

9 - Estatística quântica de gases ideais

Seguimos principalmente o excelente livro de Reif [1], as demais referências estão no final do texto. Neste capítulo tratamos gases ideais, isto é sistemas cujas partículas apresentam interação desprezível, mas de um ponto de vista totalmente segundo a mecânica quântica. Poderemos discutir problemas envolvendo gases a baixas temperaturas ou altas densidades, evitando os problemas encontrados anteriormente, em conexão com a indistinguibilidade das partículas. Com isso poderemos calcular valores únicos para a entropia, fazer cálculos absolutos de pressões de vapor ou constantes de equilíbrio químico, e tratar gases não clássicos como fótons ou elétrons de condução em metais.

1 Partículas idênticas e condições de simetria

Consideremos um gás de N partículas idênticas em um volume V . Denotamos todas as coordenadas da partícula i por Q_i , suas coordenadas cartesianas e sua coordenada de spin. Os possíveis estados quânticos de uma partícula, suas coordenadas de momento linear e a direção do spin, são denotados por s_i . O estado do gás inteiro é então descrito pelo conjunto de números quânticos

$$\{s_1, s_2, \dots, s_N\}, \quad (1)$$

que caracteriza a função de onda Ψ do gás nesse estado,

$$\Psi = \Psi_{\{s_1, s_2, \dots, s_N\}}(Q_1, Q_2, \dots, Q_N). \quad (2)$$

Vamos discutir agora os vários casos de interesse.

Caso “clássico” (estatística de Maxwell-Boltzmann). Neste caso as partículas são consideradas distinguíveis, e qualquer número de partículas pode estar no mesmo estado s de partícula única. Esta descrição “clássica” não impõe qualquer condição de simetria na função de onda quando duas partículas são trocadas. As partículas são ditas obedecer a “estatística de Maxwell-Boltzmann” (abreviadamente “estatística MB”). Esta descrição *não* é correta quanticamente, mas é interessante para fins de comparação.

Mecânica quântica. A descrição quântica é de fato a que devemos considerar aqui. Mas quando aplicamos a mecânica quântica a um sistema de partículas idênticas, temos condições de simetria bem definidas sobre a função de onda (2) quando duas partículas idênticas são trocadas. O resultado é que não obtemos um novo estado do gás inteiro simplesmente trocando duas partículas. Quando contamos os estados distintos possíveis acessíveis a todo o gás, as

partículas devem ser consideradas como intrinsecamente indistinguíveis. Ao enumerarmos os estados possíveis do gás, não importa *qual* partícula está em *qual* estado de uma partícula, mas apenas *quantas* partículas estão em cada estado s de uma partícula.

As condições de simetria podem ser consideradas como postulados fundamentais da mecânica quântica, e estão intimamente ligados ao spin das partículas. Dois casos possíveis surgem: (a) as partículas têm spin inteiro, ou (b) as partículas têm spin semi-inteiro.

(a) *Partículas com spin inteiro (estatística de Bose-Einstein).*

Este é o caso quando cada partícula tem um spin total, em unidades de \hbar , inteiro, isto é, 0, 1, 2, ... (exemplos podem ser átomos de He^4 ou fótons). A condição de simetria fundamental da mecânica quântica é que a função de onda total Ψ seja *simétrica* (permaneça inalterada) quando duas partículas quaisquer são trocadas. Em símbolos,

$$\Psi(\dots Q_j \dots Q_i \dots) = \Psi(\dots Q_i \dots Q_j \dots). \quad (3)$$

Omitimos os índices s por simplicidade. Portanto a troca de duas partículas *não* leva a um novo estado do gás total. As partículas devem ser consideradas genuinamente indistinguíveis na enumeração dos estados distintos do gás. Não há nenhuma restrição sobre quantas partículas podem estar em um estado s de partícula única. Partículas satisfazendo a condição de simetria acima são ditas obedecer a “estatística de Bose-Einstein” (abreviadamente “estatística BE”) e são chamadas “bósons”.

(b) *Partículas com spin semi-inteiro (estatística de Fermi-Dirac).*

Este caso é aplicável quando cada partícula tem uma momento angular total de spin (medido em unidades de \hbar) que é semi-inteiro, i.e., $1/2, 3/2, \dots$ (exemplos são elétrons ou átomos de He^3). A condição fundamental de simetria da mecânica quântica é que a função de onda total Ψ seja *antisimétrica* (troque de sinal) quando duas partículas quaisquer são trocadas. Em símbolos,

$$\Psi(\dots Q_j \dots Q_i \dots) = -\Psi(\dots Q_i \dots Q_j \dots). \quad (4)$$

Novamente, troca de duas partículas não leva a um estado novo do gás. As partículas devem ser consideradas como indistinguíveis, ao enumerarmos os diferentes estados do gás. Mas a troca de sinal em (4) implica uma consequência adicional. Se duas partículas i e j , ambas no *mesmo* estado de partícula única s , são trocadas, temos

$$\Psi(\dots Q_j \dots Q_i \dots) = \Psi(\dots Q_i \dots Q_j \dots). \quad (5)$$

Mas como a condição fundamental de simetria (4) também deve ser válida, temos

$$\Psi = 0, \quad \text{quando as partículas } i \text{ e } j \text{ estão no mesmo estado } s. \quad (6)$$

Portanto, no caso de Fermi-Dirac não há estados do gás inteiro para os quais duas ou mais partículas estejam no mesmo estado de partícula única. Este é o *princípio de exclusão de Pauli*. Ao enumerarmos os estados distintos do gás devemos lembrar que não podemos ter mais do que uma partícula em qualquer estado de partícula única. Partículas que satisfazem a condição de antisimetria (4) são ditas obedecer a “estatística de Fermi-Dirac” (abreviadamente “estatística FD”) e são chamadas “férmions”.

Ilustração. Um exemplo muito simples ajudará a esclarecer essas ideias. Consideremos um gás com apenas duas partículas, que chamamos A e B . Supomos que cada partícula pode estar em um de três estados quânticos possíveis, $s = 1, 2, 3$. Vamos enumerar os estados possíveis para o gás completo. Isto é o mesmo que perguntar de quantas formas diferentes podemos colocar duas partículas (A e B) em três estados de partícula única (denominados 1, 2, 3).

Estatística de Maxwell-Boltzmann: Consideramos as partículas distinguíveis. Qualquer número de partículas pode estar em qualquer estado.

1	2	3
AB	\dots	\dots
\dots	AB	\dots
\dots	\dots	AB
A	B	\dots
B	A	\dots
A	\dots	B
B	\dots	A
\dots	A	B
\dots	B	A

Cada uma das duas partículas pode estar em qualquer um dos três estados. Portanto existe um total de $3^2 = 9$ estados possíveis para o gás completo.

Estatística de Bose-Einstein: As partículas são consideradas *indistinguíveis*. Qualquer número de partículas pode estar em qualquer estado. A indistinguibilidade implica em $B = A$, de modo que os três estados no caso MB que diferem apenas pela troca de A e B , não são mais contados como distintos. Os estados são como segue,

1	2	3
AA	\dots	\dots
\dots	AA	\dots
\dots	\dots	AA
A	A	\dots
A	\dots	A
\dots	A	A

Existem agora três formas distintas de colocar as partículas no mesmo estado. Existem três formas distintas de colocar as partículas em estados diferentes. Portanto existe um total de $3+3=6$ estados possíveis do gás completo.

Estatística de Fermi-Dirac: As partículas são consideradas *indistinguíveis*. Não mais do que uma partícula pode estar em qualquer estado. Os três estados no caso BE em que duas partículas estão no mesmo estado devem ser eliminados. Os estados são então,

1	2	3
A	A	\dots
A	\dots	A
\dots	A	A

Existe agora um total de apenas 3 estados possíveis para o gás completo.

Este exemplo mostra uma característica de interesse. Definimos

$$\xi \equiv \frac{\text{probabilidade que duas partículas estejam no mesmo estado}}{\text{probabilidade que duas partículas estejam em diferentes estados}}.$$

Temos então para os três casos,

$$\begin{aligned}\xi_{MB} &= \frac{3}{6} = \frac{1}{2}, \\ \xi_{BE} &= \frac{3}{3} = 1, \\ \xi_{FD} &= \frac{0}{3} = 0.\end{aligned}$$

Assim no caso BE existe uma tendência relativamente grande para as partículas estarem no mesmo estado do que na estatística clássica. Por outro lado, no

caso FD existe uma tendência relativamente grande para as partículas estarem em estados diferentes do que na estatística clássica.

Discussão em termos de funções de onda. O mesmo exemplo pode ser discutido de maneira equivalente em termos de funções de onda possíveis para o gás completo. Seja

$\psi_s(Q)$ = função de onda de uma partícula para
uma partícula, com coordenada Q , no estado S .

Como antes, chamamos Ψ a função de onda para o gás completo. Como as partículas são não interagentes, Ψ pode ser escrita como um produto simples de funções de onda de partícula única, ou combinações lineares delas. Vamos considerar novamente cada caso.

Estatística de Maxwell-Boltzmann: Não existe nenhuma condição particular de simetria para trocas de partículas em Ψ . Um conjunto completo de funções de onda Ψ para o gás são então as $3 \times 3 = 9$ funções da forma

$$\psi_i(Q_A)\psi_j(Q_B),$$

com $i, j = 1, 2, 3$.

Estatística de Bose-Einstein: Temos Ψ simétrica quando duas partículas são trocadas. Das nove funções de onda listadas acima podemos construir exatamente apenas seis combinações simétricas. Um conjunto completo, não normalizado, de funções de onda distintas pode ser então as três funções da forma

$$\psi_i(Q_A)\psi_i(Q_B),$$

com $i = 1, 2, 3$, e as três funções da forma

$$\psi_i(Q_A)\psi_j(Q_B) + \psi_i(Q_B)\psi_j(Q_A),$$

com $j > i$; também temos $i, j = 1, 2, 3$.

