathbf{k} entre \mathbf{k} e $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$, i.e., $g(\mathbf{k})d^3\mathbf{k}$.

8. Considere um gás ideal clássico não relativista (a energia dum átomo é dada por $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$) e ultra-relativista (a energia dum átomo é dada por $\epsilon = cp$), em uma ($d = 1$), duas ($d = 2$) e três ($d = 3$) dimensões.

- (a) Demonstre que a densidade de estados dum partícula é dada pela fórmula $\omega(\epsilon) = AV\epsilon^s$ com as constantes A e s que dependem do tipo do gás e da dimensão do espaço d . Calcule A e s na forma explícita.
- (b) Demonstre que a energia e a equação de estado dum gás deste tipo são dadas respetivamente por

$$U = (s + 1)NkT \quad \text{e} \quad PV = NkT. \quad (2.213)$$

9. [2] Neutrinos são partículas cuja lei de dispersão é dada por $\epsilon(p) = cp$ onde c é a velocidade de luz. Considere N neutrinos num volume V a temperatura T suficientemente alta para que o sistema possa ser tratado como um gás clássico.

- (a) Encontre a capacidade calorífica C_V do sistema
- (b) Encontre a pressão do sistema em termos da energia interna U e em termos de temperatura T .

10. *Teoria clássica de paramagnetismo:* Considere N átomos cada dos quais tem o momento magnético intrínseco $\boldsymbol{\mu}_j$ (j é o número de átomo) com $|\boldsymbol{\mu}_j| = \mu$.³ O Hamiltoniano na presença do campo magnético externo $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ é dado por

$$\mathcal{H}_H = \mathcal{H}_0(p, q) - \mu B \sum_{j=1}^N \cos \alpha_j \quad (2.214)$$

onde $\mathcal{H}_0(p, q)$ é o Hamiltoniano do sistema na ausência do campo magnético e α_j é o ângulo entre a indução magnética \mathbf{B} e o momento magnético $\boldsymbol{\mu}_j$. Mostre que

- (a) A magnetização induzida, que se defina pela fórmula

$$\mathbf{M} = (0, 0, M), \quad M = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_{T, V, N} \quad (2.215)$$

³Não confundir com o potencial químico

(veja a regra de pequenas variações (2.141)), é

$$M = N\mu L\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right), \quad L(\theta) = \coth \theta - \frac{1}{\theta} \quad (2.216)$$

$L(\theta)$ chama-se a função de Langevin e $\theta = \frac{\mu B}{k_B T}$.

- (b) Num meio magnético existe relação $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ onde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m é a permeabilidade magnética do vácuo (usa-se o sistema SI) e \mathbf{H} é o vetor do campo magnético. Se a magnetização é fraca, podemos usar aproximação do vácuo $\mathbf{B} \approx \mu_0 \mathbf{H}$. A susceptibilidade magnética determina-se como $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$. Demonstre que

$$\chi = \frac{\mu_0 \mu^2 N}{k_B T} \left(\frac{1}{\theta^2} - \frac{1}{\sinh^2 \theta} \right) \quad (2.217)$$

- (c) A temperaturas suficientemente altas $\chi = CT^{-1}$ (a lei do Curie) onde $C = N\mu_0 \mu^2 / (3k_B)$ (a constante do Curie).

11. Demonstre que para um oscilador anarmónico, caracterizado pela energia potencial

$$V(x) = \frac{1}{2}ax^2 + bx^3 + cx^4 \quad (2.218)$$

onde a, b e $c > 0$, na aproximação

$$bx^3 + cx^4 \ll ax^2 \quad (2.219)$$

- (a) se tem $\mathfrak{z} = Ak_B T + B(k_B T)^2$ onde constantes A e B devem ser expressas em termos de a, b e c . Explique a aproximação feita de ponto de vista físico. Discuta a possibilidade de aplicação deste resultado ao case de $c < 0$.
- (b) Mostre que a energia interna aproximadamente é dada por

$$U = N \left(kT - \frac{3c}{a^2} (k_B T)^2 \right) \quad (2.220)$$

e calcule a capacidade calorífica.

- (c) Determine as temperaturas para quais a aproximação (2.219) é válida. Justifique a resposta.

12. [4] Considere um gás ideal.

- (a) Prove a relação para os valores de calor específico $c_P - c_V = k_B$
 (b) Calcule o trabalho feito sobre o gás num processo isotérmico em que o volume muda de V_1 (no início do processo) para V_2 (no final do processo)

13. Mostre, usando a distribuição grande canónica que

$$k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \langle H \rangle - \mu \langle N \rangle \quad (2.221)$$

e subsequentemente

$$k_B T^2 \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial T} \right)_{\mu, V} = \langle NH \rangle - \langle N \rangle \langle H \rangle - \mu (\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2). \quad (2.222)$$

14. Por analogia com o exercício 13, mostre, usando a distribuição grande canónica, que

$$k_B T^2 \left(\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T} \right)_{\mu, V} = (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2) + \mu (\langle H \rangle \langle N \rangle - \langle HN \rangle) \quad (2.223)$$

15. O potencial químico μ pode ser considerado como uma variável independente (em vez de número de partículas N). Para isso na termodinâmica introduz-se potencial Ω que é a transformada de Legendre de $U(S, V, N)$ nas variáveis S e N (ver Sec. 5.6), i.e.

$$\Omega = U - TS - \mu N \quad (2.224)$$

- (a) Prove que $d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$;
 (b) Prove que $\Omega = -PV$ (logo podemos concluir que $\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z}$, tendo em conta a relação (2.127) que se prove na Sec. 2.6.1).
 (c) Prove que, para um gás ideal a compressibilidade isotérmica definida em (2.159) é dada por, $K_T^0 = \frac{V}{Nk_B T}$.
 (d) Mostre que, $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = -k_B T \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{T, V}$.
 [Sugestão: use o formalismo grande canónico.]
 (e) Use os resultados das alíneas (a) e (c) para mostrar que, $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = NK_T/K_T^0$, onde K_T , é a compressibilidade isotérmica do sistema.
 [Sugestão: prove e use que $\left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_T = \left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_T$.]

16. Calcule a pressão do gás ideal como uma função de N , V , e T usando

(a) formalismo canónico (a função de partição)

[Sugestão: calcule a energia livre de Helmholtz e use que $P = - \left(\frac{\partial F(N, V, T)}{\partial V} \right)_{N, T}$]

(b) formalismo grande canónico (a grande função de partição)

[Sugestão: use a relação $\mathcal{Z} \approx f^{(N)} Z_{(N)}(V, T)$ e demonstre que $P = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \mathcal{Z}(f, V, T)$]

17. [2] O Hamiltoniano dum gás ideal clássico de N átomos no potencial harmónico externo escreve-se como

$$H = \sum_{j=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \mathbf{r}_j^2}{2} \right) \quad (2.225)$$

(a) Calcule o volume de espaço de fase e a entropia do sistema.

(b) Calcule o potencial químico do gás.

18. Um gás clássico à temperatura, T , está contido num cilindro vertical, infinitamente longo, em repouso num campo gravítico constante de aceleração, g . Se, m , for a massa de uma molécula, mostre que a função de partição, \mathfrak{z} , é proporcional a, $(kT)^{5/2}$.

(a) Calcule a energia interna de uma molécula e comente o resultado à luz do teorema da equipartição.

(b) Calcule o potencial químico do gás.

19. [4] Demonstrar as fórmulas seguintes para a distribuição de Maxwell:

(a) em coordenadas esféricas

$$dw_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/(2k_B T)} v^2 \sin \theta d\theta d\varphi dv, \quad (2.226)$$

calcular a distribuição pelos valores absolutos de velocidades de $dw_{\mathbf{v}}$;

(b) em coordenadas cilíndricas

$$dw_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-m(v_z^2 + v_r^2)/(2k_B T)} v_r dv_r dv_z d\varphi, \quad (2.227)$$

calcular dw_{v_r} e dw_{v_z}

20. Usando a distribuição de Maxwell provar que $\langle v_x^2 \rangle = k_B T/m$. Explicar a relação deste resultado com a energia do gás ideal obtida a partir de (2.65) e (2.66) usando o Teorema de Equipartição.
21. [4] Usando a distribuição de Maxwell para o valor absoluto da velocidade calcular
- $\langle v^n \rangle$ (simplificar o resultado para n par e ímpar)
 - a flutuação quadrática média $\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2$
22. [2] A energia dos átomos individuais num gás tem um valor médio $(3/2)k_B T$
- Verifique isto calculando $\langle \varepsilon \rangle$ com $\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ usando a distribuição de Maxwell.
 - Demonstre que

$$\langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2 = \frac{3}{2}(k_B T)^2 \quad (2.228)$$

23. [4] Para a energia cinética ε de um átomo usando a distribuição de Maxwell para energias
- obter a distribuição de probabilidades de energia cinética dw_ε ;
 - calcular: $\langle \varepsilon \rangle$, $\langle \varepsilon^2 \rangle$, $\langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2$.
24. [2] Considere um gás clássico relativista (a energia numa partícula é $\varepsilon_j = \sqrt{(c\mathbf{p}_j)^2 + (mc^2)^2}$, veja (5.16)). Determine a função de partição e obtenha a energia livre em termos de um integral. Nos limites não-relativista e ultra-relativista mostre que os potenciais químicos são dados por

$$\mu \approx mc^2 + k_B T \ln(n\lambda^3) \quad (2.229)$$

$$\mu \approx k_B T \ln(nL^3), \quad L = \frac{\pi^{2/3} \hbar c}{k_B T} \quad (2.230)$$

onde λ é o comprimento de onda térmico (2.144).

25. [2] Distribuição de Maxwell-Boltzmann para um gás relativista é dada por (veja (5.16))

$$f(p) = C \exp\left(-\frac{\sqrt{(cp)^2 + m^2 c^4}}{k_B T}\right) \quad (2.231)$$

- (a) Calcule a velocidade mais provável. Obtenha os limites não-relativista ($k_B T \ll mc^2$) e ultra-relativista ($k_B T \gg mc^2$) com correções da primeira ordem. A relação entre o momento linear e a velocidade de uma partícula relativista é dado por (5.15).
- (b) Encontre as expressões para pressão P e para a energia interna U expressos através da distribuição (2.231). Demonstre que no limite ultra-relativista $PV = U/3$.
- (c) Obtenha a função de distribuição de velocidades $f(\mathbf{v})$, tal que $f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ determina a densidade de partículas cujas velocidades se encontram no elemento de volume $d^3\mathbf{v}$. Obtenha o limite não relativista até (incluindo) a primeira ordem em v/c .
- (d) Determine as quais temperaturas os efeitos relativistas tornam-se importantes para o gás de moléculas H_2 .
26. [2] Considere a integração da distribuição de Maxwell sobre momentos lineares maiores que um p_0 . Isto leva a um integral, que se chama *função erro complementar*⁴

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-y^2} dy \quad (2.232)$$

- (a) Demonstre o comportamento assintótico

$$\operatorname{erfc}(x) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \left(\frac{1}{2x} - \frac{1}{4x^3} + \frac{3}{8} \frac{1}{x^5} + \dots \right), \quad x \rightarrow \infty \quad (2.233)$$

[Sugestão: use a substituição $z = y^2$ e calcule por partes.]

- (b) Considere o integral $\int_x^\infty e^{-ay^2} dy$ calculando as derivadas em relação a a obtenha as fórmulas seguintes

$$\int_x^\infty y^2 e^{-y^2} dy \approx e^{-x^2} \left(\frac{x}{2} + \frac{1}{4x} + \dots \right), \quad x \rightarrow \infty \quad (2.234)$$

$$\int_x^\infty y^4 e^{-y^2} dy \approx e^{-x^2} \left(\frac{x^3}{2} + \frac{x}{2} + \frac{3}{8x} + \dots \right), \quad x \rightarrow \infty \quad (2.235)$$

27. [2] Um gás de N átomos estava inicialmente em equilíbrio num volume V à temperatura T . Num processo de evaporação, todos os átomos

⁴Em inglês *complementary error function*

com energia maior que $\epsilon_0 = p_0^2/2m$ evaporaram-se, e o gás restabeleceu um novo equilíbrio. Assumindo que $\epsilon_0 \gg k_B T$ e usando os resultados do Problema 26, calcular:

(a) Alterações de número de átomos ΔN e de energia ΔU do gás como funções de ϵ_0 .

(b) Variações relativas $\Delta T/T$ e $\Delta N/N$

[Sugestão: Use o estado do gás ideal para encontrar ΔT , e expresse ϵ_0 através de ΔN assumindo que $\Delta N \ll N$.]

28. [2] Admitindo que o gás da atmosfera é um gás ideal num processo adiabático, i.e. $PV^\gamma = \text{const}$, onde $\gamma = c_P/c_V$ é o coeficiente de expansão adiabática, c_P sendo o calor específico para pressão constante, c_V sendo o calor específico para volume constante

(a) justifique que praticamente para todas as temperaturas tem-se $mg \ll k_B T$;

(b) usando esta relação demonstre que a dependência da temperatura da altura, $T(z)$ se descreve (aproximadamente) pela equação

$$k_B \frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} mg \quad (2.236)$$

(c) obtenha $T(z)$;

(d) demonstre que a pressão descreve-se pela equação

$$\frac{dP}{P} = -\frac{\gamma mg}{k_B T(z)} dz \quad (2.237)$$

(e) obtenha $P(z)$.