Estatística de Fermi-Dirac: Temos Ψ antisimétrica quando duas partículas são trocadas. Das nove funções de onda listadas no caso MB podemos construir exatamente apenas três combinações antisimétricas. Um conjunto completo, não normalizado, de funções de onda distintas pode ser então as três funções da forma

$$\psi_i(Q_A)\psi_j(Q_B) - \psi_i(Q_B)\psi_j(Q_A),$$

com $j > i$; também temos $i, j = 1, 2, 3$.

2 Formulação do problema estatístico

Consideremos um gás de partículas idênticas em um volume V , em equilíbrio a temperatura T . Usamos a seguinte notação,

Os estados quânticos possíveis de uma partícula são denotados por r (ou s).

A energia de uma partícula no estado r é ϵ_r .

O número de partículas no estado r é n_r .

Os possíveis estados quânticos para o gás completo são denotados por R .

Como estamos supondo que as interações entre as partículas são desprezíveis, podemos escrever a energia total do gás, quando ele está em um estado R com n_1 partículas no estado $r = 1$, n_2 partículas no estado $r = 2$, etc., como uma expressão aditiva,

$$E_R = n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + n_3\epsilon_3 + \cdots = \sum_r n_r\epsilon_r, \quad (7)$$

em que a soma se estende sobre todos os possíveis estados r de uma partícula. Além disso, se o número total de partículas no gás é N , devemos ter

$$\sum_r n_r = N. \quad (8)$$

Para calcularmos as funções termodinâmicas do gás, como sua entropia, por exemplo, é necessário calcular a função de partição,

$$Z = \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_R e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \cdots)}. \quad (9)$$

A soma é sobre todos os possíveis estados R do gás completo, isto é, essencialmente sobre todos os valores possíveis dos números n_1, n_2, n_3, \dots .

Como $\exp[-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \cdots)]$ é a probabilidade relativa de encontrar o gás em um estado particular com n_1 partículas no estado 1, n_2 partículas no estado 2, etc., podemos escrever para o número médio de partículas em um estado s ,

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_R n_s e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \cdots)}}{\sum_R e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \cdots)}}. \quad (10)$$

Portanto,

$$\bar{n}_s = \frac{1}{Z} \sum_R \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \right) e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} = -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_s},$$

ou

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s}. \quad (11)$$

Portanto o número médio de partículas em uma dado estado s de partícula única também pode ser expresso em termos da função de partição Z .

Cálculo da dispersão. Podemos escrever uma expressão para a dispersão do número de partículas no estado s . Temos a relação geral

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \overline{(n_s - \bar{n}_s)^2} = \overline{n_s^2} - \bar{n}_s^2. \quad (12)$$

Para $\overline{n_s^2}$ temos, por definição,

$$\overline{n_s^2} = \frac{\sum_R n_s^2 e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}}{\sum_R e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}}. \quad (13)$$

Portanto,

$$\overline{n_s^2} = \frac{1}{Z} \sum_R \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \right) \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \right) e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \right)^2 Z,$$

ou

$$\overline{n_s^2} = \frac{1}{\beta^2 Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \epsilon_s^2}. \quad (14)$$

Podemos escrever esse resultado como

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \epsilon_s^2}, \quad (15)$$

ou

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \epsilon_s}. \quad (16)$$

O cálculo de todas as quantidades físicas de interesse requer então apenas o cálculo da função de partição. Vamos ver agora o que significa a soma sobre

todos os estados possíveis R do gás. De acordo com o que vimos anteriormente temos o seguinte.

Estatística de Maxwell-Boltzmann: Devemos somar sobre todos os possíveis números de partículas em cada estado,

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{para cada } r, \quad (17)$$

sujeito à condição de um número fixo de partículas,

$$\sum_r n_r = N. \quad (18)$$

Mas as partículas também têm que ser consideradas *distinguíveis*. Assim qualquer permutação de duas partículas em diferentes estados deve ser contada como um estado distinto do gás inteiro, mesmo que os números $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ permaneçam os mesmos. Isto ocorre porque não é suficiente especificar quantas partículas estão em cada estado de uma partícula, mas é necessário especificar *qual* partícula específica está em *qual* estado.

Estatística de Bose-Einstein e estatística de fótons: As partículas devem ser consideradas indistinguíveis, de modo que apenas a especificação dos números $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ é o bastante para especificar o estado do gás. Assim é necessário apenas somar sobre todos os possíveis números de partículas em cada estado de uma partícula, isto é, sobre os valores possíveis

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{para cada } r. \quad (19)$$

Se o número total de partículas é fixo, esses números devem satisfazer a condição

$$\sum_r n_r = N. \quad (20)$$

Um caso especial simples é quando *não há* nenhuma condição fixando o número total de partículas. Este é o caso de fótons em um volume V , pois os fótons podem ser absorvidos e emitidos pelas paredes do recipiente. Não há condição como (20) para ser satisfeita, e temos o caso especial da “estatística de fótons”.

Estatística de Fermi-Dirac: As partículas novamente devem ser consideradas indistinguíveis, de modo que apenas a especificação dos números $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ é suficiente para especificar o estado do gás. Assim é necessário apenas somar sobre todos os possíveis números de partículas em cada estado de uma partícula, lembrando que não pode haver mais do que uma partícula em qualquer estado. Devemos somar portanto sobre os dois valores possíveis,

$$n_r = 0, 1, \quad \text{para cada } r. \quad (21)$$

Se o número total de partículas é fixo, esses números devem apenas satisfazer a condição

$$\sum_r n_r = N. \quad (22)$$

3 As funções de distribuição quânticas

Antes de calcularmos de maneira sistemática as funções de partição nos vários casos de interesse, vamos discutir as características essenciais da teoria quântica de gases ideais. Começamos notando que existe uma profunda diferença entre gases obedecendo a estatística BE e a estatística FD. Essa diferença se torna maior no limite $T \rightarrow 0$, quando o gás como um todo está em seu estado de menor energia.

Consideremos um gás com um número fixo N de partículas, e supomos que o estado de menor energia de uma única partícula tem energia ϵ_1 . Neste estado a partícula tem essencialmente momento nulo. No caso da estatística BE, onde não há restrição sobre o número de partículas que podem ocupar qualquer estado de uma partícula, a menor energia do gás completo é obtida então se *todas* as N partículas do gás estão no seu estado de menor energia ϵ_1 . Isto descreve a situação em $T = 0$.

Mas no caso da estatística FD não pode haver mais do que uma partícula em qualquer estado de uma única partícula. Se queremos obter a menor energia do gás completo, devemos ocupar os estados de uma partícula de energia crescente. Partimos do estado de menor energia ϵ_1 , ocupando os estados de uma partícula de maior energia sucessivamente, uma partícula de cada vez, até as N partículas estarem distribuídas. O resultado é que, mesmo quando $T = 0$ e o gás está no seu estado de menor energia possível, existem partículas no gás que possuem uma energia bastante alta comparada com ϵ_1 . Assim o gás completo tem uma energia consideravelmente maior do que a energia $N\epsilon_1$, que é o caso da estatística BE. O princípio de exclusão de Pauli tem portanto consequências bastante importantes.

Vamos considerar agora o caso de temperatura arbitrária T e calcular, para os vários casos de interesse, o número médio de partículas \bar{n}_s em um estado particular s . Temos

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_1, n_2, \dots} n_s e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots + n_s \epsilon_s + \dots)}}{\sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots + n_s \epsilon_s + \dots)}} . \quad (23)$$

Somando primeiro sobre os valores possíveis de n_s e rearranjando a ordem da soma, podemos escrever

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \epsilon_s} \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}}{\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \epsilon_s} \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}} . \quad (24)$$

As últimas somas no numerador e no denominador omitem o estado particular s , o que é indicado pelo índice (s) nas somas. Notemos que o denominador nas expressões acima é a função de partição $Z(N)$.

Estatística de fótons. Este é o caso de estatística BE com número total de partículas não especificado. De acordo com nossa discussão anterior, os números n_1, n_2, \dots podem ter todos os valores $n_r = 0, 1, 2, \dots$ para cada r , sem qualquer restrição. As somas $\sum^{(s)}$ no numerador e no denominador na expressão acima são portanto idênticas e se cancelam. Obtemos

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \epsilon_s}}{\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \epsilon_s}} . \quad (25)$$

A expressão acima pode ser escrita como

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \ln \left(\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \epsilon_s} \right) . \quad (26)$$

A última soma é uma série geométrica infinita que pode ser somada,

$$\sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta n_s \epsilon_s} = 1 + e^{-\beta \epsilon_s} + e^{-2\beta \epsilon_s} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_s}} .$$

Portanto,

$$\bar{n}_s = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_s}) = \frac{e^{-\beta \epsilon_s}}{1 - e^{-\beta \epsilon_s}} , \quad (27)$$

ou

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_s} - 1}. \quad (28)$$

Esta é a chamada “distribuição de Planck”.

Estatística de Fermi-Dirac. Consideremos agora o número total N de partículas fixo. Isso torna o cálculo um pouco mais complicado. No caso FD a soma sobre os números n_1, n_2, \dots é tal que $n_r = 0$ e 1 para cada r , sempre satisfazendo

$$\sum_r n_r = N. \quad (29)$$

Essa restrição implica que, por exemplo, se uma partícula está no estado s , a soma $\sum^{(s)}$ se estende sobre as restantes $(N - 1)$ partículas, que podem estar em qualquer outro estado que não s . Definimos então a soma $\sum^{(s)}$, sobre todos os estados exceto s , pela abreviação

$$Z_s(N) \equiv \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)}, \quad (30)$$

se N partículas devem ser distribuídas sobre os estados restantes,

$$\sum_r^{(s)} n_r = N, \quad (\text{estado } s \text{ omitido da soma}).$$

Somando explicitamente sobre $n_s = 0$ e 1 temos

$$\bar{n}_s = \frac{0 + e^{-\beta\epsilon_s} Z_s(N - 1)}{Z_s(N) + e^{-\beta\epsilon_s} Z_s(N - 1)}.$$

O denominador é a função de partição $Z(N)$. A expressão acima pode ser escrita como

$$\bar{n}_s = \frac{1}{[Z_s(N)/Z_s(N - 1)]e^{\beta\epsilon_s} + 1}.$$

Podemos simplificar essa expressão relacionando $Z_s(N - 1)$ e $Z_s(N)$. Se $\Delta N \ll N$,

$$\ln Z_s(N - \Delta N) = \ln Z_s(N) - \frac{\partial \ln Z_s}{\partial N} \Delta N = \ln Z_s(N) - \alpha_s \Delta N,$$

ou

$$Z_s(N - \Delta N) = Z_s(N) e^{-\alpha_s \Delta N},$$

com

$$\alpha_s \equiv \frac{\partial \ln Z_s}{\partial N}. \quad (31)$$

Como $Z_s(N)$ é uma soma sobre muitos estados, é razoável esperar que a variação do seu logaritmo com o número total de partículas N seja pouco sensível a qual estado particular s é omitido na soma. Vamos então fazer a aproximação, a ser verificada posteriormente, que α_s é independente de s , de modo que

$$\alpha_s = \alpha, \quad (32)$$

para todos os estados s . Podemos então escrever α em termos da derivada da função de partição total, sobre *todos* os estados,

$$\alpha = \frac{\partial \ln Z}{\partial N}. \quad (33)$$

Considerando $\Delta N = 1$ temos então

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1}. \quad (34)$$

Esta é a chamada “distribuição de Fermi-Dirac”.

O parâmetro α pode ser determinado da condição (29), que em termos dos valores médios é

$$\sum_r \bar{n}_r = N, \quad (35)$$

ou

$$\sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} + 1} = N. \quad (36)$$

Notemos que a energia livre de Helmholtz é $F = -kT \ln Z$, logo podemos escrever α como

$$\alpha = -\frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial N} = -\frac{\mu}{kT} = -\beta \mu, \quad (37)$$

com μ sendo o potencial químico usual. O resultado (34) pode ser escrito então como

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1}. \quad (38)$$

Vemos que $\bar{n}_s \rightarrow 0$ se ϵ_s aumenta bastante. Também vemos que, como o denominador na expressão para \bar{n}_s é sempre maior do que um, segue que $\bar{n}_s \leq 1$. Assim,

$$0 \leq \bar{n}_s \leq 1,$$

uma relação que reflete a condição imposta pelo princípio de exclusão de Pauli.

Observação sobre a validade da aproximação. Vimos que a função de partição pode ser escrita como

$$Z(N) = Z_s(N) + e^{-\beta\epsilon_s} Z_s(N-1) = Z_s(N)(1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon_s}),$$

ou

$$\ln Z = \ln Z_s + \ln(1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon_s}).$$

Portanto,

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial N} = \frac{\partial \ln Z_s}{\partial N} - \frac{e^{-\alpha-\beta\epsilon_s}}{1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon_s}} \frac{\partial \alpha}{\partial N},$$

ou

$$\alpha = \alpha_s - \bar{n}_s \frac{\partial \alpha}{\partial N}.$$

A condição (32) é satisfeita então se temos

$$\bar{n}_s \frac{\partial \alpha}{\partial N} \ll \alpha, \quad (39)$$

ou, no caso da estatística FD, onde $\bar{n}_s < 1$, se $\partial \alpha / \partial N \ll \alpha$. Ou seja, se o número de partículas N é grande o bastante para o potencial químico não mudar apreciavelmente quando uma partícula é somada ao sistema.

Estatística de Bose-Einstein. A discussão aqui é semelhante ao caso FD. A soma (24) estende-se sobre todos os valores de n_1, n_2, \dots , tais que $n_r = 0, 1, 2, \dots$ para cada r . A situação agora, contudo, é diferente do caso de fótons porque estes números devem satisfazer sempre a condição (29), de um número total fixo N de partículas. Fazendo a soma em (24) temos

$$\bar{n}_s = \frac{0 + e^{-\beta\epsilon_s} Z_s(N-1) + 2e^{-2\beta\epsilon_s} Z_s(N-2) + \dots}{Z_s(N) + e^{-\beta\epsilon_s} Z_s(N-1) + e^{-2\beta\epsilon_s} Z_s(N-2) + \dots}.$$

Usando os resultados anteriores podemos escrever

$$\bar{n}_s = \frac{Z_s(N)[0 + e^{-\beta\epsilon_s}e^{-\alpha} + 2e^{-2\beta\epsilon_s}e^{-2\alpha} + \dots]}{Z_s(N)[1 + e^{-\beta\epsilon_s}e^{-\alpha} + e^{-2\beta\epsilon_s}e^{-2\alpha} + \dots]},$$

ou

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-n_s(\alpha + \beta\epsilon_s)}}{\sum_{n_s} e^{-n_s(\alpha + \beta\epsilon_s)}}. \quad (40)$$

Mas esta expressão é semelhante a (25), exceto que $\beta\epsilon_s$ é substituído por $(\alpha + \beta\epsilon_s)$. O restante do cálculo é idêntico, e nos dá

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta\epsilon_s} - 1}. \quad (41)$$

Essa é a chamada “distribuição de Bose-Einstein”. Notemos que \bar{n}_s pode ser bastante grande nesse caso. O parâmetro α pode ser determinado novamente por (35), isto é,

$$\sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta\epsilon_s} - 1} = N. \quad (42)$$

Também temos aqui $\alpha = -\beta\mu$, de modo que podemos escrever

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} - 1}. \quad (43)$$

No caso de fótons, as somas são realizadas sem qualquer restrição sobre o número total N de partículas, de modo que $Z(N)$ [ou $Z_s(N)$] não depende de N . Então $\alpha = 0$, e a distribuição de Bose-Einstein, eq. (41), reduz-se à distribuição de Planck, eq.(28).

Isso completa a discussão das características principais da estatística quântica de gases ideais. No entanto, é instrutivo investigar em detalhe nos vários casos, não apenas as funções de distribuição \bar{n}_s , mas também as funções termodinâmicas, como a entropia, e a magnitude das flutuações no número de partículas em um dado estado. Vamos então calcular a função de partição Z para cada caso, isto é, vamos encontrar uma expressão explícita para Z em termos dos níveis de energia de uma *única* partícula. O restante do cálculo envolve então apenas o problema relativamente simples, de encontrar os níveis de energia de uma única partícula.

4 A estatística de Maxwell-Boltzmann

Para efeitos de comparação, vamos estudar primeiro o caso clássico da estatística de Maxwell-Boltzmann. A função de partição é

$$Z = \sum_R e^{-\beta(n_1\epsilon_1+n_2\epsilon_2+\dots)}, \quad (44)$$

em que a soma é para ser feita sobre todos os estados R do gás, isto é, somando sobre todos os valores possíveis dos números n_r , considerando a *distinguibidade* das partículas. Se há um total de N moléculas, para um *dado* conjunto de valores $\{n_1, n_2, \dots\}$, existem

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\dots}$$

maneiras possíveis de distribuir as partículas nos estados de uma partícula, de modo que haja n_1 partículas no estado 1, n_2 partículas no estado 2, etc. Como as partículas são distinguíveis, cada um desses arranjos corresponde a um estado *distinto* do gás completo. A função de partição é então

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1!n_2!\dots} e^{-\beta(n_1\epsilon_1+n_2\epsilon_2+\dots)}, \quad (45)$$

em que a soma estende-se sobre todos os valores $n_r = 0, 1, 2, \dots$ para cada r , com a condição

$$\sum_r n_r = N. \quad (46)$$

Podemos escrever (45) como

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

que é exatamente a expansão de um polinômio,

$$Z = (e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + \dots)^N,$$

ou

$$\ln Z = N \ln \left(\sum_r e^{-\beta\epsilon_r} \right). \quad (47)$$

O argumento do logaritmo é simplesmente a função de partição para uma única partícula.

Método alternativo. Podemos escrever a função de partição do gás completo como

$$Z = \sum_{r_1, r_2, \dots} e^{-\beta(\epsilon_{r_1} + \epsilon_{r_2} + \dots + \epsilon_{r_N})}, \quad (48)$$

em que a soma agora é sobre todos os possíveis *estados* de *cada* partícula individual. Esta forma de somar considera partículas como distinguíveis e produz termos distintos na soma quando [a partícula 1 está no estado r_1 e a partícula 2 está no estado r_2] e quando [a partícula 2 está no estado r_1 e a partícula 1 está no estado r_2]. A expressão (48) pode ser fatorada,

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{r_1, r_2, \dots} e^{-\beta\epsilon_{r_1}} e^{-\beta\epsilon_{r_2}} \dots, \\ &= \left[\sum_{r_1} e^{-\beta\epsilon_{r_1}} \right] \left[\sum_{r_2} e^{-\beta\epsilon_{r_2}} \right] \dots, \end{aligned}$$

ou

$$Z = \left[\sum_{r_1} e^{-\beta\epsilon_{r_1}} \right]^N, \quad (49)$$

que é idêntica ao resultado (47).

Com a função de partição podemos obter o número médio de partículas em cada estado,

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

ou

$$\bar{n}_s = N \frac{e^{-\beta\epsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}}. \quad (50)$$

Esta é a “distribuição de Maxwell-Boltzmann”. Este resultado, é claro, é exatamente o que encontramos previamente no tratamento clássico da distribuição canônica para uma única partícula.