29. [2] Considerando o gás de atmosfera como um gás ideal no campo gravitacional demonstre que

(a) a densidade se varia conforme a lei

$$n(z) = n(0)e^{-mgz/kT} \quad (2.238)$$

onde g é a aceleração da gravidade e z é a altura.

(b) a pressão varia-se como

$$P = P_0 e^{-\frac{Mg(z-z_0)}{RT}} \quad (2.239)$$

onde M é a massa molar e R é a constante universal dos gases. Equação (2.239) chama-se a fórmula barométrica.

30. [4] Dois gases ideais idênticos com a mesma pressão P e o número de partículas N se encontram em dois compartimentos dum recipiente com os volumes V_1 e V_2 . A separação entre os compartimentos retira-se permitindo os gases inicialmente separados se-misturarem. Calcular a alteração da entropia.
31. [2] Obtenha a função de distribuição $P(\varepsilon)$ de energias de átomos de um gás ideal clássico tal, que $P(\varepsilon)d\varepsilon$ determina a densidade de átomos com energias entre ε e $\varepsilon + d\varepsilon$.

Capítulo 3

Estatística quântica

3.1 Mecânica Quântica e Estatística quântica

Designamos o (operador de) Hamiltoniano dum sistema por \hat{H} . Por exemplo, para um gás de N partículas quânticas, de massa m , num campo potencial externo $U(\mathbf{r})$ (sem ter em conta interações entre partículas) na representação de coordenadas temos

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{j=1}^N \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m} + U(\hat{\mathbf{r}}_j) \right] \\ &= \sum_{j=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + U(\mathbf{r}_j) \right] \\ &= \sum_{j=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_j^2} + U(\mathbf{r}_j) \right]\end{aligned}\tag{3.1}$$

Aqui usamos que na representação de coordenadas

$$\hat{\mathbf{p}}_j = \frac{\hbar}{i} \nabla_j = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j}, \quad \hat{\mathbf{r}}_j = \mathbf{r}_j,\tag{3.2}$$

Se o sistema é isolado, ele descreve-se pela função de onda $\Psi(x, t)$, onde $x = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ são coordenadas de todas as partículas do sistema. A

função de onda satisfaz a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (3.3)$$

Considerando um sistema finito, o espectro dele é discreto e nós podemos introduzir as funções próprias ψ_n e os valores próprios E_n do Hamiltoniano:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (3.4)$$

onde n refere a todos os números quânticos. Considerando as funções próprias normalizadas:

$$\int \psi_n^*(x)\psi_m(x)dx = \delta_{mn} \quad (3.5)$$

podemos desenvolver a função de onda em série

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n(t)\psi_n(x) \quad (3.6)$$

Aqui $c_n(t)$ são complexos. Um estado descrito pela função Ψ chama-se o *estado puro*. Neste estado o valor esperado duma observável \hat{O} é dado por

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= (\Psi, \hat{O}\Psi) = \int dx \Psi^* \hat{O}\Psi = \\ &= \int dx \sum_n \sum_m c_n^*(t)c_m(t)\psi_n^*(x)\hat{O}\psi_m(x) \\ &= \sum_n \sum_m c_n^*c_m \mathcal{O}_{nm} \end{aligned} \quad (3.7)$$

onde

$$\mathcal{O}_{nm} = \int \psi_n^*(x)\hat{O}\psi_m(x)dx \quad (3.8)$$

Entretanto, um sistema macroscópico não pode ser absolutamente isolado. Por isso consideremos o sistema e o exterior como um sistema quântico isolado. A função de onda respetiva pode ser escrita como $\Psi(x, t; X)$ onde X são coordenadas do meio exterior do sistema. A função de onda deve ser normalizada

$$\int |\Psi(x, t; X)|^2 dx dX = 1 \quad (3.9)$$

Para poder descrever a dinâmica do sistema e de meio exterior precisamos de saber também o Hamiltoniano deste meio \hat{H}_{ext} e o Hamiltoniano de interação entre o sistema e o meio exterior \hat{H}_{int} . Neste caso a expansão (3.6) deve incluir as coordenadas do exterior:

$$\Psi(x, t; X) = \sum_n c_n(X, t) \psi_n(x) \quad (3.10)$$

onde $c_n(X, t)$ podem ser vistos como funções de onda do exterior. Tendo em conta (3.9) e (3.5) podemos normalizar

$$\sum_n \int c_n^*(X, t) c_n(X, t) dX = 1 \quad (3.11)$$

Para calcular média estatística do valor esperado duma observável \hat{O} devemos considerar ainda uma média no tempo

$$\langle \hat{O} \rangle \approx \frac{1}{T} \int_t^{t+T} dt \int dX (\Psi, \hat{O} \Psi) = \sum_{m,n} \left(\frac{1}{T} \int_t^{t+T} dt \int dX c_n^* c_m \right) \mathcal{O}_{nm} \quad (3.12)$$

onde T devia ser um intervalo do tempo de medida maior de que o tempo de relaxação do todo sistema (o nosso sistema e o meio exterior), para que um estado do sistema com a energia E seja estabelecido. A partir da Mecânica Quântica (do princípio de incerteza para a energia-tempo) sabemos que para que a incerteza na definição de energia seja ΔE o tempo de medida (de interação do sistema com o exterior) deve ser $\Delta t \gtrsim \hbar/\Delta E$. Tendo em conta que para um sistema macroscópico o espectro é praticamente contínuo, i.e., que a diferença entre dois níveis de energia adjacentes tende para zero com aumento de tamanho do sistema: $\Delta E \rightarrow 0$, para distinguir dois níveis quaisquer devemos ter $\Delta t \rightarrow \infty$. Por outras palavras, para a descrição estatística não podemos usar estados puros, mas devemos introduzir um novo formalismo, que em particular, deve especificar como calcular $\langle \hat{O} \rangle$.

3.1.1 Operador de densidade

Notamos que os termos $\left(\frac{1}{T} \int_t^{t+T} dt \int dX c_n^* c_m \right)$ em (3.12) são elementos duma matriz que depende do tempo. Estes termos não foram deduzidos

rigorosamente, mas eles indicam que calculo de valores esperados de observáveis devem ser definidos por uma matriz. Voltando a (3.7) fazemos a substituição formal

$$c_n^* c_m \rightarrow \rho_{mn} \quad (3.13)$$

e assim definimos o valor esperado duma observável \hat{O} na forma

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{m,n} \rho_{mn} \hat{O}_{nm} \quad (3.14)$$

A matriz com os elementos ρ_{mn} chama-se a *matriz de densidade*. Uma coletividade quântica determina-se pela matriz de densidade e pelos postulados impostos sobre ela.

Um estado do sistema descrito por uma matriz de densidade chama-se *estado misto*.

Em notações de Dirac um estado próprio do Hamiltoniano define-se como um ket-vetor $|n\rangle$, que determine a função de onda $\psi_n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|n\rangle$. A equação de Schrödinger estacionária (3.4) escreve-se como

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (3.15)$$

Definimos o *operador de densidade* $\hat{\rho}$, como um operador que (na representação energética) é a matriz de densidade, i.e.,

$$\langle m|\hat{\rho}|n\rangle = \rho_{mn} \quad \text{com} \quad \rho_n \equiv \rho_{nn} \geq 0 \quad (3.16)$$

Tendo em conta a normalização (3.11) impomos a condição de normalização

$$\sum_n \rho_{nn} = \text{Tr}(\rho_{mn}) = \text{Tr}\hat{\rho} = 1 \quad (3.17)$$

Agora a equação (3.14) pode ser reescrita na forma geral (independente da representação)

$$\boxed{\langle \hat{O} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{O})} \quad (3.18)$$

Verificamos

$$\begin{aligned} \sum_{m,n} \rho_{mn} \hat{O}_{nm} &= \sum_{m,n} \langle m|\hat{\rho}|n\rangle \langle n|\hat{O}|m\rangle \\ &= \sum_m \langle m|\hat{\rho}\hat{O}|m\rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{O}) \end{aligned} \quad (3.19)$$

onde usamos a completude da base $|n\rangle$

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = \hat{I} \quad (3.20)$$

onde \hat{I} é o operador de identidade.

3.1.2 Equação de von Neumann

Para descrever a evolução da matriz de densidade exigimos que dado o Hamiltoniano do sistema, a evolução de ρ_{mn} em estados mistos seja a mesma que a de $c_n^*c_m$ em estados puros. Para último caso representamos

$$|\psi\rangle = \sum c_n(t)|n\rangle \quad (3.21)$$

Substituímos esta expansão na equação de Schrödinger:

$$i\hbar \sum \frac{dc_n}{dt}|n\rangle = \sum \hat{H}c_n(t)|n\rangle \quad (3.22)$$

Aplicando $\langle m|$ e usando a ortogonalidade

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn} \quad (3.23)$$

calculamos

$$i\hbar \sum \frac{dc_n}{dt}|n\rangle = \sum \hat{H}c_n(t)|n\rangle \quad (3.24)$$

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} = E_m c_m, \quad i\hbar \frac{dc_n^*}{dt} = -E_n c_n^* \quad (3.25)$$

$$i\hbar \frac{d(c_n^*c_m)}{dt} = (E_m - E_n)c_n^*c_m \quad (3.26)$$

Assim introduzimos a equação para a matriz de densidade

$$i\hbar \frac{d\rho_{mn}}{dt} = (E_m - E_n)\rho_{mn} \quad (3.27)$$

que ainda pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\rho_{mn}}{dt} &= \langle m|i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt}|n\rangle \\ &= \langle m|E_m\hat{\rho}|n\rangle - \langle m|\hat{\rho}E_n|n\rangle \\ &= \langle m|\hat{H}\hat{\rho}|n\rangle - \langle m|\hat{\rho}\hat{H}|n\rangle \\ &= \langle m|[\hat{H}, \hat{\rho}]|n\rangle \end{aligned} \quad (3.28)$$

Comparando a primeira e a última linhas destas transformações, obtemos a equação de von Neumann

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}] \quad (3.29)$$

Esta equação é a versão quântica do Teorema de Liouville (2.6) na estatística clássica.

Por analogia com o caso clássico, estatística quântica estuda sistemas em equilíbrio térmico, i.e., com $\hat{\rho}$ constante:

$$[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0 \quad (3.30)$$

3.2 Coletividades quânticas

3.2.1 Coletividade microcanónica

Calculamos o número de estados quânticos $\Omega(E)$ no intervalo de energias $[E, E + \Delta E]$ e definimos a matriz de densidade da *coletividade microcanónica*:

$$\rho_{mn} = \delta_{mn} \rho_n, \quad \rho_n = \frac{1}{\Omega(E)} \begin{cases} 1 & E < E_n < E + \Delta E \\ 0 & \text{outros casos} \end{cases} \quad (3.31)$$

O operador de densidade é dado por soma sobre *estados quânticos*:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Omega(E)} \sum_{E < E_n < E + \Delta E} |n\rangle \langle n| \quad (3.32)$$

Portanto podemos representar

$$\Omega(E) \equiv \text{Tr} \left(\sum_{E < E_n < E + \Delta E} |n\rangle \langle n| \right) \quad (3.33)$$

A definição da entropia de Boltzmann (2.13) formalmente mantém-se inalterada, i.e.,

$$S = k_B \ln \Omega(E) \quad (3.34)$$

mas nas contas do número de estados $\Omega(E)$ entram os estados quânticos.

Uma vez que o espectro dum sistema macroscópico é quase-contínuo podemos definir a *densidade de estados (quânticos)*

$$\omega(E) = \frac{\Omega(E)}{\Delta E} \quad (3.35)$$

3.2.2 Coletividade canónica

Para construir a coletividade canónica precisamos só mudar a forma de contagem de microestados (na estatística clássica) para a contagem de número de estados quânticos

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \int dpdq \rightarrow \sum_n \quad (3.36)$$

Respetivamente definimos *função de partição (quântica)* como

$$Z_N(V, T) = \sum_{\text{estados } n} e^{-\beta E_n} = \text{Tr } e^{-\beta \hat{H}} \quad (3.37)$$

onde usa-se a propriedade

$$e^{-\beta \hat{H}} |n\rangle = e^{-\beta E_n} |n\rangle. \quad (3.38)$$

Agora definimos a matriz de densidade da *coletividade canónica*

$$\rho_{mn} = \frac{\delta_{mn}}{Z_N(V, T)} e^{-\beta E_n} \quad (3.39)$$

Isto significa, que a probabilidade de encontrar um sistema quântico no estado quântico com a energia E_n é

$$\frac{1}{Z_N(V, T)} e^{-\beta E_n}$$

A grandeza $e^{-\beta E_n}$ chama-se o *fator de Boltzmann*. O operador de densidade é

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z_N(V, T)} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr } e^{-\beta \hat{H}}} \quad (3.40)$$

Portanto, no formalismo canônico o valor esperado duma observável \hat{O} calcula-se pela fórmula

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\text{Tr} \hat{O} e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr} e^{-\beta \hat{H}}}. \quad (3.41)$$

3.2.3 Coletividade grande canônica

A formulação da coletividade grande canônica exige consideração do *operador* de número de partículas \hat{N} . Nós omitimos esta parte de teoria e logo definimos a grande função de partição usando a fórmula (2.124), i.e.,

$$\mathcal{Z}(f, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} f^N Z_N(V, T) \quad (3.42)$$

onde $Z_N(V, T)$ é dada por (3.41). Agora o valor esperado duma observável \hat{O} calcula-se pela fórmula

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \text{Tr} \hat{O} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \quad (3.43)$$

3.3 Indiscernibilidade de partículas quânticas

Partículas quânticas idênticas são indiscerníveis. Consideremos duas partículas idênticas. A função de onda é $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Trocamos as posições das partículas e obtemos a função de onda $\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$. Uma vez que partículas quânticas são indiscerníveis, o estado do sistema não mudou, e portanto deve haver a ligação

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\alpha} \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (3.44)$$

onde α é uma constante real. Fazemos a troca mais uma vez

$$\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = e^{i\alpha} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.45)$$

e portanto

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{2i\alpha} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.46)$$

Logo α pode ser 0 ou π e obtemos duas possibilidades: se

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (3.47)$$

diz-se que as partículas são *bosões*, e a estatística destas partículas chama-se *estatística Bose-Einstein*; se

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (3.48)$$

diz-se que as partículas são *fermiões*, e a estatística destas partículas chama-se *estatística Fermi-Dirac*. Em Mecânica Quântica mostra-se que partículas com spin inteiro são bosões, enquanto partículas com spin semi-inteiro são fermiões.