Cálculo da dispersão. Calculando a dispersão temos

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \epsilon_s} = \bar{n}_s - \frac{\bar{n}_s^2}{N},$$

ou

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s \left(1 - \frac{\bar{n}_s}{N}\right) \approx \bar{n}_s. \quad (51)$$

Este último passo segue de $\bar{n}_s \ll N$, a menos que a temperatura seja extremamente baixa. A dispersão relativa é então

$$\frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^2} = \frac{1}{\bar{n}_s}. \quad (52)$$

Exemplo: Consideremos um gás de N partículas idênticas. Vimos que a função de partição é

$$\ln Z = N \ln \left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right).$$

Definimos a função de partição para *uma* partícula,

$$\zeta \equiv \sum_r e^{-\beta \epsilon_r},$$

logo,

$$\ln Z = N \ln \zeta.$$

Calculando ζ no limite contínuo temos

$$\zeta = \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \rightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3 \mathbf{p} e^{-\beta p^2/2m},$$

em que usamos a relação

$$\sum_r \rightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3 \mathbf{p},$$

que será justificada adiante. Também substituímos

$$\epsilon_r \rightarrow \epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{p^2}{2m},$$

pois as partículas possuem apenas energia cinética. Calculando as integrais no momento obtemos

$$\zeta = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2}.$$

O número médio de partículas em um dado estado é

$$\bar{n}_s = N \frac{e^{-\beta\epsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}} \rightarrow \bar{n}_{\mathbf{p}} = N \frac{e^{-\beta p^2/2m}}{\zeta}.$$

5 A estatística de fótons

A função de partição é dada por

$$Z = \sum_R e^{-\beta(n_1\epsilon_1+n_2\epsilon_2+\dots)}, \quad (53)$$

em que a soma é sobre todos os valores $n_r = 0, 1, 2, \dots$ para cada r , *sem* qualquer restrição. Assim,

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta n_1 \epsilon_1} e^{-\beta n_2 \epsilon_2} \dots, \quad (54)$$

ou

$$Z = \left(\sum_{n_1} e^{-\beta n_1 \epsilon_1} \right) \left(\sum_{n_2} e^{-\beta n_2 \epsilon_2} \right) \dots \quad (55)$$

Cada soma é uma série geométrica infinita que pode ser somada. Obtemos portanto,

$$Z = \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_1}} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_2}} \right) \dots, \quad (56)$$

ou

$$\ln Z = - \sum_r \ln(1 - e^{-\beta\epsilon_r}). \quad (57)$$

O número médio de partículas no estado s é

$$\bar{n}_s = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} = \frac{e^{-\beta\epsilon_s}}{1 - e^{-\beta\epsilon_s}},$$

ou

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_s} - 1}. \quad (58)$$

Obtemos novamente a distribuição de Planck, eq.(28).

Cálculo da dispersão. Calculando a dispersão temos

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \epsilon_s} = \frac{e^{\beta \epsilon_s}}{(e^{\beta \epsilon_s} - 1)^2},$$

ou

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \frac{(e^{\beta \epsilon_s} - 1) + 1}{(e^{\beta \epsilon_s} - 1)^2} = \bar{n}_s + \bar{n}_s^2. \quad (59)$$

Portanto,

$$\frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^2} = \frac{1}{\bar{n}_s} + 1. \quad (60)$$

Notemos que essa dispersão é maior do que no caso MB. Para fótons, então, a dispersão relativa *não* se torna arbitrariamente pequena, mesmo se $\bar{n}_s \gg 1$.

6 A estatística de Bose-Einstein

A função de partição novamente é

$$Z = \sum_R e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}, \quad (61)$$

onde, de acordo com nossas discussões anteriores, a soma é sobre todos os valores

$$n_r = 0, 1, 2, \dots \quad \text{para cada } r. \quad (62)$$

Diferentemente do caso de fótons, contudo, esses números agora devem satisfazer a condição

$$\sum_r n_r = N, \quad (63)$$

com N sendo o número total de partículas no gás. Esta condição impõe complicações.

Há várias formas de tratar o problema representado por (63). Vamos usar uma aproximação semelhante à descrita no capítulo 6. Como resultado de (63), Z depende do número total N de partículas no sistema. Se o número de partículas fosse N' em vez de N , a função de partição teria outro valor $Z(N')$. Como há muitos termos na soma em (61), $Z(N')$ é uma função rapidamente crescente de N' . Mas devido a (63), estamos interessados apenas no valor de Z para $N' = N$. Podemos, no entanto, explorar a propriedade de crescimento rápido

de $Z(N')$, notando que a multiplicação pela função rapidamente decrescente $e^{-\alpha N'}$ produz uma função $Z(N')e^{-\alpha N'}$, com um máximo bem pronunciado que pode ser escolhido em $N' = N$, por uma escolha apropriada do parâmetro positivo α . Uma soma dessa função sobre *todos* os números possíveis N' então seleciona apenas aqueles termos de interesse próximos a $N' = N$,

$$\sum_{N'} Z(N')e^{-\alpha N'} = Z(N)e^{-\alpha N} \Delta^* N', \quad (64)$$

com o lado direito sendo o valor máximo da soma multiplicado pela largura $\Delta^* N'$ do máximo (com $\Delta^* N' \ll N$).

Definimos agora

$$\mathcal{Z} \equiv \sum_{N'} Z(N')e^{-\alpha N'}. \quad (65)$$

Tomando o logaritmo de (64) obtemos, em uma *excelente* aproximação,

$$\ln Z(N) = \alpha N + \ln \mathcal{Z}, \quad (66)$$

onde desprezamos o termo $\ln(\Delta^* N')$. A soma (65) é facilmente feita, pois se estende sobre todos os valores possíveis *sem* qualquer restrição. A quantidade \mathcal{Z} é chamada uma “grand-função de partição”.

Vamos calcular \mathcal{Z} . Temos

$$\mathcal{Z} = \sum_R e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} e^{-\alpha(n_1 + n_2 + \dots)}, \quad (67)$$

onde a soma é sobre todos os possíveis números (62), sem restrição. Reagrupando termos temos

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_R e^{-(\alpha + \beta \epsilon_1)n_1 - (\alpha + \beta \epsilon_2)n_2 - \dots}, \\ &= \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_1)n_1} \right) \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_2)n_2} \right) \dots \end{aligned}$$

Isto é justamente um produto de séries geométricas simples. Assim,

$$\mathcal{Z} = \left(\frac{1}{1 - e^{-(\alpha + \beta \epsilon_1)}} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-(\alpha + \beta \epsilon_2)}} \right),$$

ou

$$\ln \mathcal{Z} = - \sum_r \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}). \quad (68)$$

A eq.(66) então nos dá

$$\ln Z = \alpha N - \sum_r \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}). \quad (69)$$

Nosso argumento supõe que α é escolhido de modo que $Z(N')e^{-\alpha N'}$ tem seu máximo em $N' = N$, isto é,

$$\frac{\partial}{\partial N'} [\ln Z(N') - \alpha N'] = \frac{\partial \ln Z(N)}{\partial N} - \alpha = 0. \quad (70)$$

Usando (66) a condição acima pode ser escrita como

$$\left[\alpha + \left(N + \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha} \right) \frac{\partial \alpha}{\partial N} \right] - \alpha = 0,$$

ou

$$N + \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} = 0. \quad (71)$$

A expressão acima fica, usando (69),

$$N - \sum_r \frac{e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}}{1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}} = 0,$$

ou

$$\sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} - 1} = N. \quad (72)$$

Esta expressão determina α como uma função de N e ϵ_r .

Calculando \bar{n}_s temos

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} = -\frac{1}{\beta} \left[-\frac{\beta e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}}{1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}} + \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} \right].$$

O último termo se anula devido a (71). O resultado é

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} - 1}. \quad (73)$$

Obtemos novamente a distribuição de Bose-Einstein. Notemos que a condição (72) que determina α é equivalente a

$$\sum_r \bar{n}_r = N, \quad (74)$$

a condição de número total de partículas fixo.

O potencial químico do gás é dado por

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -kT\alpha,$$

onde usamos (70). Portanto o parâmetro

$$\alpha = -\beta\mu, \quad (75)$$

é diretamente relacionado ao potencial químico do gás. No caso de fótons, onde não há restrição quanto ao número total de partículas, Z é independente de N . Temos então $\alpha = 0$, e nossos resultados se reduzem aos anteriores.

Cálculo da dispersão. Temos

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \epsilon_s} = \frac{1}{\beta} \frac{e^{\alpha+\beta\epsilon_s}}{(e^{\alpha+\beta\epsilon_s} - 1)^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} + \beta \right).$$

Mas,

$$\frac{e^{\alpha+\beta\epsilon_s}}{(e^{\alpha+\beta\epsilon_s} - 1)^2} = \frac{(e^{\alpha+\beta\epsilon_s} - 1) + 1}{(e^{\alpha+\beta\epsilon_s} - 1)^2} = \bar{n}_s + \bar{n}_s^2.$$

Portanto,

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s(1 + \bar{n}_s) \left(1 + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} \right) \approx \bar{n}_s(1 + \bar{n}_s), \quad (76)$$

e

$$\frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^2} \approx \frac{1}{\bar{n}_s} + 1, \quad (77)$$

em que desprezamos o termo $\partial\alpha/\partial\epsilon_s$. Esse termo é geralmente muito pequeno, pois α é para ser determinado por (72), e a menos que a temperatura seja muito baixa, uma pequena variação em *uma* energia ϵ_s deixa a soma, e portanto α , essencialmente inalterada.

Notemos que (77) é exatamente igual ao resultado obtido para fótons. A dispersão relativa é maior do que no caso MB, novamente, e *não* fica arbitrariamente pequena mesmo quando $\bar{n}_s \gg 1$.

Podemos calcular o termo desprezado em (76), diferenciando (72) em relação a ϵ_s . Assim,

$$-\frac{\beta e^{\alpha+\beta\epsilon_s}}{(e^{\alpha+\beta\epsilon_s}-1)^2} - \sum_r \frac{e^{\alpha+\beta\epsilon_r}}{(e^{\alpha+\beta\epsilon_r}-1)^2} \frac{\partial\alpha}{\partial\epsilon_s} = 0,$$

ou

$$-\beta(\bar{n}_s + \bar{n}_s^2) - \left[\sum_r (\bar{n}_r + \bar{n}_r^2) \right] \frac{\partial\alpha}{\partial\epsilon_s} = 0.$$

Portanto,

$$\frac{\partial\alpha}{\partial\epsilon_s} = -\beta \frac{\bar{n}_s(1 + \bar{n}_s)}{\sum_r \bar{n}_r(1 + \bar{n}_r)},$$

e

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s(1 + \bar{n}_s) \left[1 - \frac{\bar{n}_s(1 + \bar{n}_s)}{\sum_r \bar{n}_r(1 + \bar{n}_r)} \right]. \quad (78)$$

A dispersão é ligeiramente menor do que se desprezamos o último termo. Se temos $T \rightarrow 0$, todas as partículas tendem a estar no estado de uma partícula $s = 1$ de menor energia, de modo que $\bar{n}_1 \approx N$ enquanto $\bar{n}_s \approx 0$ para todos os outros estados. O termo de correção em (78) é então importante, pois prediz que a flutuação no número de partículas no estado fundamental $s = 1$ tende a zero.

7 A estatística de Fermi-Dirac

A discussão aqui é bastante semelhante ao caso BE. No cálculo da função de partição, contudo, as somas são apenas sobre os dois valores

$$n_r = 0 \text{ e } 1 \quad \text{para cada } r, \quad (79)$$

novamente com a condição (63) sobre o número total de partículas. Temos

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1 + \epsilon_1 + n_2 + \epsilon_2 + \dots)}, \\ &= \left(\sum_{n_1=0}^1 e^{-(\alpha + \beta\epsilon_1)n_1} \right) \left(\sum_{n_2=0}^1 e^{-(\alpha + \beta\epsilon_2)n_2} \right) \dots \end{aligned} \quad (80)$$

Cada soma consiste apenas de dois termos e é, portanto, trivial,

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= (1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_1})(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_2}) \dots, \\ \ln \mathcal{Z} &= \sum_r \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}).\end{aligned}\tag{81}$$

A função de partição é então

$$\ln Z = \alpha N + \sum_r \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}).\tag{82}$$

Exceto por algumas trocas de sinal importantes, essa expressão é da mesma forma que o caso BE. Temos novamente α determinado por

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} = N - \sum_r \frac{e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}}{1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}} = 0,$$

ou

$$\sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} + 1} = N.\tag{83}$$

Cada termo dessa soma é \bar{n}_s , pois

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} = \frac{1}{\beta} \frac{\beta e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}}{1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}},$$

ou

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1}.\tag{84}$$

Obtemos novamente a distribuição de Fermi-Dirac. O parâmetro α é novamente relacionado com o potencial químico μ por $\alpha = -\beta\mu$.

Cálculo da dispersão. Temos

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \epsilon_s} = \frac{1}{\beta} \frac{e^{\alpha + \beta \epsilon_s}}{(e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1)^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} + \beta \right).$$

Mas,

$$\frac{e^{\alpha + \beta \epsilon_s}}{(e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1)^2} = \frac{(e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1) - 1}{(e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1)^2} = \bar{n}_s - \bar{n}_s^2.$$

Portanto,

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s(1 - \bar{n}_s) \left(1 + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} \right) \approx \bar{n}_s(1 - \bar{n}_s), \quad (85)$$

e

$$\frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^2} \approx \frac{1}{\bar{n}_s} - 1. \quad (86)$$

A dispersão relativa é assim menor do que no caso MB. Se $\bar{n}_s \rightarrow 1$, o máximo valor possível de acordo com o princípio de exclusão, a dispersão se anula. Não há flutuações em \bar{n}_s para estados completamente preenchidos.

8 Estatística quântica no limite clássico

Podemos resumir as seções anteriores sobre estatística quântica de gases ideais com a relação,

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} \pm 1}, \quad (87)$$

em que o sinal superior se refere à estatística FD e o sinal inferior à estatística BE. Se o gás consiste de um número fixo N de partículas, o parâmetro α é determinado pela condição,

$$\sum_r \bar{n}_r = \sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} \pm 1} = N. \quad (88)$$

A função de partição Z do gás é dada por,

$$\ln Z = \alpha N \pm \sum_r \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}). \quad (89)$$

Vamos investigar agora o comportamento de α em alguns casos limites. Consideramos primeiro o caso de um gás a uma dada temperatura com concentração suficientemente pequena, isto é, com N suficientemente pequeno. A relação (88) pode ser satisfeita apenas se cada termo da soma é suficientemente pequeno, $\bar{n}_r \ll 1$ ou $\exp(\alpha + \beta \epsilon_r) \gg 1$ para todos os estados r . Da mesma forma, consideramos o caso de um gás com número fixo N de partículas, quando sua temperatura é suficientemente grande, ou seja, quando β é pequeno. Os termos apreciáveis em (88) são aqueles para os quais $\beta \epsilon_r \ll \alpha$. Segue que, se $\beta \rightarrow 0$, um número crescente de termos com valores grandes de ϵ_r contribuem para a soma. Para que a soma não exceda N , o parâmetro α de se tornar grande o bastante para que cada termo da soma seja pequeno. Devemos ter novamente $\exp(\alpha + \beta \epsilon_r) \gg 1$ ou $\bar{n}_r \ll 1$ para todos os estados

r . Concluimos que, se a concentração é bastante pequena ou a temperatura é suficientemente alta, α deve ser grande para que, para todo estado r ,

$$e^{\alpha+\beta\epsilon_r} \gg 1. \quad (90)$$

Equivalentemente isso significa que os números de ocupação se tornam pequenos, de modo que, para todo estado r ,

$$\bar{n}_r \ll 1. \quad (91)$$

Chamamos o limite de concentração suficientemente baixa ou temperatura suficientemente alta, em que (90) ou (91) são satisfeitas, de “limite clássico”. Nesse limite segue de (90) e (87), para *ambas* as estatísticas FD e BE,

$$\bar{n}_r = e^{-\alpha-\beta\epsilon_r}. \quad (92)$$

O parâmetro α é determinado pela condição,

$$\sum_r e^{-\alpha-\beta\epsilon_r} = e^{-\alpha} \sum_r e^{-\beta\epsilon_r} = N,$$

ou,

$$e^{-\alpha} = N \left(\sum_r e^{-\beta\epsilon_r} \right)^{-1}. \quad (93)$$

Portanto,

$$\bar{n}_r = N \frac{e^{-\beta\epsilon_r}}{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}}, \quad (94)$$

de modo que, no limite de concentração suficientemente baixa ou temperatura suficientemente alta, as leis de distribuição quânticas, tanto FD quanto BE, se reduzem à distribuição MB.

Esse resultado está de acordo com a discussão no capítulo 7, quando estimamos quantitativamente quanto a temperatura deve ser alta ou a concentração baixa, para os resultados clássicos serem válidos.

Consideramos agora a função de partição (89). No limite clássico, com (90) satisfeita, podemos expandir o logaritmo em (89), obtendo,

$$\ln Z = \alpha N \pm \sum_r (\pm e^{-\alpha-\beta\epsilon_r}) = \alpha N + N.$$

Usando (93),

$$\alpha = -\ln N + \ln \left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right).$$

Portanto,

$$\ln Z = -N \ln N + N + N \ln \left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right). \quad (95)$$

Esta expressão *não* é igual à função de partição Z_{MB} em (83) para a estatística MB,

$$\ln Z_{MB} = N \ln \left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right). \quad (96)$$

De fato,

$$\ln Z = \ln Z_{MB} - (N \ln N - N) = \ln Z_{MB} - N!,$$

ou,

$$Z = \frac{Z_{MB}}{N!}, \quad (97)$$

em que usamos a fórmula de Stirling para N grande. O fator $N!$ corresponde ao número de permutações possíveis das partículas, o que é sem significado físico se as partículas são idênticas. Este fator é precisamente o que precisamos adicionar *ad hoc* no capítulo 7 para corrigirmos as consequências não-físicas do paradoxo de Gibbs. Nessa seção justificamos a discussão no capítulo 7 como sendo apropriada para um gás tratado propriamente pela mecânica quântica, no limite de concentração suficientemente baixa ou temperatura suficientemente alta. A função de partição é automaticamente corrigida por (95), não há paradoxo de Gibbs, e tudo é consistente.

Um gás no limite clássico com (92) satisfeita é dito ser “não-degenerado”. Por outro lado, se a concentração e a temperatura são tais que as distribuições FD ou BE (87) devem ser usadas, o gás é dito ser “degenerado”.

A figura 1 mostra o número médio de partículas por estado quântico, como função da energia do estado. Notemos que no caso FD $\bar{n} < 1$, e para $\epsilon = \mu$ temos $\bar{n} = 1/2$.

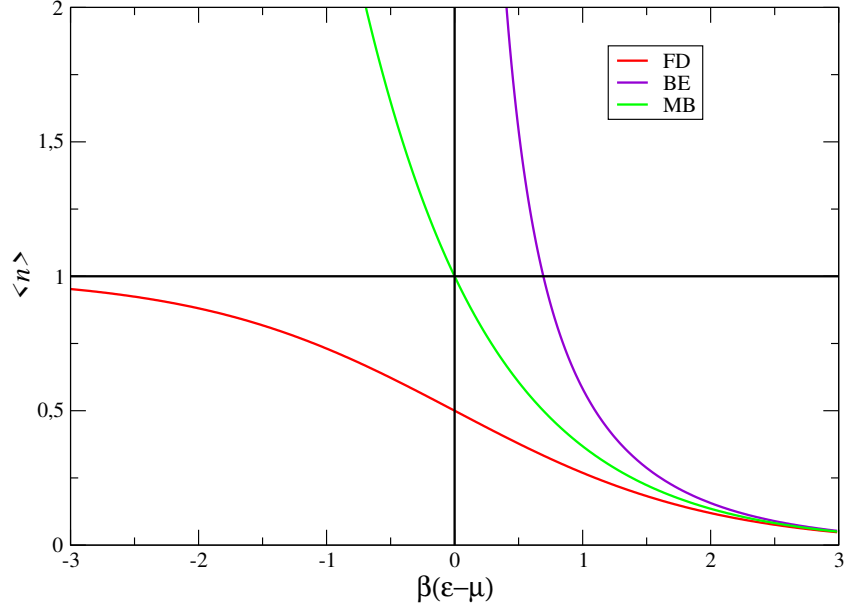


Fig. 1. Número médio de partículas em um estado quântico como função da energia ϵ do estado, para as estatísticas de Fermi-Dirac (FD), Bose-Einstein (BE), e Maxwell-Boltzmann (MB), ou clássica.