Consideremos duas partículas quânticas idênticas em estados quânticos n_1 e n_2 que não interatuam entre si. Designamos por $\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)$ e $\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)$ as funções de onda de cada partícula na ausência de outra. A função de onda (normalizada) de duas partículas pode ser construída como

$$\Psi_{n_1 n_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) + \psi_{n_1}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_1)] \quad (3.49)$$

para bosões (verifica-se (3.47)) e como

$$\Psi_{n_1 n_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) - \psi_{n_1}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_1)] \quad (3.50)$$

para fermiões (verifica-se (3.48)).

A partir de (3.50) concluímos que se $n_1 = n_2$, i.e., os estados quânticos sejam iguais, $\Psi_{n_1 n_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ anula-se o que significa a impossibilidade desta situação. Isto constitui o *princípio de exclusão de Pauli*: num sistema de fermiões idênticos não se podem existir duas (ou mais) partículas no mesmo estado quântico.

3.4 Gases ideais quânticos

3.4.1 Partículas quânticas numa caixa potencial

Consideremos um gas ideal de N partículas quânticas. O Hamiltoniano é

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m} = \sum_{j=1}^N \hat{H}_1 \quad (3.51)$$

onde

$$\hat{H}_1 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \quad (3.52)$$

Suponhamos que o gás está dentro de um volume na forma de um cubo¹ com a aresta L e o volume $V = L^3$. Consideremos condições de fronteira cíclicas

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z) \quad (3.53)$$

A função de onda de uma partícula tem a forma (ver Ex. 1, p. 77)

$$\psi_{\mathbf{p}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.54)$$

onde \mathbf{p} toma valores discretos:

$$\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}(n_1, n_2, n_3), \quad n_{1,2,3} \in \mathbb{Z} \quad (3.55)$$

Os valores próprios do Hamiltoniano são

$$\varepsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{V^{2/3}m}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (3.56)$$

3.4.2 A grande função de partição

Designamos por $n_{\mathbf{p},s_z}$ o número de partículas no estado quântico com o momento linear \mathbf{p} e a projeção do spin s_z . Chamamos $n_{\mathbf{p},s_z}$ o *número de ocupação* do estado $|\mathbf{p}, s_z\rangle$. Vamos usar a notação $\{n_{\mathbf{p},s_z}\}$ para uma dada distribuição de números de ocupação $n_{\mathbf{p},s_z}$ de N partículas que resulta numa dada energia que designamos por $E_{\{n_{\mathbf{p},s_z}\}}$. Respetivamente para cada $\{n_{\mathbf{p},s_z}\}$ temos

$$\sum_{\mathbf{p},s_z} n_{\mathbf{p},s_z} = N \quad (3.57)$$

$$\sum_{\mathbf{p},s_z} \varepsilon_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p},s_z} = E_{\{n_{\mathbf{p},s_z}\}} \quad (3.58)$$

onde se considera que a energia da partícula não depende do spin.

¹Esta suposição usa-se só para facilitar a consideração

A função de partição do gás é

$$Z_N(V, T) = \sum_{\substack{\{n_{\mathbf{p}, s_z}\} \\ \sum n_{\mathbf{p}, s_z} = N}} \exp(-\beta E_{\{n_{\mathbf{p}, s_z}\}}) \quad (3.59)$$

A grande função de partição é dada por

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(f, V, T) &= \sum_{N=0}^{\infty} f^N Z_N(V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_{\mathbf{p}, s_z}\} \\ \sum n_{\mathbf{p}, s_z} = N}} f^N \exp(-\beta E_{\{n_{\mathbf{p}, s_z}\}}) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_{\mathbf{p}, s_z}\} \\ \sum n_{\mathbf{p}, s_z} = N}} f^{\sum \mathbf{p}, s_z n_{\mathbf{p}, s_z}} \exp\left(-\beta \sum_{\mathbf{p}, s_z} \varepsilon_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}, s_z}\right) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_{\mathbf{p}, s_z}\} \\ \sum n_{\mathbf{p}, s_z} = N}} \prod_{\mathbf{p}, s_z} \left(f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}}\right)^{n_{\mathbf{p}, s_z}} \\ &= \sum_{(\text{todos } n_{\mathbf{p}, s_z})} \prod_{\mathbf{p}, s_z} \left(f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}}\right)^{n_{\mathbf{p}, s_z}} \\ &= \prod_{\mathbf{p}} \prod_{s_z} \sum_{(\text{todos } n_{\mathbf{p}, s_z})} \left(f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}}\right)^{n_{\mathbf{p}, s_z}} \end{aligned} \quad (3.60)$$

onde nós usamos as propriedades

$$e^{\sum_j a_j} = \prod_j e^{a_j} \quad (3.61)$$

$$\sum_{i, j, \dots} a_i b_j \dots = \left(\sum_i a_i\right) \left(\sum_j b_j\right) \dots \quad (3.62)$$

Uma vez que a energia $\varepsilon_{\mathbf{p}}$ não depende do spin da partícula s e tendo em conta que s_z pode tomar $g = 2s + 1$ valores, i.e., o grau de degenerescência da energia $\varepsilon_{\mathbf{p}}$ é $2s + 1$, temos (as somas consideram-se sobre todos os números de ocupação admissíveis):

$$\sum_{n_{\mathbf{p}, -s}} (\dots) = \sum_{n_{\mathbf{p}, -s+1}} (\dots) = \dots = \sum_{n_{\mathbf{p}, s}} (\dots) \quad (3.63)$$

e portanto

$$\underbrace{\sum_{n_{\mathbf{p},-s}} \left(f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}} \right)^{n_{\mathbf{p},-s}} \sum_{n_{\mathbf{p},-s+1}} \left(f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}} \right)^{n_{\mathbf{p},-s+1}} \dots \sum_{n_{\mathbf{p},s}} \left(f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}} \right)^{n_{\mathbf{p},s}}}_{2s+1=g} = \left[\sum_{n_{\mathbf{p}}=0}^{n_{\max}} \left(f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}} \right)^{n_{\mathbf{p}}} \right]^g \quad (3.64)$$

onde $n_{\mathbf{p}}$ (sem índice s_z) é o número de ocupação dum nível quântico com a energia $\varepsilon_{\mathbf{p}}$. Usando esta propriedades podemos reescrever a última linha em (3.60) como

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(f, V, T) &= \left[\sum_{n_{\mathbf{p}_0}=0}^{n_{\max}} \left(f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}_0}} \right)^{n_{\mathbf{p}_0}} \right]^g \left[\sum_{n_{\mathbf{p}_1}=0}^{n_{\max}} \left(f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}_1}} \right)^{n_{\mathbf{p}_1}} \right]^g \dots \\ &= \prod_{\mathbf{p}} \left[\sum_{n=0}^{n_{\max}} \left(f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}} \right)^n \right]^g \end{aligned} \quad (3.65)$$

Para prosseguir consideremos bosões e fermiões separadamente. Para bosões temos

$$\sum_{n=0}^{n_{\max}} \left(f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}} \right)^n = \sum_{n=0}^{\infty} \left(f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}} \right)^n = \frac{1}{1 - f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}}} \quad (3.66)$$

onde usamos que

$$\sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n = \frac{1}{1 - \alpha} \quad (3.67)$$

desde que $\alpha < 1$. Assim para a convergência da soma (3.66), i.e., para o gás ideal de bosões verifica-se

$$f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}} < 1 \quad (3.68)$$

Para fermiões temos

$$\sum_{n=0}^{n_{\max}} \left(f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}} \right)^n = \sum_{n=0}^1 \left(f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}} \right)^n = 1 + f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}} \quad (3.69)$$

Resumindo

$$\mathcal{Z}(f, V, T) = \begin{cases} \prod_{\mathbf{p}} \left(1 - fe^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}\right)^{-g} & \text{bosões} \\ \prod_{\mathbf{p}} \left(1 + fe^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}\right)^g & \text{fermiões} \end{cases} \quad (3.70)$$

3.5 Equações de estado

Agora obtemos as equações de estado dum gás ideal quântico

$$\frac{PV}{k_B T} = \ln \mathcal{Z}(f, V, T) = \begin{cases} -g \sum_{\mathbf{p}} \ln \left(1 - fe^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}\right) & \text{bosões} \\ g \sum_{\mathbf{p}} \ln \left(1 + fe^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}\right) & \text{fermiões} \end{cases} \quad (3.71)$$

$$N = f \frac{\partial}{\partial f} \ln \mathcal{Z}(f, V, T) = \begin{cases} g \sum_{\mathbf{p}} \frac{fe^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}}{1 - fe^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}} & \text{bosões} \\ g \sum_{\mathbf{p}} \frac{fe^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}}{1 + fe^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}} & \text{fermiões} \end{cases} \quad (3.72)$$

Vamos calcular o número médio de ocupação $\langle n_{\mathbf{p}} \rangle$ do nível de energia com \mathbf{p}

$$\langle n_{\mathbf{p}} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} f^N \sum_{\substack{\{n_{\mathbf{p}'}\} \\ \sum n_{\mathbf{p}'} = N}} n_{\mathbf{p}} e^{-\beta \sum_{\mathbf{p}'} \varepsilon_{\mathbf{p}'} n_{\mathbf{p}'}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\mathbf{p}}} \ln \mathcal{Z} \quad (3.73)$$

O resultado é

$$\langle n_{\mathbf{p}} \rangle = \frac{gfe^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}}{1 - fe^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}} \quad \text{bosões} \quad (3.74)$$

$$\langle n_{\mathbf{p}} \rangle = \frac{gfe^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}}{1 + fe^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}} \quad \text{fermiões} \quad (3.75)$$

Análise a seguir fazemos para $g = 1$.

No limite termodinâmico (quando $V \rightarrow \infty$) tendo em conta que o espectro é quase-contínuo fazemos aproximação

$$\sum_{\mathbf{p}}(\dots) \rightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3\mathbf{p}(\dots) = \frac{V}{h^3} \int d\Omega \int_0^\infty p^2 dp(\dots) \quad (3.76)$$

3.5.1 Um gás de fermiões

Usando (3.76) as equações de estado para um gás de fermiões tomam a forma seguinte

$$\begin{aligned} \frac{P}{k_B T} &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}} \ln(1 + f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}}) \\ &= \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln(1 + f e^{-\beta p^2/(2m)}) \end{aligned} \quad (3.77)$$

e tendo em conta que $v = V/N$

$$\frac{1}{v} = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{f^{-1} e^{\beta p^2/(2m)} + 1} \quad (3.78)$$

Vamos calcular o integral

$$\begin{aligned}
& \int_0^\infty dp p^2 \ln \left(1 + f e^{-\beta p^2 / (2m)} \right) = \\
& \left(\text{substituição } z = \sqrt{\frac{\beta}{2m}} p \right) \\
& = \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} \int_0^\infty dz z^2 \ln \left(1 + f e^{-z^2} \right) \\
& \left(\text{série de Taylor } \ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n} \right) \\
& = (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty dz z^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} f^n e^{-nz^2} \\
& = (2mk_B T)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} f^n \int_0^\infty dz z^2 e^{-nz^2} \\
& = (2mk_B T)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^{5/2}} f^n \int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} \\
& = (2mk_B T)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^{5/2}} f^n \tag{3.79}
\end{aligned}$$

Definimos

$$\varphi_\alpha(f) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^\alpha} f^n \tag{3.80}$$

Fazendo cálculo semelhante para a equação (3.72) ou usando a propriedade

$$\varphi_{3/2}(f) = f \frac{\partial}{\partial f} \varphi_{5/2}(f). \tag{3.81}$$

obtemos a equação para $1/v$ (veja Ex. 20 na página 84) o que resulta no sistema das equações de estado

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} \varphi_{5/2}(f) \tag{3.82}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} \varphi_{3/2}(f) \tag{3.83}$$

Aqui

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \quad (3.84)$$

é o comprimento de onda térmico, que já introduzimos em (2.144).

3.5.2 Comprimento de onda térmico

Para perceber o significado físico do comprimento de onda térmico fazemos estimativas:

- módulo momento linear $p = \hbar k = \frac{2\pi\hbar}{\lambda_{\text{DB}}}$ onde λ_{DB} é comprimento de onda de De Broglie
- energia cinética: $E_c = \frac{p^2}{2m} \sim \frac{4\pi^2\hbar^2}{2m\lambda_{\text{DB}}^2}$
- energia térmica $E_T \sim \frac{3}{2}k_B T$
- condição $E_c = E_T$ traduz-se em

$$\lambda_{\text{DB}}^2 \sim \frac{2\pi}{3}\lambda^2 \quad (3.85)$$

Portanto, o comprimento de onda térmico é o comprimento de onda de De Broglie, característico, duma partícula quântica do gás a temperatura T .