A figura 2 mostra a distribuição de Fermi-Dirac em diferentes temperaturas.

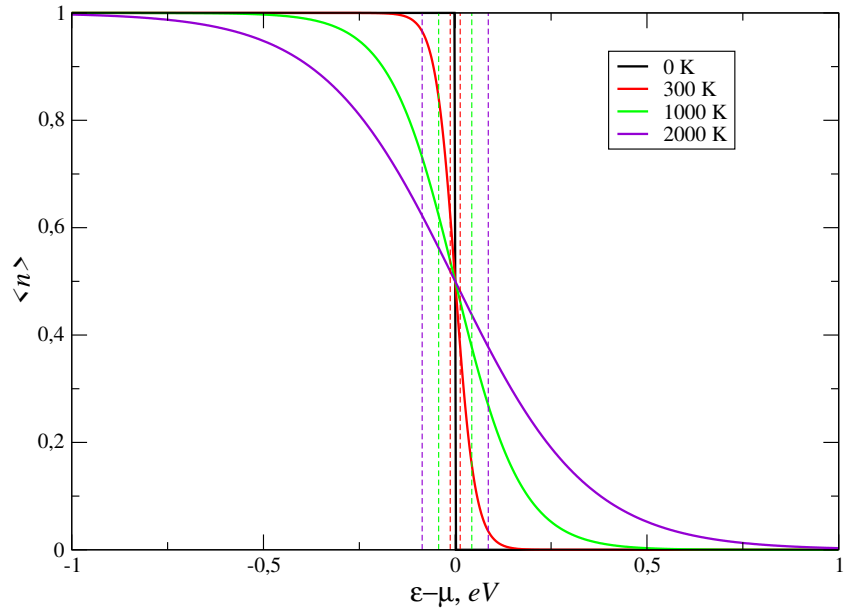


Fig. 2. Distribuição de Fermi-Dirac em diferentes temperaturas. As linhas tracejadas mostram uma faixa de largura kT . Temos, respectivamente, $kT = 0$, 0,025875 eV, 0,08625 eV, 0,1725 eV.

9 Estados quânticos de uma única partícula

Função de onda. Para completarmos a discussão do problema estatístico é necessário enumerar os estados quânticos possíveis s , e as energias correspondentes ϵ_s de uma única partícula não interagente. Consideremos a partícula não relativística com massa m , vetor posição \mathbf{r} , e momento \mathbf{p} . Supomos que a partícula está em um volume V , dentro do qual a partícula não está sujeita a nenhuma força. A função de onda $\Psi(\mathbf{r}, t)$ da partícula é então descrita por uma onda plana da forma

$$\Psi = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} = \psi(\mathbf{r})e^{-i\omega t}, \quad (98)$$

que se propaga na direção especificada pelo “vetor de onda” \mathbf{k} , com amplitude constante A . A energia ϵ da partícula é relacionada à frequência ω por

$$\epsilon = \hbar\omega, \quad (99)$$

e o momento é relacionado ao vetor de onda \mathbf{k} pela relação de de Broglie,

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \quad (100)$$

Temos então

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (101)$$

A justificativa básica para essas afirmações é, claro, o fato que Ψ deve satisfazer a equação de Schrödinger,

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \mathcal{H}\Psi. \quad (102)$$

O hamiltoniano é formado pela energia cinética, isto é,

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}p^2 = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla\right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2,$$

com

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Escrevendo

$$\Psi = \psi e^{-i\omega t} = \psi e^{-(i/\hbar)\epsilon t}, \quad (103)$$

onde ψ não depende do tempo, (102) reduz-se à equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\mathcal{H}\psi = \epsilon\psi, \quad (104)$$

ou

$$\nabla^2\psi + \frac{2m\epsilon}{\hbar^2}\psi = 0. \quad (105)$$

A equação (104) mostra que ϵ corresponde aos valores possíveis de \mathcal{H} e é portanto a energia da partícula. A equação de onda (105) tem soluções da forma geral

$$\psi = Ae^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (106)$$

onde \mathbf{k} é o “vetor de onda” constante, com componentes k_x , k_y , k_z . Substituindo (106) em (105) obtemos

$$-(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) + \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} = 0.$$

Portanto,

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (107)$$

e ϵ é uma função apenas do módulo de \mathbf{k} . Como

$$\mathbf{p}\psi = \frac{\hbar}{i}\nabla\psi = \hbar\mathbf{k}\psi,$$

obtemos (100) e (101).

Até agora consideramos apenas graus de liberdade translacionais. Se a partícula também tem um momento angular de spin intrínseco, a situação é apenas um pouco mais complicada. Existe simplesmente uma função diferente ψ para cada orientação possível do spin. Por exemplo, se a partícula tem spin 1/2 (como um elétron), então há duas possíveis funções de onda ψ_{\pm} , correspondentes aos dois valores possíveis $m = \pm 1/2$ do número quântico especificando a orientação do momento angular de spin da partícula.

Condições de contorno e enumeração de estados. A função de onda ψ deve satisfazer certas condições de contorno. Assim, nem todos os valores

possíveis de \mathbf{k} , ou \mathbf{p} , são permitidos, mas apenas certos valores discretos. As energias correspondentes da partícula são então quantizadas devido a (101).

As condições de contorno podem ser tratadas de uma forma geral e simples, na situação usual onde o recipiente contendo o gás de partículas é grande o bastante, de modo que sua menor dimensão linear L é muito maior que o comprimento de onda de de Broglie, $\lambda = 2\pi/k$, da partícula em consideração. Essa condição é geralmente satisfeita para essencialmente todas as moléculas do gás, pois uma ordem típica de magnitude, já estimada no capítulo 7, é $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$ para um átomo de energia térmica a temperatura ambiente. Dessa forma, as propriedades detalhadas das paredes do recipiente são de pouca importância, na descrição do comportamento de uma partícula em seu interior. De fato, a fração de partículas próximas da superfície do recipiente, isto é, dentro de uma distância λ das paredes, é da ordem de $\lambda L^2/L^3 = \lambda/L$, e é assim desprezível para um recipiente macroscópico. Fazendo o argumento mais preciso, consideramos qualquer elemento de volume macroscópico, que seja grande comparado com λ , e que se encontra no interior do recipiente, de modo que esteja distante das paredes por distâncias grandes comparadas com λ . A função de onda em qualquer região do container pode sempre ser escrita como uma superposição de ondas planas da forma (98), com todos os vetores de onda possíveis \mathbf{k} . Podemos considerar assim o volume citado como sendo atravessado por ondas da forma (98), em todas as direções possíveis especificadas por \mathbf{k} , e com todos os comprimento de onda possíveis relacionados ao módulo de \mathbf{k} . Como as paredes estão bastante longe comparado com λ , não importa como uma onda é refletida das paredes, ou qual onda é refletida um certo número de vezes, antes de passar novamente pelo elemento de volume em consideração. O número de ondas de cada tipo atravessando esse elemento de volume é praticamente independente desses detalhes, ou de como a forma ou propriedades das paredes possam ser modificadas. De fato, é mais simples se imaginamos as paredes a uma distância infinita, isto é, eliminamos as paredes do problema.

Esses comentários mostram que, ao discutirmos as propriedades de um gás em qualquer região, menos na vizinhança imediata das paredes, a natureza exata das condições de contorno sobre cada partícula não é importante. Podemos então formular o problema de modo que as condições de contorno sejam as mais simples possíveis. Escolhemos então o recipiente, de volume V , como um paralelepípedo retangular, com lados paralelos aos eixos x, y, z , e com comprimentos L_x, L_y, L_z . Assim $V = L_x L_y L_z$. As condições de contorno mais simples são tais que uma onda da forma (98) é de fato uma solução exata do problema. Assim a onda (98) deve poder propagar-se indefinidamente sem sofrer qualquer reflexão. Para fazermos as condições de contorno consistentes com essa situação simples, podemos desprezar completamente a presença de qualquer parede, e podemos imaginar que o volume do gás em consideração está imerso em um conjunto infinito de volumes semelhantes, e em cada um

deles a situação física é exatamente a mesma (fig. 3). A função de onda deve então satisfazer as condições

$$\begin{aligned}\psi(x + L_x, y, z) &= \psi(x, y, z), \\ \psi(x, y + L_y, z) &= \psi(x, y, z), \\ \psi(x, y, z + L_z) &= \psi(x, y, z).\end{aligned}\tag{108}$$

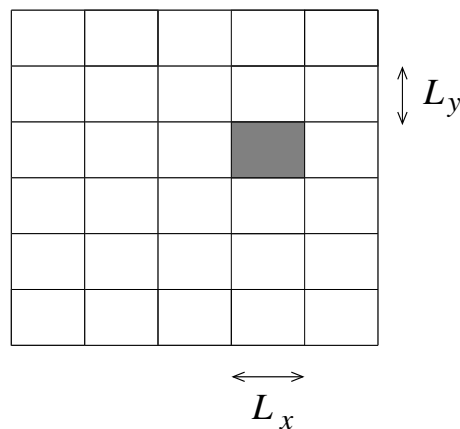


Fig. 3. O volume em consideração é imaginado imerso em um arranjo de volumes semelhantes, ocupando todo o espaço. As paredes do recipiente são efetivamente eliminadas.

A condição que a função de onda seja a mesma em qualquer dos volumes, não afeta a física no volume em consideração, se suas dimensões são grandes comparadas com o comprimento de onda de de Broglie λ da partícula.

Observação. Suponhamos um problema unidimensional, em que uma partícula se move na direção x em uma região de comprimento L_x . Podemos eliminar as reflexões nas extremidades imaginando a linha curvando-se para formar um círculo, como na figura 4. Se L_x é muito grande, a curvatura é pequena, de modo que a região é essencialmente a mesma de antes. Mas a vantagem é que agora não há extremidades para nos preocuparmos com elas. As ondas progressivas em (98) deslocando-se sem reflexão são então soluções perfeitamente boas para o problema. É necessário apenas notar que os pontos x e $x + L_x$ são agora coincidentes. A condição de que a função de onda seja definida univocamente implica a condição,

$$\psi(x + L_x) = \psi(x).\tag{109}$$

Essa equação é precisamente o análogo de (108) em uma dimensão. Podemos imaginar (108) como o resultado da tentativa de eliminar as reflexões em três dimensões imaginando o volume original curvando-se em quatro dimensões, o que é bastante difícil de visualizar.

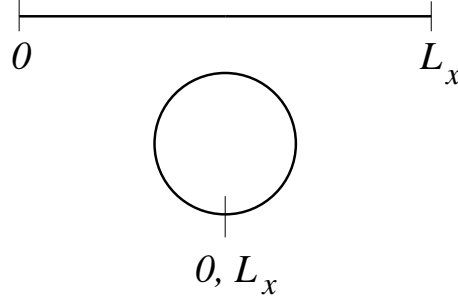


Fig. 4. Um volume uni-dimensional de comprimento L_x é curvado na forma de um círculo juntando suas extremidades.

Este ponto de vista, que descreve a situação em termos de ondas progressivas simples, satisfazendo condições de contorno periódicas (108), é bastante conveniente e matematicamente simples. Por (98) ou (106),

$$\psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}.$$

Para satisfazer (108) devemos ter

$$k_x(x + L_x) = k_x x + 2\pi n_x \quad n_x \text{ inteiro},$$

ou

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi}{L_x} n_x, \\ k_y &= \frac{2\pi}{L_y} n_y, \\ k_z &= \frac{2\pi}{L_z} n_z. \end{aligned} \tag{110}$$

Os números n_x, n_y, n_z são *qualquer* conjunto de inteiros, positivos, negativos ou nulos.

As componentes de $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ são então quantizados em unidades discretas. Dessa forma as energias da partícula são quantizadas,

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \tag{111}$$

Notemos que para qualquer volume macroscópico com L_x, L_y, L_z grandes, os valores possíveis das componentes do vetor de onda, (110), são muito próximos. Existem assim muitos estados da partícula, isto é, muitos inteiros possíveis n_x , correspondentes a um intervalo pequeno qualquer dk_x do vetor de onda. Para

dados valores de k_y e k_z , o números Δn_x de inteiros possíveis n_x , para o qual k_x está no intervalo entre k_x e $k_x + dk_x$, é

$$\Delta n_x = \frac{L_x}{2\pi} dk_x. \quad (112)$$

O número de estados translacionais $\rho(\mathbf{k})d^3k$, para os quais \mathbf{k} se encontra entre \mathbf{k} e $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$, isto é, a componente x entre k_x e $k_x + dk_x$, a componente y entre k_y e $k_y + dk_y$, e a componente z entre k_z e $k_z + dk_z$, é dado então pelo produto dos possíveis inteiros nos três intervalos,

$$\rho d^3k = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \left(\frac{L_x}{2\pi} dk_x\right) \left(\frac{L_y}{2\pi} dk_y\right) \left(\frac{L_z}{2\pi} dk_z\right) = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z,$$

ou

$$\rho d^3k = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k, \quad (113)$$

com $d^3k = dk_x dk_y dk_z$ sendo o elemento de volume no “espaço \mathbf{k} ”. Notemos que a densidade de estados ρ é independente de \mathbf{k} e proporcional ao volume V em consideração, isto é, o número de estados *por unidade de volume*, com um número de onda \mathbf{k} , ou momento $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, em um certo intervalo, é uma constante independente da magnitude ou forma do volume.

Observação. Notemos que (100) nos dá para o número de estados translacionais $\rho_p d^3p$ no intervalo entre \mathbf{p} e $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ a expressão

$$\rho_p d^3p = \rho d^3k = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{d^3p}{\hbar^3} = V \frac{d^3p}{h^3}. \quad (114)$$

A expressão $V d^3p$ é o volume do espaço de fase clássico de seis dimensões, ocupado por uma partícula em um volume V e com momento entre \mathbf{p} e $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$. Assim (114) mostra que a subdivisão desse espaço em células de tamanho h^3 fornece o número correto de estados quânticos da partícula.

Outras relações podem ser obtidas de (113). Por exemplo, vamos encontrar o número de estados translacionais $\rho_k dk$ para o qual \mathbf{k} tem módulo k no intervalo entre k e $k + dk$. Isso é obtido somando (113) sobre todos os valores de \mathbf{k} nesse intervalo, isto é, sobre o volume no espaço \mathbf{k} ocupado pela porção esférica entre os raios k e $k + dk$. Portanto,

$$\rho_k dk = \frac{V}{(2\pi)^3} (4\pi k^2 dk) = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk. \quad (115)$$

Observação. Como ϵ depende apenas de $k = |\mathbf{k}|$, (115) nos dá imediatamente, correspondendo a esse intervalo de \mathbf{k} , o número correspondente de estados translacionais $\rho_\epsilon d\epsilon$, para o qual a energia da partícula se encontra entre ϵ e $\epsilon + d\epsilon$. Da igualdade de estados temos

$$|\rho_\epsilon d\epsilon| = |\rho_k dk| = \rho_k \left| \frac{dk}{d\epsilon} \right| d\epsilon = \rho_k \left| \frac{d\epsilon}{dk} \right|^{-1} d\epsilon.$$

Por (101) obtemos então

$$\rho_\epsilon d\epsilon = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \left| \frac{dk}{d\epsilon} \right| d\epsilon = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \epsilon^{1/2} d\epsilon. \quad (116)$$

Discussão alternativa. É possível adotar um ponto de vista diferente, que não considera explicitamente as reflexões nas paredes do volume. Como as condições de contorno exatas não são relevantes, supomos que o volume tem a forma de um paralelepípedo retangular com paredes localizadas em $x = 0$, $x = L_x$, $y = 0$, $y = L_y$, e $z = 0$, $z = L_z$. Supomos também que as paredes são perfeitamente rígidas, isto é, a energia potencial U da partícula é nula dentro do volume e infinita fora. A função de onda satisfaz então,

$$\psi = 0, \quad \begin{cases} x = 0 \text{ ou } L_x, \\ y = 0 \text{ ou } L_y, \\ z = 0 \text{ ou } L_z. \end{cases} \quad (117)$$

A solução *particular* $\psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, eq. (106), representa uma onda progressiva e *não* satisfaz as condições de contorno (117). Mas podemos construir combinações lineares de (106), que satisfazem portanto a equação de Schrödinger (105), e que satisfazem também as condições de contorno (117). Fisicamente isso significa que em um volume com paredes rígidas, perfeitamente refletoras, ondas estacionárias se formam como o resultado da superposição de ondas progressivas que se propagam para frente e para trás. Como $e^{ik_x x}$ é uma solução de (105), a função $e^{-ik_x x}$ também é. A combinação,

$$(e^{ik_x x} - e^{-ik_x x}) \sim \sin k_x x, \quad (118)$$

se anula em $x = 0$. Podemos também anulá-la em $x = L_x$ escolhendo k_x de modo que,

$$k_x L_x = \pi n_x,$$

com n_x um inteiro. Os valores possíveis de n_x são restritos ao conjunto,

$$n_x = 1, 2, 3, \dots$$

Uma mudança de sinal em n_x ou k_x apenas muda a função (118) em,

$$\text{sen}(-k_x)x = -\text{sen } k_x x,$$

que não é uma função de onda distinta. Uma solução estacionária é completamente especificada por $|k_x|$.

Construindo ondas estacionárias de maneira análoga a (118) nas direções y e z , obtemos a função de onda como um produto,

$$\psi = A (\text{sen } k_x x)(\text{sen } k_y y)(\text{sen } k_z z), \quad (119)$$

com A uma constante. Esta função satisfaz a equação de Schrödinger (105), e também as condições de contorno (117), desde que,

$$k_x = \frac{\pi}{L_x} n_x, \quad k_y = \frac{\pi}{L_y} n_y, \quad k_z = \frac{\pi}{L_z} n_z, \quad (120)$$

com n_x, n_y, n_z quaisquer inteiros *positivos*. As energias possíveis da partícula são então dadas por,

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (121)$$

Para dados valores de k_y e k_z , o número de estados translacionais com k_x entre k_x e $k_x + dk_x$ é agora igual a,

$$\Delta n_x = \frac{L_x}{\pi} dk_x. \quad (122)$$

O número de estados translacionais com \mathbf{k} entre \mathbf{k} e $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$ é então,

$$\rho d^3\mathbf{k} = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \left(\frac{L_x}{\pi} dk_x \right) \left(\frac{L_y}{\pi} dk_y \right) \left(\frac{L_z}{\pi} dk_z \right),$$

ou,

$$\rho d^3\mathbf{k} = \frac{V}{\pi^3} d^3\mathbf{k}. \quad (123)$$

O número de estados translacionais $\rho_k dk$ para os quais \mathbf{k} possui *magnitude* entre k e $k + dk$ é obtido somando (123) sobre todos os valores de \mathbf{k} nessa região, isto é, sobre o volume no espaço \mathbf{k} da região esférica com raio entre k e $k + dk$, e localizada no primeiro octante, onde $k_x, k_y, k_z > 0$, de modo a satisfazer (120). Assim temos de (123),

$$\rho_k dk = \frac{V}{\pi^3} \left(\frac{4\pi k^2 dk}{8} \right) = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk. \quad (124)$$

Este é o *mesmo* resultado obtido em (115). A razão é simples. Por (122) existem, comparando com (112), o dobro de estados em um dado intervalo dk_x , mas como agora apenas valores positivos de k_x são contados, o número de estados é diminuído por um fator 2.

Por (124) também segue que $\rho_\epsilon d\epsilon$ é o mesmo que (116). Isso ilustra o resultado que a densidade de estados deve ser a mesma, independente da forma do volume ou das condições de contorno impostas na superfície, desde que o comprimento de onda de de Broglie da partícula seja pequeno comparado com as dimensões do volume.