3.5.3 Um gás de bosões

Quando $f \rightarrow 1$ o termo com $\mathbf{p} = 0$ em (3.71) diverge. Por isso excluimos este termo do integral e escrevemos separadamente

$$\frac{P}{k_B T} = -\frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln \left(1 - f e^{-\beta p^2/(2m)} \right) - \frac{1}{V} \ln(1-f) \quad (3.86)$$

$$\frac{1}{v} = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{f^{-1} e^{\beta p^2/(2m)} - 1} + \frac{1}{V} \frac{f}{1-f} \quad (3.87)$$

Definimos

$$\chi_\alpha(f) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f^n}{n^\alpha} \quad (3.88)$$

Usando as relações

$$\ln(1-x) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n} \quad (3.89)$$

$$- \int_0^\infty x^2 \ln(1 - fe^{-x^2}) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f^n}{n^{5/2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \chi_{5/2}(f) \quad (3.90)$$

obtemos

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} \chi_{5/2}(f) - \frac{1}{V} \ln(1-f) \quad (3.91)$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} \chi_{3/2}(f) + \frac{1}{V} \frac{f}{1-f} \quad (3.92)$$

Nota-se a propriedade

$$\chi_{3/2}(f) = f \frac{\partial}{\partial f} \chi_{5/2}(f) \quad (3.93)$$

3.5.4 Energia dum gás ideal quântico

A energia interna (média) calcula-se pela fórmula (2.130), i.e.,

$$U(f, V, T) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} f^N \sum_{\substack{\{n_{\mathbf{p}}\} \\ \sum n_{\mathbf{p}} = N}} e^{-\beta E_{\{n_{\mathbf{p}}\}}} E_{\{n_{\mathbf{p}}\}} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}(f, V, T) \quad (3.94)$$

Usando a expressão (2.130) para a energia interna bem como (3.71) obtemos

$$U(f, V, T) = \frac{3}{2} \frac{k_B T V}{\lambda^3} \begin{cases} \chi_{5/2}(f) & \text{bosões} \\ \varphi_{5/2}(f) & \text{fermiões} \end{cases} \quad (3.95)$$

Consideremos o caso quando o termo $\frac{1}{V} \ln(1-f)$ na equação (3.91) é desprezável no limite termodinâmico (continuamos a considerar o caso $g = 1$).

Neste caso usando quer (3.82) quer (3.91) obtemos a relação

$$\boxed{U = \frac{3}{2}PV} \quad (3.96)$$

válida para bósons e para fermiões, e que coincide com o caso clássico (veja (2.65)).

3.5.5 Limite de altas temperaturas ou baixas densidades

Consideremos o limite dum gás não-degenerado, i.e., um gás a temperaturas altas ou densidades baixas (gases rarefeitos), quando os efeitos quânticos representam uma correção as grandezas termodinâmicas clássicas. Supomos que

$$\frac{\lambda^3}{v} \ll 1 \quad (3.97)$$

A partir de (3.83) e (3.92) verificamos que devem verificar-se as desigualdades limite

$$\varphi_{3/2} \ll 1, \quad \chi_{3/2} \ll 1 \quad (3.98)$$

o que significa que $f \ll 1$ e podemos usar só os primeiros termos nas séries (3.81) e (3.93). Como exemplos em baixo consideremos o caso de fermiões (o caso de bósons considera-se no problema 19 na página 84).

A primeira das equações de estado para fermiões na forma (3.82) tendo em conta a definição da função $\varphi_{5/2}(f)$ (3.80) bem como a degenerescência $g = 2$, que corresponde a um gás de eletrões (o limite quântico será considerado na Secção 4.3) :

$$\begin{aligned} \frac{Pv}{k_B T} &= \frac{2}{\lambda^3} \varphi_{5/2}(f) = \frac{2}{\lambda^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^{5/2}} f^n \\ &= 2 \frac{v}{\lambda^3} \left(f - \frac{f^2}{2^{5/2}} + \dots \right) \end{aligned} \quad (3.99)$$

Analogamente a partir de (3.83) obtemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} &= \frac{2}{\lambda^3} \varphi_{3/2}(f) = \frac{2}{\lambda^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^{3/2}} f^n \\ &= \frac{2}{\lambda^3} \left(f - \frac{f^2}{2^{3/2}} + \dots \right) \end{aligned} \quad (3.100)$$

Desta última equação podemos calcular

$$f = \frac{\lambda^3}{2v} + \frac{\lambda^6}{(2v)^2 2^{3/2}} + \dots \quad (3.101)$$

Substituindo este valor em (3.99) e mantendo só os termos de ordem de f^2 obtemos

$$\frac{PV}{Nk_B T} = 1 + \frac{1}{2^{7/2}} \frac{\lambda^3}{v} + \dots \quad (3.102)$$

No limite $\lambda^3/v \rightarrow 0$ obtemos a equação do gás ideal clássico (1.1). O termo $\propto \lambda^3/v$ descreve as correções quânticas.

Finalmente, a partir de (3.75) (com $g = 2$) para $f \ll 1$ obtemos usando a série de Taylor

$$\langle n_{\mathbf{p}} \rangle = \frac{2f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}}}{1 + f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}}} = 2f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}} (1 - f e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}} + \dots) \quad (3.103)$$

Logo na primeira aproximação obtemos a *distribuição de Maxwell-Bloch*:

$$\langle n_{\mathbf{p}} \rangle \approx \frac{\lambda^3}{v} e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}}. \quad (3.104)$$

3.6 Sobre a terceira lei de termodinâmica

Considerando agora o caso essencialmente quântico agora podemos perceber a terceira lei de termodinâmica. Vamos supor que a degenerescência do nível básico (energia mínima) é g , calculamos a $T = 0$: $S = k_B \log g$. Se $g = 1$ logo obtemos $S = 0$. Se $g \neq 1$ mas $g \leq N$ onde N é o número total de partículas, neste caso consideremos a entropia "por uma partícula" no limite termodinâmico

$$\frac{S}{N} \leq k_B \frac{\log N}{N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0. \quad (3.105)$$

3.7 Exercícios

1. Aplique os resultados do Ex. 7, p. 50, a uma partícula quântica contida numa caixa cúbica de volume, V , em campo nulo. Verifique que a

equação de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi \quad (3.106)$$

conduz à equação de Helmholtz (2.212) para a parte espacial da função de onda ψ . Considerando condições de fronteira cíclicas (3.53). Defina estados de energia, ϵ e de momento linear, \mathbf{p} .

- (a) Calcule o número de estados dentro dum volume $d^3\mathbf{p}$ e obtenha a expressão que permite transformar uma soma de estados num integral, i.e.,

$$\sum_{\text{estados}} \dots \approx \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\mathbf{p} \dots \quad (3.107)$$

[Sugestão: pode usar os resultados do Exercício 4 na página 12.]

- (b) Calcule o número de estados, com módulo do momento linear, entre p e $p + dp$ (onde $p = |\mathbf{p}|$) para uma partícula sem spin.
- (c) Calcule o número de estados, com módulo do momento linear, entre p e $p + dp$ (onde $p = |\mathbf{p}|$) para uma partícula com spin σ . (Nota-se que para uma partícula com spin σ existem $2\sigma + 1$ estados quânticos)
- (d) Calcule o número de estados $\Sigma(\epsilon)$ com energia $\leq \epsilon$. Para ϵ elevado e verifique que $\Sigma \propto \epsilon^{3/2}$. A partir daí, deduza uma expressão para o número de estados com energias entre, ϵ e $\epsilon + \Delta\epsilon$, para $\Delta\epsilon/\epsilon \ll 1$.
2. Considere um sistema isolado, com N partículas localizadas e independentes de spin $1/2$. Cada partícula tem um momento magnético, μ , e o campo aplicado é B . A energia do sistema é dada por, $E = -(n_+ - n_-)\mu B$, onde n_+ e n_- denotam o número de spins paralelos e anti-paralelos a \mathbf{B} .
- (a) Considere o intervalo de energia entre E e $E + \delta E$, com $\mu B \ll \delta E \ll E$. Qual é o número de microestados correspondente a este intervalo de energia? Calcule a densidade de estados $\omega(E)$.
- (b) Escreva a expressão para $\ln \omega(E)$ e simplifique-a usando a aproximação de Stirling no limite $N \gg 1$ e considerando todos os termos $\gtrsim \ln N$.
- (c) Suponha que E é tal, que $\Omega(E)$ é apreciável (i.e. E está longe dos seus valores máximo e mínimo onde Ω é 1).

- i. Verifique que o valor da energia que maximiza a densidade de estados é $\bar{E} = 0$.
- ii. Demonstre a validade de aproximação

$$\ln \omega(E) \approx \ln \omega(0) - \frac{E^2}{2N(\mu B)^2}$$

- iii. Justifique a normalização

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega(E) dE = 2^N$$

e obtenha a distribuição Gaussiana

$$\omega(E) = \frac{2^N}{\mu H} \sqrt{\frac{1}{2\pi N}} \exp\left(-\frac{E^2}{2N(\mu H)^2}\right).$$

3. [2] Considere o comprimento de onda térmico $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$. Dê interpretação desta grandeza comparando energias mecânica e térmica de uma partícula quântica. Como vai mudar o valor do λ se a partícula for ultra-relativista?

Os efeitos quânticos tornam-se relevantes, i.e. acontece a transição entre regimes clássico e quântico, a temperatura T_0 que se determina a partir de estimativa $\lambda^3 n = 1$ onde λ é o comprimento de onda térmico e n é a densidade do gás (número de partículas por unidade de volume). Dê interpretação física a esta condição. Calcule T_0 para gases de partículas não-relativistas e relativistas.

Calcule as temperaturas T_0 para o gás hidrogénio H_2 não relativista (com a densidade $n = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, massa $3.32 \times 10^{-27} \text{ kg}$) e para um gás de elétrons em metal (com a densidade $n = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, a massa do elétron em repouso é $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$).

4. Considere um sistema de N partículas (discerníveis) livres que podem ocupar um dos dois níveis de energia 0 e ϵ ($\epsilon > 0$) com os números de ocupação n_0 e n_1 respetivamente². A energia total do sistema é E . Como exemplo, isto pode ser um sistema de N partículas independentes, localizadas, com momento magnético μ (não confundir com o potencial químico!), na presença de um campo aplicado, B . Cada partícula pode estar num de dois estados: $E = 0$ e $E = 2\mu B$.

²N. F. Ramsey, Physical Review **103**, 20 (1956)

- (a) Calcule o máximo da entropia do sistema
 - (b) Obtenha a temperatura como a função do E e demonstre que ela pode ser negativa
 - (c) Porque são possíveis temperaturas negativas neste sistema, mas não num gás encerrado numa caixa de volume, V ?
 - (d) O que vai acontecer se um sistema com a temperatura negativa vai entrar em contacto com um outro sistema com a temperatura positiva?
5. Dois sistemas idênticos, com dois níveis, e N partículas cada, estão inicialmente às temperaturas T e T/α , respetivamente. Derive uma expressão para a temperatura final dos sistemas postos em contacto térmico, e calcule essa temperatura para $\alpha = 1$ e $\alpha = -1$. Comente detalhadamente os seus resultados.

[Sugestão: pode usar (2.209).]

6. Um sistema com dois níveis e $N = n_1 + n_2$ partículas, está num estado com n_1 partículas no nível 1 e n_2 partículas no nível 2 (os níveis têm energias, E_1 e E_2 , respetivamente). O sistema coloca-se em contacto com um reservatório de temperatura T . Suponha que ocorre uma única troca quântica com o reservatório e que a população dos níveis de energia evolui, de forma a que $n_1 \rightarrow n_1 + 1$ e $n_2 \rightarrow n_2 - 1$. Para $n_1 \gg 1$ e $n_2 \gg 1$, obtenha a expressão para a variação da entropia do
- (a) sistema
 - (b) reservatório
 - (c) usando os resultados de a) e b) derive a relação de Boltzmann:

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right) \quad (3.108)$$

7. Considere uma rede com átomos de hidrogéneo, que podem existir em quatro estados diferentes: i) fundamental, com um eletrão e energia $-\frac{1}{2}\Delta$, ii) ião positivo, com zero eletrões e energia $-\frac{1}{2}\delta$, iii) ião negativo, com dois eletrões e energia $\frac{1}{2}\delta$, e iv) excitado, com um eletrão e energia $\frac{1}{2}\Delta$. Determine a condição para que o número médio de eletrões por átomo, seja igual a um. Note que o resultado é independente de Δ .
8. Suponha que um nível de energia pode estar ocupado por 0, 1, e 2 partículas independentes, com energias 0, ϵ e 2ϵ respetivamente.

- (a) Derive uma expressão para o número médio de ocupação desse nível, para um sistema em equilíbrio térmico e químico com um reservatório, à temperatura, T e potencial químico, μ .
- (b) Suponha agora que o nível de energia é duplamente degenerado, isto é, que existem dois orbitais com energia idêntica, ϵ . Os orbitais podem estar ocupados por fermiões (número de ocupação de cada orbital, 0 ou 1), e quando ambos estão ocupados a energia do sistema é 2ϵ (os fermiões são independentes). Calcule o número médio de ocupação do nível de energia ϵ , e compare o resultado com o da alínea (a).
9. Um sistema é formado por N partículas, independentes. Os níveis de energia de cada partícula são: 0 , ϵ e 2ϵ , de degenerescências: 1, 2 e 4, respetivamente. O sistema está em equilíbrio térmico, com um reservatório à temperatura $T = \epsilon/k_B$. Calcule a energia livre de Helmholtz do sistema.
10. Um sistema possui níveis de energia, $\epsilon/k_B = 0, 300K, 600K$, de degenerescências, 1, 3 e 5, respetivamente. Calcule, para $T = 300K$, as populações relativas dos níveis de energia e a energia média do sistema. A que temperatura é a população do nível de energia, $600K$, igual à população do nível de energia, $300K$?
11. [2] Um gás rarefeito, $\lambda^3 n \rightarrow 0$ caracteriza-se pelo número de ocupação $n_k = n_0 \exp(-\beta \epsilon_k)$ (veja (3.103)).

- (a) Demonstre que

$$n_0 = \frac{N}{Z}, \quad \text{onde } Z = \sum_k e^{-\beta \epsilon_k} \quad (3.109)$$

- (b) Demonstre (pelo cálculo direto, sem usar as relações deduzidas na aula teórica) que a energia interna é dada por

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (3.110)$$

- (c) Para uma molécula a energia consiste da energia cinética, ϵ_{cin} e das energias de graus internos rotacionais ϵ_{rot} e oscilatórias ϵ_{osc} : $\epsilon = \epsilon_{\text{cin}} + \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon_{\text{osc}}$. Demonstre que neste caso a função de partição fatoriza-se

$$Z = Z_{\text{cin}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{osc}} \quad (3.111)$$

e a capacidade calorífica é dada por

$$C_V = C_{\text{cin}} + C_{\text{rot}} + C_{\text{osc}} \quad (3.112)$$

12. [2] Calcule a função de partição clássica Z_{cl} e quântica Z_{q} , de um oscilador linear uni-dimensional cujos Hamiltoniano clássico H_{cl} e o espectro de energia quântico, U_n , são dados por

$$H_{\text{cl}} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \quad \text{e} \quad E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (3.113)$$

Mostre que, $Z_{\text{q}} \rightarrow Z_{\text{cl}}$ no limite $T \rightarrow \infty$.

13. [2] Calcule as funções de partição, clássica e quântica, de um rotor rígido cujos Hamiltonianos clássico, H_{cl} , e níveis de energia quânticas, H_J , são dados por

$$H_{\text{cl}} = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} \quad \text{e} \quad H_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (3.114)$$

onde I é o momento de inércia da molécula, $\hbar^2/(2I)$ é a constante de rotação. Cada nível de energia H_J tem degenerescência $2J+1$.

Demonstre que

$$c_{\text{rot}} = \begin{cases} 3k_B \left(\frac{\beta \hbar^2}{I} \right)^2 e^{-\beta \hbar^2/I} & k_B T \ll \frac{\hbar^2}{2I} \\ k_B & k_B T \gg \frac{\hbar^2}{2I} \end{cases} \quad (3.115)$$

Determine o significado físico do limite $T \rightarrow \infty$. Mostre que, $Z_{\text{cl}} \rightarrow Z_{\text{q}}$ no limite $T \rightarrow \infty$.

Faça um esboço qualitativo de U/N e c_{rot} como funções da temperatura.

14. [2] Considere um gás quântico livre não relativista assumindo que ele é descrito pela estatística de Boltzmann, i.e., que as partículas são consideradas discerníveis e nenhuma simetria é imposta à função de onda em relação à troca de partículas. Calcule a função de partição quântica e obtenha a equação de estado.
15. [2] Considere um sistema de N spins, que não interatuam entre si e cujas energias num o campo magnético B é dado por $\pm \mu_0 B$. Ignore o movimento translacional.

- (a) Calcule a função de partição Z_N .
- (b) Calcule momento magnético médio $\langle M \rangle$.
- (c) Encontre a flutuação quadrática média $\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2$.
16. [2] Um gás de partículas numa rede que consiste de N_0 sítios que podem ser ocupados por uma partícula no máximo. Se um sítio é ocupado a energia é ε enquanto um sítio vazio tem a energia 0 indistinguível.
- (a) Calcule a função de partição grande canónica
- (b) Determine, que fração dos sítios da rede está ocupada?
- (c) Calcule a capacidade de calor como uma função de temperatura T a atividade f constante.
17. [2] Para um gás ideal quântico demonstre que para $\mathbf{p}_1 \neq \mathbf{p}_2$:

$$\langle n_{\mathbf{p}_1} n_{\mathbf{p}_2} \rangle - \langle n_{\mathbf{p}_1} \rangle \langle n_{\mathbf{p}_2} \rangle = -k_B T \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\mathbf{p}_1}} \langle n_{\mathbf{p}_2} \rangle \quad (3.116)$$

Uma vez que $\langle n_{\mathbf{p}_2} \rangle$ não depende de $\varepsilon_{\mathbf{p}_1}$ (justifique fisicamente porque) verificamos

$$\langle n_{\mathbf{p}_1} n_{\mathbf{p}_2} \rangle - \langle n_{\mathbf{p}_1} \rangle \langle n_{\mathbf{p}_2} \rangle = 0 \quad \text{se } \mathbf{p}_1 \neq \mathbf{p}_2 \quad (3.117)$$

[Sugestão: calcule a derivada da grande função de partição em relação a $\varepsilon_{\mathbf{p}_1}$ e depois em relação a $\varepsilon_{\mathbf{p}_2}$.]

18. [2] Num sistema macroscópico, os níveis de energia formam um continuum, e é mais relevante considerar um grupo de estados, digamos G do que um estado. Seja σ o número de ocupação de um grupo

$$\sigma = \sum_{\mathbf{p} \in G} n_{\mathbf{p}} \quad (3.118)$$

mostre, usando o resultado do último problema 17 que a flutuação quadrática media do σ é:

$$\langle \sigma^2 \rangle - \langle \sigma \rangle^2 = \langle \sigma \rangle \mp \sum_{\mathbf{p} \in G} \langle n_{\mathbf{p}} \rangle^2 \quad (3.119)$$

onde o sinal "−" corresponde aos fermiões enquanto "+" corresponde aos Bosões.

19. Obter correções quânticas ao estado de gás ideal de bosões no limite (3.97).
20. Provar (3.83) pelo cálculo direto por analogia do usado na dedução (3.82).
21. [2] *Oscilador linear quântico* é descrito pelo operador do Hamiltoniano (compare com (1.42))

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{x}^2 \quad (3.120)$$

onde os operadores do momento linear e de coordenada satisfazem a relação de comutação

$$[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar \quad (3.121)$$

(a) Mostre que

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \quad (3.122)$$

onde os operadores de criação \hat{a}^\dagger e de aniquilação \hat{a} são introduzidas através das relações

$$\hat{p} = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad \hat{x} = i\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a} - \hat{a}^\dagger), \quad (3.123)$$

(b) Mostre que

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.124)$$

(c) Mostre que os valores próprios do $\hat{n} := \hat{a}^\dagger \hat{a}$ são os números inteiros positivos: $n = 0, 1, 2, \dots$, o que usando (3.124) permite obter (1.54):

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (3.125)$$

(d) Suponha que $|n\rangle$ é um valor próprio do \hat{n} correspondente ao valor próprio n . Demonstre que

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (3.126)$$

22. [2] A energia de oscilações é dada por (3.125)

(a) Demonstre que o calor específico deste gás é

$$c_V = k_B e^{-\beta \hbar \omega} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right)^2 \quad (3.127)$$

Faça gráfico qualitativo do $c_V(T)$.

(b) Calcule $\langle n + \frac{1}{2} \rangle$ e $\langle (n + \frac{1}{2})^2 \rangle - \langle n + \frac{1}{2} \rangle^2$.

Capítulo 4

Gases de Bosões e Fermiões

4.1 Radiação do corpo negro

Consideremos o campo eletromagnético que está em equilíbrio térmico com as paredes da cavidade de volume V e as paredes da cavidade encontram-se a temperatura T . Simplificamos as contas considerando a cavidade em forma de um cubo com a aresta L : $V = L^3$. Tal gás pode ser visto com um gás de fótons, que não interatuam entre si, i.e., um gás ideal de bosões com

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}\mathbf{n}, \quad \mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3) \quad (4.1)$$

$$\varepsilon_{\mathbf{p}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}}, \quad \omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}| = ck \quad (4.2)$$

O grau de degenerescência agora é $g = 2$ (devido duas polarizações ortogonais).

Número de fótons dentro da cavidade não é fixo, mas determina-se pela condição de equilíbrio térmico. Recordamos

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (4.3)$$

Para T e V constantes o mínimo da energia livre de Helmholtz atinge-se para o número de partículas que se determina a partir da condição

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu = 0 \quad (4.4)$$

Logo temos $f = 1$ e portanto para a grande função de partição temos (veja (3.70))

$$\mathcal{Z}(f = 1, V, T) = \prod_{\mathbf{k}} \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}\right)^{-2} \quad (4.5)$$

Logo

$$\ln \mathcal{Z} = -2 \sum_{\mathbf{k}} \ln \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}\right) \quad (4.6)$$

Para o número de ocupação média

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \ln \mathcal{Z} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial (\hbar\omega_{\mathbf{k}})} \ln \mathcal{Z} \quad (4.7)$$

obtemos a fórmula do Planck

$$\boxed{\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{2}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}} - 1}} \quad (4.8)$$

A energia interna é dada por

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle \quad (4.9)$$

No limite termodinâmico podemos passar nesta fórmula do somatório para a integração de acordo com (3.76):

$$\begin{aligned} U &= \frac{2V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty k^2 dk \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}} - 1} \\ &= \frac{V}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \\ &= V \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega \end{aligned} \quad (4.10)$$

onde

$$\boxed{u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}} \quad (4.11)$$

é a densidade de energia distribuição por unidade de frequência que se ilustra na Figura 4.1. A fórmula (4.11) é a *distribuição do Planck*. Podemos obter

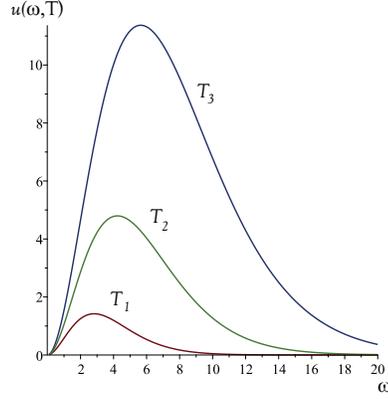


Figura 4.1: Distribuição pelas frequências para diferentes temperaturas: $T_1 < T_2 < T_3$.

dois limites. O limite clássico

$$u(\omega, T) = \frac{k_B T \omega^2}{\pi^2 c^3} \propto \omega^2, \quad \hbar\omega \ll k_B T \quad (4.12)$$

Isto é a *lei de Rayleigh-Jeans*. O limite quântico

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\beta\hbar\omega}, \quad \hbar\omega \gg k_B T \quad (4.13)$$

Isto é a *lei de distribuição de Wien*.

Também podemos calcular

$$\frac{U}{V} = \frac{(k_B T)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^2}{15} \frac{(k_B T)^4}{c^3 \hbar^3} \quad (4.14)$$

onde usamos

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} \quad (4.15)$$

Agora podemos calcular a capacidade calorífica do gás de fótons a volume constante:

$$C_V = \frac{4\pi^2}{15} \frac{k_B^4 V T^3}{c^3 \hbar^3} \propto T^3 \quad (4.16)$$

Para calcular a pressão da radiação do corpo negro, recordamos que de acordo com (2.165) para $f = 1$

$$F(N, V, T) \approx k_B T N \ln f - k_B T \ln \mathcal{Z}(f, V, T) = -k_B T \ln \mathcal{Z}(1, V, T)$$

e portanto usando (4.6) e (4.2), donde calculamos

$$\frac{\partial \omega_{\mathbf{k}}}{\partial V} = -\frac{1}{3V} \frac{2\pi c |\mathbf{n}|}{V^{1/3}} = -\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{3V}, \quad (4.17)$$

obtemos

$$\begin{aligned} P &= -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \mathcal{Z} \\ &= \frac{2}{\beta} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} \right) \\ &= \frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle \end{aligned} \quad (4.18)$$

Portanto a equação de estado pode ser escrita como

$$\boxed{PV = \frac{1}{3}U} \quad (4.19)$$

4.2 Condensação de Bose-Einstein.

Recordamos as equações

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} \chi_{5/2}(f) - \frac{1}{V} \ln(1-f) \quad (4.20)$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} \chi_{3/2}(f) + \frac{1}{V} \frac{f}{1-f} \quad (4.21)$$

onde

$$\chi_{\alpha}(f) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f^n}{n^{\alpha}} \quad (4.22)$$

Se $f > 1$ a série diverge. Portanto, deve ser $f \leq 1$, e conseqüentemente $\mu \leq 0$. Para $0 \leq f \leq 1$ e $\alpha > 1$ a função $\chi_{\alpha}(f)$ é positiva e crescente. Para $f = 1$:

$$\chi_{\alpha}(1) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-\alpha} = \zeta(\alpha) \quad (4.23)$$

onde $\zeta(\alpha)$ é a *função zeta de Riemann*. Em particular

$$\chi_{3/2}(1) = \zeta(3/2) = 2.612\dots \quad (4.24)$$

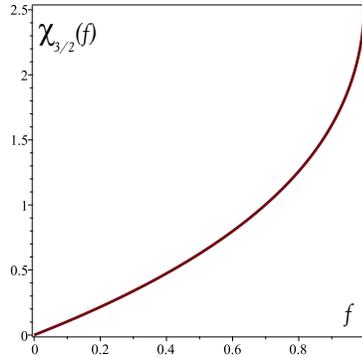


Figura 4.2: Função $\chi_{3/2}(f)$. Nota-se que $d\chi_{3/2}/df \rightarrow \infty$ quando $f \rightarrow 1$

Temperatura e volume críticos

Tendo em conta que

$$\langle n_0 \rangle = \frac{f}{1-f} \quad (4.25)$$

Reescrevemos (4.21):

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{V} \lambda^3 = \frac{\lambda^3}{v} - \chi_{3/2}(f) \quad (4.26)$$

Portanto, se

$$\frac{\lambda^3}{v} > \chi_{3/2}(1) \geq \chi_{3/2}(f), \quad 0 \leq f \leq 1 \quad (4.27)$$

temos que

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{V} > 0 \quad (4.28)$$

mesmo no limite termodinâmico. Por outras palavras, neste caso no limite termodinâmico se observa recolha dos bosões no nível básico de energia. Este fenómeno chama-se a *condensação de Bose-Einstein*. Neste caso existem duas fases termodinâmicas: o condensado (com $\mathbf{p} = 0$) e a fase "normal" (com $\mathbf{p} \neq 0$), separadas pela condição

$$\frac{\lambda^3}{v} = \zeta(3/2) \quad (4.29)$$

A partir desta fórmula calculamos a temperatura crítica (para um dado volume específico v)

$$k_B T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m[v\zeta(3/2)]^{2/3}} \quad (4.30)$$

por outro lado, podemos definir o volume específico crítico (para uma dada temperatura)

$$v_c = \frac{\lambda^3}{\zeta(3/2)} \quad (4.31)$$

Fração de átomos no condensado

Se a condição de existência do condensado de Bose-Einstein (BEC) (4.27) é satisfeita, usando (4.21) obtemos duas condições que devem ser satisfeitas simultaneamente

$$\frac{\lambda^3}{v} = \chi_{3/2}(f) + \frac{\lambda^3}{V} \frac{f}{1-f} \quad (4.32)$$

$$\frac{\lambda^3}{v} > \chi_{3/2}(1) \quad (4.33)$$

Se $f < 1$, no limite termodinâmico $V \rightarrow \infty$ com $v = \text{const}$, o termo $\frac{\lambda^3}{V} \frac{f}{1-f}$ anula-se, e estas condições tornam-se mutuamente contraditórias, i.e., não podem ser satisfeitas. Logo, concluímos, que no limite termodinâmico, em caso de existência de fase de condensado, deve verificar-se $f \rightarrow 1$ de forma que $V \cdot (1-f)$ não se anula. Portanto neste limite podemos aproximar

$$\chi_{3/2}(f) \approx \chi_{3/2}(1) = \frac{\lambda_c^3}{v} \quad (4.34)$$

Assim obtemos

$$\frac{\lambda^3}{v} = \frac{\lambda_c^3}{v} + \frac{\lambda^3}{V} \langle n_0 \rangle \quad (4.35)$$

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = \left(\frac{\lambda^3}{v} - \frac{\lambda_c^3}{v} \right) \frac{v}{\lambda^3} \quad (4.36)$$

e finalmente

$$\boxed{\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}} \quad (4.37)$$

Esta fórmula determina a fração de todos os bosões no estado de condensado para $T < T_c$. O resto dos bosões têm $\mathbf{p} \neq 0$. A temperatura de zero absoluto, $T = 0$ todos os bosões encontram-se em fase de condensado.

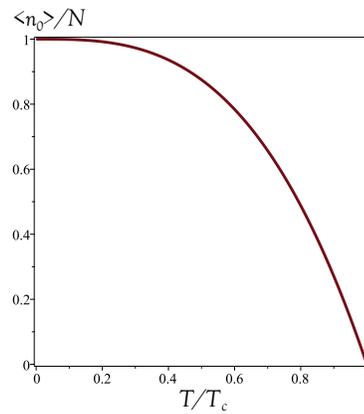


Figura 4.3: Fração de átomos de BEC com v fixo.

Características termodinâmicas do BEC

No limite termodinâmico, $V \rightarrow \infty$ temos

$$\frac{1}{V} \ln(1 - f) \rightarrow 0 \quad (4.38)$$

Uma vez que a condensação acontece se $v < v_c$. Portanto podemos reescrever (4.20) na forma seguinte

$$\frac{P}{k_B T} = \begin{cases} \frac{\chi_{5/2}(f)}{\lambda^3} & \text{fase "normal", } v > v_c \\ \frac{\chi_{5/2}(1)}{\lambda^3} & \text{condensado } v < v_c \end{cases} \quad (4.39)$$

onde

$$\chi_{5/2}(1) = \zeta(5/2) \approx 1.342 \dots \quad (4.40)$$

Podemos ver que para $v < v_c$ a pressão não depende do volume (Fig. 4.4).

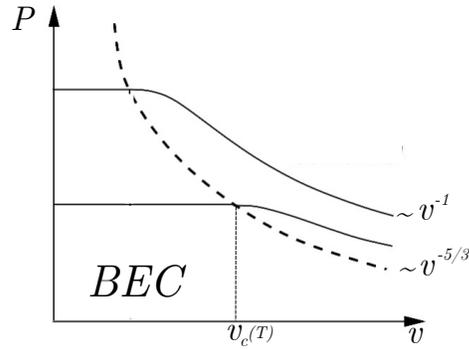


Figura 4.4: Isotermas dum gás de bósons. Para $v \gg v_c$ (a $T = \text{const}$) observamos a lei de Boyle-Mariotte

Para definir a fronteira de transição entre duas dependências de $P(v)$ (a linha trassada na Fig. 4.4) usamos (4.29) e (4.30) para calcular:

$$\begin{aligned} P &= k_B T_c \zeta(5/2) \frac{1}{\lambda^3} = \frac{2\pi\hbar^2 \zeta(5/2)}{m[v\zeta(3/2)]^{2/3}} \frac{1}{v\zeta(3/2)} \\ &= \left(\frac{2\pi\hbar^2 \zeta(5/2)}{m[\zeta(3/2)]^{5/3}} \right) \frac{1}{v^{5/3}} \propto \frac{1}{v^{5/3}}. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Se $v < v_c$, usando a forma explícita do comprimento de onda térmico (3.84)

obtemos para o BEC

$$\begin{aligned} P &= \frac{k_B T \zeta(5/2)}{\lambda^3} = k_B T \zeta(5/2) \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \\ &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \zeta(5/2) (k_B T)^{5/2} \end{aligned} \quad (4.42)$$

Esta dependência mostra-se pela linha azul na Fig. 4.5.

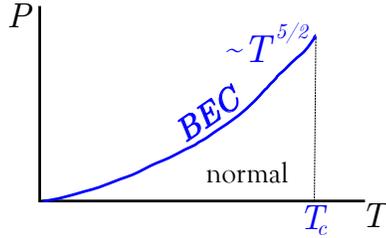


Figura 4.5: As fases do gás "normal" e do BEC (que corresponde a linha azul) no diagrama $P - T$.

Outras relações termodinâmicas são apresentadas nos Exercícios 5, p. 101 e 6, p. 102. Em particular, da Eq. (4.81) concluímos que as baixas temperaturas

$$C_V \propto T^{3/2} \quad (4.43)$$

(compare este resultado com (4.16)).

4.3 Gás de elétrons degenerado.

4.3.1 Consideração geral

Partimos das equações (3.77) e (3.83) onde tomamos em conta que o spin dum elétron é 1/2 e por isso o índice de degenerescência é $g = 2$:

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln \left(1 + f e^{-\beta p^2/(2m)} \right) \quad (4.44)$$

$$\frac{1}{v} = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{f^{-1} e^{\beta p^2/(2m)} + 1} \quad (4.45)$$

Fazendo substituição $x = p\sqrt{\beta/(2m)}$ e

$$\nu = \ln f = \frac{\mu}{k_B T} \quad (4.46)$$

reescrevemos (4.45):

$$\frac{\lambda^3}{v} = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^2}{e^{x^2-\nu} + 1} dx \quad (4.47)$$

Vamos calcular assintótica do integral

$$I_n(\nu) = \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{e^{x^2-\nu} + 1} dx, \quad \nu \gg 1, \quad (4.48)$$

para $n > 1$:

$$\begin{aligned} I_n(\nu) &= \frac{x^n}{n} \frac{1}{e^{x^2-\nu} + 1} \Big|_0^\infty + \frac{2}{n} \int_0^\infty \frac{x^{n+1} e^{x^2-\nu}}{(e^{x^2-\nu} + 1)^2} dx \\ &= \frac{1}{n} \int_0^\infty \frac{y^{n/2} e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2} dy = \frac{1}{n} \int_0^\infty \frac{e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2} [\nu + (y - \nu)]^{n/2} dy \\ &= \frac{1}{n} \int_0^\infty dy \frac{e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2} \left[\nu^{n/2} + \frac{n}{2} \nu^{n/2-1} (y - \nu) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{n}{2} \left(\frac{n}{2} - 1 \right) \nu^{n/2-2} (y - \nu)^2 + \dots \right] \end{aligned} \quad (4.49)$$

Para $\nu \gg 1$ podemos aproximar

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dy \frac{e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2} &\approx \int_{-\infty}^\infty dy \frac{e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2} = \int_{-\infty}^\infty \frac{e^z}{(e^z + 1)^2} dz = 1 \\ \int_0^\infty dy \frac{(y - \nu)^2 e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2} &\approx \int_{-\infty}^\infty dy \frac{(y - \nu)^2 e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2} = \int_{-\infty}^\infty \frac{z^2 e^z}{(e^z + 1)^2} dz = \frac{\pi^2}{3} \end{aligned}$$

e desprezar o termo

$$\int_0^\infty \frac{e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2} (y - \nu) dy = \int_{-\nu}^\infty \frac{z e^z}{(e^z + 1)^2} dz \approx \int_{-\infty}^\infty \frac{z dz}{(e^{z/2} + e^{-z/2})^2} = 0$$

Assim obtemos

$$I_n(\nu) \approx \frac{1}{n} \nu^{n/2} + \frac{1}{4} \left(\frac{n}{2} - 1 \right) \frac{\pi^2}{3} \nu^{n/2-2} \quad (4.50)$$

Em particular para $n = 3$ e $n = 5$ temos

$$I_3(\nu) \approx \frac{\nu^{3/2}}{3} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{\nu^2} \right) \quad (4.51)$$

$$I_5(\nu) \approx \frac{\nu^{5/2}}{5} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{1}{\nu^2} \right) \quad (4.52)$$

4.3.2 Energia de Fermi

Agora podemos reescrever (4.47) na forma seguinte

$$\frac{\lambda^3}{v} = \frac{8}{\sqrt{\pi}} I_3(\nu) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \nu^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{\nu^2} \right) \quad (4.53)$$

Logo concluímos que $\nu \gg 1$ corresponde ao limite

$$\frac{\lambda^3}{v} \gg 1 \quad (4.54)$$

quando a onda de De Broglie é muito maior do que a distância média $v^{1/3}$ entre átomos, i.e. ao limite essencialmente quântico. Neste limite na primeira aproximação em relação ao $\nu \gg 1$ obtemos

$$\frac{\lambda^3}{v} = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \nu^{3/2} \quad (4.55)$$

e portanto para o potencial químico é igual, $\mu = \varepsilon_F$, a

$$\boxed{\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{2/3}} \quad (4.56)$$

a grandeza ε_F chama-se a *energia de Fermi*.

Para perceber o significado da energia de Fermi consideremos

$$\langle n_{\mathbf{p}} \rangle = \frac{2}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_F)} + 1} \quad (4.57)$$

Se $T \rightarrow 0$ temos

$$\langle n_{\mathbf{p}} \rangle_{T=0} = \begin{cases} 2, & \varepsilon_{\mathbf{p}} < \varepsilon_F \\ 0 & \varepsilon_{\mathbf{p}} > \varepsilon_F \end{cases} \quad (4.58)$$

Definimos o *raio de Fermi*, p_F , pela condição

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} \quad (4.59)$$

e portanto

$$p_F = \hbar \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{1/3} \quad (4.60)$$

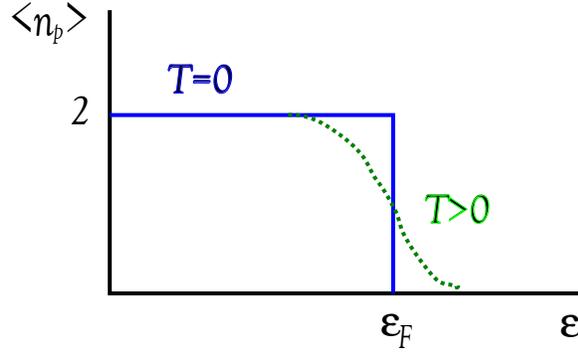


Figura 4.6: Numero de ocupação de estado ϵ_p por fermilhões.

A superfície no espaço de momentos lineares definida pela condição $\epsilon_p = \epsilon_F$ chama-se a *superfície de Fermi*. A superfície de Fermi para um gás ideal de fermilhões no vácuo é uma esfera do raio p_F .

Introduzimos ainda a *temperatura de Fermi* T_F como

$$k_B T_F = \epsilon_F \quad (4.61)$$

Portanto o limite $\epsilon \ll \epsilon_F$ corresponde a $T \ll T_F$ e neste caso o gás refere-se como um gás degenerado.

Fazemos uma estimativa numérica, considerando de o número de eletrões num metro cúbico dum metal é de ordem de 10^{29} . Como exemplo usamos o valor para ferro: $n_{Fe} = 1.7 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$. Tendo em conta a massa do eletrão $m_e = 9.10938356 \times 10^{-31} \text{ kg}$ calculamos para Fe

$$\epsilon_F \approx 1.77878 \times 10^{-18} \text{ J}, \quad T_F \approx 128837 \text{ K} \quad (4.62)$$

4.3.3 Potencial químico para $0 < T \ll T_F$

Nós obtemos que para $T = 0$ o potencial químico de fermilhões é $\mu = \epsilon_F$. Agora vamos calcular as correções a este valor para $T > 0$, i.e., $\mu(T)$ a $v = \text{const}$. Definimos

$$\nu_F = \frac{\epsilon_F}{k_B T} \quad (4.63)$$

A partir de (4.53) obtemos a relação

$$\frac{\lambda^3}{v} \approx \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left(\nu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{\nu_F^{1/2}} \right) \quad (4.64)$$

que pode ser reescrita como

$$\nu^{3/2} \approx \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \frac{\lambda^3}{v} - \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{\nu_F^{1/2}}. \quad (4.65)$$

Agora usamos que devido (4.55) válido a $T = 0$

$$\left(\frac{3\sqrt{\pi}}{8} \frac{\lambda^3}{v} \right)^{2/3} = \nu_F \quad (4.66)$$

e portanto

$$\nu \approx \left(\nu_F^{3/2} - \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{\nu_F^{1/2}} \right)^{2/3} \approx \nu_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{\nu_F^2} \right), \quad (4.67)$$

Finalmente obtemos

$$\mu \approx \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (4.68)$$

O número de ocupação para um $T > 0$ é representado pela linha traçada na Fig. 4.6.

4.3.4 A energia interna e capacidade calorífica

Usando $\varepsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2/(2m)$ e (4.48) calculamos

$$\begin{aligned} U &= \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} \langle n_{\mathbf{p}} \rangle = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{2m} \int_0^\infty p^4 \langle n_p \rangle dp \\ &= \frac{V}{(\pi\hbar)^3} \frac{\pi}{2m} \int_0^\infty \frac{p^4 dp}{e^{\beta\varepsilon_p - \nu} + 1} \\ &= \frac{V}{(\pi\hbar)^3} \frac{\pi}{2m} (2mk_B T)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{e^{x^2 - \nu} + 1} \\ &= \frac{V}{(\pi\hbar)^3} \frac{\pi}{2m} (2mk_B T)^{5/2} I_5(\nu) \end{aligned} \quad (4.69)$$

Agora vamos usar que na aproximação (4.67) (ou (4.68)) a partir de (4.52) obtemos (neste cálculo desprezamos todos os termos de ordem mais alta do que $\nu_F^{1/2}$)

$$\begin{aligned}
I_5(\nu) &\approx \frac{\nu^{5/2}}{5} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{1}{\nu_F^2} \right) \\
&\approx \frac{\nu_F^{5/2}}{5} \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{\nu_F^2} \right)^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{1}{\nu_F^2} \right) \\
&\approx \frac{\nu_F^{5/2}}{5} \left(1 - \frac{5\pi^2}{2 \cdot 12} \frac{1}{\nu_F^2} \right) \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{1}{\nu_F^2} \right) \\
&\approx \frac{\nu_F^{5/2}}{5} \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \frac{1}{\nu_F^2} \right)
\end{aligned} \tag{4.70}$$

Substituindo em (4.69) obtemos

$$\begin{aligned}
U &= \frac{V}{2\pi^2\hbar^3} \frac{m^{3/2}}{5} (2k_B T \nu_F)^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \frac{1}{\nu_F^2} \right) \\
&= \frac{V}{2\pi^2\hbar^3} \frac{m^{3/2} 2^{5/2}}{5} \varepsilon_F^{3/2} \varepsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \frac{1}{\nu_F^2} \right) \\
&= \frac{V}{\pi^2\hbar^3} \frac{m^{3/2} 2^{3/2}}{5} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^{3/2} \frac{3\pi^2}{v} \varepsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \frac{1}{\nu_F^2} \right) \\
&= \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \frac{1}{\nu_F^2} \right)
\end{aligned} \tag{4.71}$$

O resultado final é

$$U = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \tag{4.72}$$

Para a capacidade calorífica a volume constante temos

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \tag{4.73}$$

Na mesma aproximação para a pressão obtemos

$$P = \frac{2U}{3V} = \frac{2}{5} \frac{\varepsilon_F}{v} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \tag{4.74}$$

4.4 Exercícios

- [2] A temperaturas altas, a capacidade calorífica C_V dum gás atómico não-relativista aproxima-se $\frac{3}{2}Nk_B$. Encontre a primeira correção quântica para estatísticas Fermi e Bose. Expresse a correção em termos de T/T_0 onde T_0 é a temperatura de degenerescência.
- [1] Demonstrar que para um gás ideal de fermiões no limite $k_B T \ll \varepsilon_F$ a energia livre de Helmholtz se expressa com

$$F = \frac{3}{5}\varepsilon_F N \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (4.75)$$

- [1] Um cilindro é separado em duas partes por um pistão de deslizamento livre. Dois gases ideais de fermiões encontram-se nos volumes 1 e 2. As partículas no volume 1 tem spin $1/2$, enquanto partículas no volume 2 têm spin $3/2$. Todos as partículas têm a mesma massa. Encontre a densidade relativa de equilíbrio dos dois gases se $T = 0$ e quando $T \rightarrow \infty$.
- [2] Sendo $\langle n_0 \rangle$ o número de partículas do condensado de Bose-Einstein, usando a igualdade $n_0 = N - \sum_{\mathbf{p} \neq 0} n_{\mathbf{p}}$ demonstre:

$$\langle n_0^2 \rangle - \langle n_0 \rangle^2 = \sum_{\mathbf{p} \neq 0} [\langle n_{\mathbf{p}}^2 \rangle - \langle n_{\mathbf{p}} \rangle^2]. \quad (4.76)$$

- Demonstrar a validade de relações para um gás atómico de Bosões

$$(a) \quad \frac{U}{N} = \frac{3}{2}Pv = \frac{3k_B T v}{2\lambda^3} \begin{cases} \chi_{5/2}(f), & T > T_c \\ \chi_{5/2}(1), & T < T_c \end{cases} \quad (4.77)$$

$$(b) \quad \frac{G}{N} = k_B T \begin{cases} \ln f, & T > T_c \\ 0, & T < T_c \end{cases} \quad (4.78)$$

$$(c) \quad \frac{F}{N} = -k_B T \begin{cases} \frac{v}{\lambda^3} \chi_{5/2}(f) - \ln f, & T > T_c \\ \frac{v}{\lambda^3} \chi_{5/2}(1), & T < T_c \end{cases} \quad (4.79)$$

$$(a) \quad \frac{S}{k_B N} = \begin{cases} \frac{5v}{2\lambda^3} \chi_{5/2}(f) - \ln f, & T > T_c \\ \frac{5v}{2\lambda^3} \chi_{5/2}(1), & T < T_c \end{cases} \quad (4.80)$$

6. Usando os resultados do Ex. 5

(a) prove que

$$\frac{C_V}{k_B N} = \begin{cases} \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} \chi_{5/2}(f) - \frac{9}{4} \frac{\chi_{3/2}(f)}{\chi_{1/2}(f)}, & T > T_c \\ \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} \chi_{5/2}(1), & T < T_c \end{cases} \quad (4.81)$$

(b) Demonstre que C_V é uma função contínua da temperatura, mas $\frac{\partial C_V}{\partial T}$ tem descontinuidade a temperatura crítica $T = T_c$.

(c) Determine a dependência da capacidade calorífica a volume constante da temperatura nos limites $T \rightarrow 0$ ($T \ll T_c$) e $T \rightarrow \infty$ ($T \gg T_c$).

7. [2] Considere um gás ideal de átomos não relativistas de densidade n , com massa m , spin $1/2$ e momento magnético μ . Os átomos *spin-up* e *spin-down* constituem dois gases independentes.

(a) No campo magnético externo B a temperatura zero, os átomos ocupam todos os níveis de energia abaixo da energia de Fermi $\varepsilon_F(B)$. Tendo em conta que a energia de um átomo é $p^2/(2m) \mp \mu B$, calcule os números de átomos *spin-up*, N_+ e átomos de *spin-down*, N_- .

(b) Encontre o campo externo mínimo que polariza o gás totalmente, como uma função da densidade total n .

8. [2] À temperatura de ambiente, a distribuição de elétrons num metal é próxima à de zero absoluto (veja estimativa (4.62)). Existem relativamente poucos elétrons excitados acima da energia de Fermi, deixando *lacunas* no mar Fermi.

(a) Explique porque.

(b) Mostre que a probabilidade de encontrar um elétron com energia Δ acima da energia de Fermi ε_F é igual à probabilidade de encontrar uma lacuna com energia $-\Delta$ abaixo da energia de Fermi.

Capítulo 5

Apêndice

5.1 Propriedades de parênteses de Poisson

$$\{q_i, q_j\} = \{p_i, p_j\} = 0, \quad \{q_i, p_j\} = \delta_{ij} \quad (5.1)$$

$$\{f, g\} = -\{g, f\} \quad (5.2)$$

$$\{\lambda f + \beta g, h\} = \lambda\{f, h\} + \beta\{g, h\}, \quad \lambda, \beta \in \mathbb{R} \quad (5.3)$$

$$\{fg, h\} = \{f, h\}g + f\{g, h\} \quad (5.4)$$

$$\{f, \{g, h\}\} + \{g, \{h, f\}\} + \{h, \{f, g\}\} = 0 \quad (5.5)$$

A última propriedade é conhecida como a *identidade de Jacobi*.

5.2 Umhas propriedades da função Γ

Definição através do integral de Euler

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt \quad (\operatorname{Re} z > 0) \quad (5.6)$$

Verifica-se

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z) \quad (5.7)$$

em particular, para factorial tem-se

$$n! = \Gamma(n + 1), \quad \Gamma(1) = 1 \quad (5.8)$$

Alguns valores

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \pi^{1/2}, \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\pi^{1/2} \quad (5.9)$$

Uma fórmula assintótica ($z \rightarrow \infty$, $|\arg z| < \pi$)

$$\ln \Gamma(z) \sim \left(z - \frac{1}{2}\right) \ln z - z + \frac{1}{2} \ln(2\pi) + O\left(\frac{1}{z}\right) \quad (5.10)$$

5.3 Alguns integrais úteis

$$I_n = \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^n dx = \frac{1}{2} \alpha^{-(n+1)/2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad \alpha > 0 \quad (5.11)$$

$$I_0 = \frac{1}{2n} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad (5.12)$$

$$I_{2p+1} = \frac{p!}{2\alpha^{p+1}}, \quad p = 0, 1, \dots \quad (5.13)$$

$$I_{2p} = \frac{(2p-1)!!}{2^{p+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2p+1}}}, \quad p = 1, 2, \dots \quad (5.14)$$

5.4 Umás fórmulas da relatividade restrita

Relação entre o momento linear e a velocidade duma partícula com a massa de repouso m

$$\mathbf{p} = \frac{m\mathbf{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \quad (5.15)$$

Hamiltoniano duma partícula relativista

$$H = c\sqrt{p^2 + m^2c^2} \quad (5.16)$$

5.5 Umas propriedades da função delta de Dirac

(5.17)

$$\delta(x) = 0, \quad x \neq 0 \quad (5.18)$$

$$x\delta(x - \xi) = \xi\delta(x - \xi) \quad (5.19)$$

$$\delta(\lambda x) = \frac{1}{|\lambda|}\delta(x), \quad \lambda \neq 0 \quad (5.20)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - \xi)\phi(x)dx = \phi(\xi) \quad (5.21)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx}dx = 2\pi\delta(k) \quad (\text{transformada de Fourier}) \quad (5.22)$$

Para a função

$$\delta_\varepsilon(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\varepsilon}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\varepsilon}\right) \quad (5.23)$$

verifica-se

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \delta_\varepsilon(x) = \delta(x) \quad (5.24)$$

5.6 Transformada de Legendre

Considere uma função f das duas variáveis, x e y : $f(x, y)$. Temos

$$df = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy = udx + vdy \quad (5.25)$$

Definimos função $g(u, y)$ das variáveis u e y , como

$$g(u, y) = ux - f \quad (5.26)$$

Para a nova função temos

$$dg = d(ux) - df = xdu - vdy \quad (5.27)$$

e portanto

$$x = \frac{\partial g}{\partial u}, \quad v = -\frac{\partial g}{\partial y} \quad (5.28)$$

Assim a em vez de variável independente x agora temos a variável independente u . A função $g(u, y)$ é a transformada de Legendre da função $f(x, y)$ na variável x .

5.7 Fórmulas assintóticas

$$\begin{aligned}
 f(x) \sim h(x) \quad (x \rightarrow x_0) & \quad \text{significa} \quad \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x)}{h(x)} = 1 \\
 f(x) = o(h(x)) \quad (x \rightarrow x_0) & \quad \text{significa} \quad \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x)}{h(x)} = 0 \\
 f(x) = \mathcal{O}(h(x)) \quad (x \rightarrow x_0) & \quad \text{significa} \quad |f(x)| < C|h(x)| \\
 & \quad \text{numa vizinhança de } x_0
 \end{aligned}$$

Fórmulas úteis

$$o(f(x)) + o(f(x)) = o(f(x)) \quad (5.29)$$

$$o(f(x))o(h(x)) = o(f(x)h(x)) \quad (5.30)$$

$$o(o(f(x))) = o(f(x)) \quad (5.31)$$

$$o(f(x)) + \mathcal{O}(f(x)) = \mathcal{O}(f(x)) \quad (5.32)$$

$$o(f(x))\mathcal{O}(h(x)) = o(f(x)h(x)) \quad (5.33)$$

$$\mathcal{O}(o(f(x))) = o(f(x)) \quad (5.34)$$

$$o(\mathcal{O}(f(x))) = o(f(x)) \quad (5.35)$$

5.8 Oscilador linear quântico

Como exemplo de aplicação da equação de Schrödinger consideremos o oscilador linear quântico

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2} \quad (5.36)$$

Na representação de coordenadas a equação de Schrödinger toma a forma

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \psi \quad (5.37)$$

O problema para os valores próprios do hamiltoniano reduz-se a equação diferencial

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \psi = E\psi \quad (5.38)$$

Definimos os operadores

$$\hat{a} = \frac{m\omega\hat{x} + i\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega}}, \quad \hat{a}^\dagger = \frac{m\omega\hat{x} - i\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \quad (5.39)$$

e portanto

$$\hat{p} = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger), \quad \hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (5.40)$$

Introduzindo

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (5.41)$$

podemos reescrever (5.39) na representação de coordenadas

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_0} + x_0 \frac{d}{dx} \right), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_0} - x_0 \frac{d}{dx} \right). \quad (5.42)$$

Verificamos que

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \quad (5.43)$$

Em termos de operadores o Hamiltoniano toma a forma

$$H = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger) = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right) \quad (5.44)$$

onde

$$\hat{n} = \hat{a}^\dagger\hat{a} \quad (5.45)$$

é o *operador de número de ocupação* (número de quantos).

Resolvemos o problema para valores próprios do operador \hat{n} :

$$\hat{n}\psi_\nu = \nu\psi_\nu \quad (5.46)$$

Aqui ν é um valor próprio e $\psi_\nu(x) \in \mathcal{H}$ é a função própria com $\|\psi_\nu\| = 1$. Temos

$$\nu = \langle \psi_\nu, \hat{n}\psi_\nu \rangle = \langle \psi_\nu, \hat{a}^\dagger\hat{a}\psi_\nu \rangle = \langle \hat{a}\psi_\nu, \hat{a}\psi_\nu \rangle = \|\hat{a}\psi_\nu\|^2 \geq 0 \quad (5.47)$$

Consideremos $\nu = 0$, o que implica $\|\hat{a}\psi_\nu\| = 0$ e portanto

$$\hat{a}\psi_0 = 0 \quad (5.48)$$

Usando (5.42) obtemos ODE homogênea da primeira ordem

$$\frac{d\psi_0}{dx} + \frac{x}{x_0^2}\psi_0 = 0 \quad (5.49)$$

que resolvemos facilmente

$$\psi_0 = ce^{-x^2/(2x_0^2)} \quad (5.50)$$

A constante c determina-se a partir da condição de normalização

$$1 = \|\psi_0\|^2 = |c|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/(2x_0^2)} dx = c^2 x_0 \sqrt{\pi} \quad (5.51)$$

Finalmente

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}x_0}} e^{-x^2/(2x_0^2)} \quad (5.52)$$

Para encontrar outros valores próprios vamos usar (5.43) para demonstrar as propriedades

$$[\hat{n}, \hat{a}^\dagger] = [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] + [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] \hat{a} = \hat{a}^\dagger \quad (5.53)$$

$$[\hat{n}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}] = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}] + [\hat{a}^\dagger, \hat{a}] \hat{a} = -\hat{a} \quad (5.54)$$

Lema 5.1. $\hat{a}^\dagger \psi_\nu$ e $\hat{a} \psi_\nu$ são as funções próprias do \hat{n} que corresponde aos valores próprios $\nu + 1$ e $\nu - 1$.

Demonstração:

$$\hat{n} \hat{a}^\dagger \psi_\nu = (\hat{a}^\dagger \hat{n} + \hat{a}^\dagger) \psi_\nu = (\nu + 1) \hat{a}^\dagger \psi_\nu \quad (5.55)$$

$$\hat{n} \hat{a} \psi_\nu = (\hat{a} \hat{n} - \hat{a}) \psi_\nu = (\nu - 1) \hat{a} \psi_\nu \quad (5.56)$$

Logo $\nu + 1$ e $\nu - 1$ positivos são os valores próprios do operador \hat{n} e

$$\hat{a}^\dagger \psi_\nu = c_{\nu+1} \psi_{\nu+1}, \quad \hat{a} \psi_\nu = c_\nu \psi_{\nu-1} \quad (5.57)$$

onde os constantes devem ser definidos a partir das condições de normalização:

$$\begin{aligned} |c_{\nu+1}|^2 &= \langle \hat{a}^\dagger \psi_\nu, \hat{a}^\dagger \psi_\nu \rangle = \langle \psi_\nu, \hat{a} \hat{a}^\dagger \psi_\nu \rangle \\ &= \langle \psi_\nu, (\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1) \psi_\nu \rangle = (\nu + 1) \|\psi_\nu\|^2 = \nu + 1 \end{aligned} \quad (5.58)$$

$$|c_\nu|^2 = \langle \hat{a} \psi_\nu, \hat{a} \psi_\nu \rangle = \langle \psi_\nu, \hat{a}^\dagger \hat{a} \psi_\nu \rangle = \nu \|\psi_\nu\|^2 = \nu \quad (5.59)$$

Finalmente

$$\hat{a}^\dagger \psi_\nu = \sqrt{\nu + 1} \psi_{\nu+1}, \quad \hat{a} \psi_\nu = \sqrt{\nu} \psi_{\nu-1} \quad (5.60)$$

□

Lema 5.2. $\nu \in \mathbb{N}$ representam todos os valores próprios do \hat{n} .

Demonstração: Para demonstrar, que ν não pode ser fracionário reparamos, que para qualquer $\nu \notin \mathbb{N}$, digamos $n < \nu < n + 1$ aplicando \hat{a}^{n+1} vamos obter o valor próprio negativo, o que proibido pela condição (5.47). □

Uma vez, que $\nu = 0$, é um valor próprio, todos os números naturais $n \in \mathbb{N}$ são os valores próprios $\nu = n$. Para obter a função própria ψ_n podemos usar a propriedade

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a}^\dagger \psi_{n-1} = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} (\hat{a}^\dagger)^2 \psi_{n-2} = \dots = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n \psi_0 \quad (5.61)$$

Agora podemos calcular Aqui

$$\begin{aligned} H_n &= e^{x^2/2} \left(\sqrt{2} \hat{a}^\dagger \right)^n \Big|_{x_0=1} e^{-x^2/2} \\ &= e^{x^2/2} e^{-x^2/2} \left(x - \frac{d}{dx} \right)^n e^{x^2/2} e^{-x^2} \end{aligned} \quad (5.62)$$

Usando a igualdade

$$e^{-x^2/2} \left(x - \frac{d}{dx} \right) e^{x^2/2} = -\frac{d}{dx} \quad (5.63)$$

e portanto

$$e^{x^2/2} \left(x - \frac{d}{dx} \right)^n e^{x^2/2} = (-1)^n \frac{d}{dx} \quad (5.64)$$

n	E_n	ψ_n
0	$\frac{\hbar\omega}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}x_0}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2\right] H_0(x)$
1	$\frac{3\hbar\omega}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2\sqrt{\pi}x_0}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2\right] H_1\left(\frac{x}{x_0}\right)$
2	$\frac{5\hbar\omega}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{8\sqrt{\pi}x_0}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2\right] H_2\left(\frac{x}{x_0}\right)$
\vdots	\vdots	\vdots
n	$\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$	$\frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi} x_0}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2\right] H_n\left(\frac{x}{x_0}\right)$

obtemos *polinômios de Hermite*

$$\boxed{H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}} \quad (5.65)$$

Os primeiros polinômios de Hermite

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1 \\ H_1(x) &= 2x \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2 \\ H_3(x) &= 8x^3 - 12x \\ &\vdots \end{aligned}$$

Os polinômios de Hermite são mutuamente ortogonais:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn} \quad (5.66)$$

resolvem equações

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - 2x\frac{d}{dx} + 2n\right) H_n(x) = 0. \quad (5.67)$$

As funções próprias $\psi_n(x)$ constituem uma base completa

$$\sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(x)\psi_n(x') = \delta(x - x'). \quad (5.68)$$

Bibliografia

- [1] K. Huang, *Statistical Mechanics* (John Wiley & Sons, 1987)
- [2] K. Huang, *Introduction to Statistical Physics* (Taylor & Francis Inc. 2001)
- [3] K. Huang, *Introduction to Statistical Physics. An Instructor's Guide* (Taylor & Francis Inc. 2001) [Respostas e resoluções dos exercícios do livro [2]]
- [4] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics. Part I* (Pergamon Press, 1980)

- [5] L. Landau, E. Lifshitz, *Mecânica* (*Mir*, 1978) [Bibliografia de consulta para Mecânica Clássica]
- [6] H. Goldstein, C. Poole, J. Safko, *Classical Mechanics*, Addison Wesley (2001) [Bibliografia de consulta para Mecânica Clássica]

- [7] F. Schwabl, *Quantum Mechanics* (*Shptinger-Verlag*, 1992) [Bibliografia de consulta para Mecânica Quântica]
- [8] A. Messiah *Mécanique quantique. Volume I* [Bibliografia de consulta para Mecânica Quântica]

Índice

- atividade, 35
- bosões, 67
- calor, 2
- calor específico, 57
- capacidade calorífica, 2
- coeficiente binomial, 4
- coeficiente de expansão adiabática, 57
- coletividade canónica, 27, 65
- coletividade estatística, 15
- coletividade grande canónica, 35
- coletividade microcanónica, 17, 64
- compressibilidade isotérmica, 41, 53
- comprimento de onda térmico, 39
- condensação de Bose-Einstein, 92
- constante de Boltzmann, 2
- constante universal dos gases, 58
- contagem correta do Boltzmann, 26
- densidade de estados, 18, 65
- densidade de estados de uma partícula, 31
- densidade de probabilidade, 6
- distribuição binomial, 4
- distribuição de Maxwell, 43
- distribuição de Maxwell-Bloch, 77
- distribuição do Planck, 88
- energia de Fermi, 97
- energia interna, 2
- energia livre de Gibbs, 3
- energia livre de Helmholtz, 2
- energia mecânica, 9
- entalpia, 3
- entropia, 18
- equação de estado, 1
- equação de estado dum gás ideal, 1
- equação de Helmholtz, 50
- equação de Sackur-Tetrode, 26
- equação de von Neumann, 64
- equações de Hamilton, 8
- equilíbrio termodinâmico, 1
- espaço de fase, 9
- estado misto, 62
- estado puro, 60
- estatística Bose-Einstein, 67
- estatística de Bose-Einstein, 67
- fórmula barométrica, 58
- fórmula de Boltzmann, 44
- fórmula de Stirling, 26
- fator de Boltzmann, 65
- fermiões, 67
- flutuação quadrática média, 5
- função de densidade, 15
- função de Hamilton, 8
- função de partição, 27, 65
- função de partição grande canónica, 36
- função densidade, 27
- função erro complementar, 56
- função zeta de Riemann, 91
- gás degenerado, 98

- grande função de partição, 66
- graus de liberdade, 7
- graus de liberdade termodinâmicos, 48
- Hamiltoniano, 8
- identidade de Jacobi, 103
- Jacobiano, 11
- ket-vetor, 62
- lacunas, 102
- lei de Boyle-Mariotte., 94
- lei de distribuição de Wien, 89
- lei de Rayleigh-Jeans, 89
- lei zero de Termodinâmica, 3, 21
- limite termodinâmico, 17, 18, 92
- massa molar, 58
- matriz de densidade, 62, 65
- microestados, 15, 18
- momentos generalizados, 8
- número de estados, 64
- número de ocupação, 68
- operador de densidade, 62
- operador de Hamiltoniano, 59
- operador de número de ocupação, 107
- oscilador linear, 9, 10
- oscilador linear quântico, 84
- parâmetros extensivos, 1
- parâmetros intensivos, 1
- parâmetros termodinâmicos, 1
- parênteses de Poisson, 16
- paradoxo de Gibbs, 49
- paramagnetismo, 51
- polinômios de Hermite, 110
- potencial químico, 35
- pressão, 22
- princípio de exclusão de Pauli, 67
- processo irreversível, 2
- processo reversível, 2
- processo termodinâmico, 2
- quantização de Bohr-Sommerfeld, 18
- raio de Fermi, 97
- regra de pequenas variações, 38
- reservatório térmico, 27
- retrato de fase, 9
- símbolo de Kronecker, 45
- sistema aberto, 2
- sistema fechado, 2
- sistema isolado, 2, 17
- Sistema termodinâmico, 1
- superfície de Fermi, 98
- temperatura absoluta, 21
- temperatura de Fermi, 98
- teorema de equipartição generalizado, 46
- teorema de Liouville, 16
- trabalho, 2
- trajetória de fase, 9
- valor mais provável, 17