10 Cálculo da função de partição no limite clássico

Podemos agora calcular a função de partição Z de um gás monoatômico ideal, no limite clássico de densidade suficientemente baixa ou temperatura suficientemente alta. Por (95) temos,

$$\ln Z = N(\ln \zeta - \ln N + 1), \quad (125)$$

em que,

$$\zeta \equiv \sum_r e^{-\beta \epsilon_r}, \quad (126)$$

é a soma sobre todos os estados de uma única partícula. A expressão (125) é idêntica ao resultado obtido no capítulo 7, isto é,

$$Z = \frac{\zeta^N}{N!}. \quad (127)$$

Como enumeramos os estados possíveis de uma única partícula, a soma (126) é facilmente calculada. Por (111),

$$\zeta = \sum_{k_x, k_y, k_z} \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \right], \quad (128)$$

em que a soma é sobre todos os valores possíveis de k_x, k_y, k_z dados por (110). Como a função exponencial fatora, ζ pode ser escrita como o produto de três somas semelhantes,

$$\zeta = \left(\sum_{k_x} e^{-(\beta \hbar^2 / 2m) k_x^2} \right) \left(\sum_{k_y} e^{-(\beta \hbar^2 / 2m) k_y^2} \right) \left(\sum_{k_z} e^{-(\beta \hbar^2 / 2m) k_z^2} \right). \quad (129)$$

Os termos sucessivos nas somas acima, como em $k_x = (2\pi/L_x)n_x$, correspondem a um aumento muito pequeno $\Delta k_x = 2\pi/L_x$ em k_x , diferindo muito pouco um do outro, isto é,

$$\left| \frac{\partial}{\partial k_x} [e^{-(\beta \hbar^2 / 2m) k_x^2}] \left(\frac{2\pi}{L_x} \right) \right| \ll e^{-(\beta \hbar^2 / 2m) k_x^2}. \quad (130)$$

Enquanto essa condição for satisfeita, é uma aproximação excelente substituir as somas em (129) por integrais. Um intervalo pequeno entre k_x e $k_x + dk_x$ contém então $\Delta n_x = (L_x/2\pi)dk_x$ termos, com aproximadamente a mesma magnitude, que podem ser agrupados. Portanto,

$$\begin{aligned} \sum_{k_x=-\infty}^{+\infty} e^{-(\beta \hbar^2 / 2m) k_x^2} &\approx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\beta \hbar^2 / 2m) k_x^2} \left(\frac{L_x}{2\pi} dk_x \right), \\ &= \frac{L_x}{2\pi} \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{1/2} = \frac{L_x}{2\pi \hbar} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (131)$$

A equação (129) fica então,

$$\zeta = \frac{V}{(2\pi \hbar)^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2}. \quad (132)$$

Este é o mesmo resultado obtido no cálculo clássico feito no capítulo 7, desde que o parâmetro arbitrário h_0 , que mede o tamanho de uma célula no espaço de fase clássico, seja igual à constante de Planck \hbar . Por (125),

$$\ln Z = N \left(\ln \frac{V}{N} - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} + 1 \right). \quad (133)$$

Assim,

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = \frac{3}{2} N k T, \quad (134)$$

e,

$$S = k(\ln Z + \beta \bar{E}) = N k \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_0 \right), \quad (135)$$

com,

$$\sigma_0 \equiv \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k}{h^2} + \frac{5}{2}. \quad (136)$$

Esses resultados são os mesmos obtidos no capítulo 7, com uma diferença importante. Como tratamos agora o problema com mecânica quântica, a constante σ_0 tem um valor definido em termos da constante de Planck h , enquanto no caso clássico h_0 era um parâmetro arbitrário. O fato que a entropia não envolve qualquer constante arbitrária tem consequências físicas importantes que discutiremos adiante. Todas as quantidades como \bar{E} ou a pressão média \bar{p} , que dependem apenas das derivadas de S são, é claro, as mesmas encontradas no capítulo 7.

Vamos verificar que a condição (130), justificando a substituição da soma sobre estados por uma integral, é de fato satisfeita. Essa condição requer que,

$$\left| \frac{\beta \hbar^2 k_x}{m} \frac{2\pi}{L_x} \right| \ll 1. \quad (137)$$

O valor médio de k_x pode ser estimado de (134) ou do teorema da equipartição,

$$\frac{\hbar^2 \overline{k_x^2}}{2m} = \frac{1}{3} \frac{\hbar^2 \overline{k^2}}{2m} = \frac{1}{2} kT,$$

ou,

$$\hbar \overline{k_x} \approx \sqrt{mkT}.$$

Com isso (137) fica,

$$\frac{\hbar}{mkT} \sqrt{mkT} \frac{2\pi}{L_x} = \frac{h}{\sqrt{mkT}} \frac{1}{L_x} \ll 1,$$

ou, aproximadamente,

$$\bar{\lambda} \ll L_x, \quad (138)$$

com $\bar{\lambda} = h/\bar{p}$, o comprimento de de Broglie médio da partícula. O valor médio de p é, dos resultados acima, $\sqrt{3mkT}$. Obtivemos no capítulo a validade da aproximação clássica para

$$\bar{\lambda} \ll \frac{L}{N^{1/3}}, \quad (139)$$

uma condição muito mais restritiva.

Por último, vamos indicar o que acontece se cada partícula também possui um momento angular de spin J . As orientações possíveis do spin são especificadas por sua projeção $m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$. Existem então $(2J+1)$ estados possíveis com a mesma energia, associados a cada possível estado translacional

da partícula. O resultado é que a soma sobre estados ζ é simplesmente multiplicada por $(2J+1)$, de modo que a entropia é aumentada por uma constante $Nk \ln(2J+1)$.

11 Implicações físicas da enumeração quântica de estados

Embora os resultados do cálculo quântico de Z sejam praticamente os mesmos do cálculo semiclássico no capítulo 7, existem duas diferenças significativas:

- a. A dependência correta em (125) de $\ln Z$ em N , isto é, o fator $N!$ em (127), é uma consequência automática da teoria. O paradoxo de Gibbs não aparece, e $\ln Z$ em (133) comporta-se como uma quantidade extensiva para mudanças de N e V .
- b. Não há constantes arbitrárias em Z ou na entropia S ; Z tem um valor bem definido envolvendo a constante de Planck h .

Essas diferenças refletem o fato que agora contamos de maneira não ambígua os estados quânticos acessíveis para o gás. Essa enumeração é particularmente importante em caso envolvendo transferência de partículas dentro de um sistema, entre fases ou entre componentes. Matematicamente isso é descrito pelas propriedades do potencial químico,

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{V,T}. \quad (140)$$

Vimos no último capítulo que o potencial químico é um importante parâmetro determinando as condições de equilíbrio entre fases ou componentes químicos. Por outro lado, vemos de (125) e (140) que,

$$\mu = -kt \ln \frac{\zeta}{N}, \quad (141)$$

depende de N e das várias constantes, como a constante de Planck, que aparecem em ζ . Portanto o cálculo quântico de Z em termos dessas constantes permite previsões completamente fora da abrangência de qualquer teoria baseada na mecânica estatística clássica. Vamos ver dois exemplos ilustrativos.

Ionização térmica de átomos de hidrogênio. Supomos átomos de hidrogênio contidos em um volume V a uma temperatura alta T , isto é, o número de moléculas de H_2 é desprezível. Há então a possibilidade de ionização em um íon de hidrogênio H^+ e um elétron e^- . Isso pode ser descrito pela reação,

$$H \rightleftharpoons H^+ + e^- . \quad (142)$$

Denotamos por ϵ_0 a energia necessária para ionizar o átomo, isto é, o “potencial de ionização”. Isso significa que o estado fundamental do átomo H tem uma energia $(-\epsilon_0)$, relativa ao estado em que o próton H^+ e o elétron e^- estão em repouso, separados por uma distância infinita um do outro. Considerando (142) como um equilíbrio químico, podemos escrever,

$$-H + H^+ + e^- = 0 ,$$

de modo que a lei de ação das massas é,

$$\frac{N_+ N_-}{N_H} = K_N , \quad (143)$$

com,

$$K_N = \frac{\zeta_+ \zeta_-}{\zeta_H} . \quad (144)$$

Vamos agora calcular as quantidades ζ . Precisamos apenas escolher todas as energias com o mesmo estado de referência. Escolhemos como referência o estado em que o próton e o elétron estão em repouso, e separados por uma distância infinita. Também supomos que as concentrações de H^+ e e^- são pequenas. Assim, no limite clássico de altas temperaturas, podemos desprezar a interação eletrostática.

Para os elétrons temos então,

$$\zeta_- = 2 \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} , \quad (145)$$

em que m é a massa do elétron, e o fator 2 é introduzido devido ao elétron possuir spin 1/2, e portanto dois estados possíveis de spin para cada estado translacional. Da mesma forma, escrevemos para o próton,

$$\zeta_+ = 2 \frac{V}{h^3} (2\pi M k T)^{3/2} . \quad (146)$$

O átomo H tem massa $M + m \approx M$, pois $m \ll M$. Sua energia *interna* em relação ao nosso estado de referência é $-\epsilon_0$, logo,

$$\zeta_H = 4 \frac{V}{h^3} (2\pi M k T)^{3/2} e^{\beta \epsilon_0} . \quad (147)$$

O fator 4 é introduzido porque temos 4 estados possíveis de spin do átomo para cada estado translacional: 2 estados possíveis para a orientação do spin do elétron, e para cada um desses 2 estados possíveis de orientação do spin nuclear.

Combinando essas expressões temos,

$$K_N = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} e^{-\beta\epsilon_0} . \quad (148)$$

O que as equações (143) e (148) nos dizem fisicamente é que um potencial de ionização ϵ_0 grande favorece a existência de átomos H, pois esse é o estado de menor energia. Por outro lado, se temos duas partículas separadas, muito mais estados se tornam acessíveis para o sistema, isto é, sua entropia aumenta. O equilíbrio representa um compromisso entre essas duas tendências. De forma mais geral, a situação mais provável é aquela em que a energia livre $F = E - TS$ é mínima. Em temperaturas baixas $F \approx E$, e a situação de menor energia é favorecida, isto é, o átomo H. Em temperaturas altas, F se torna pequena se a entropia S é grande, o que favorece a dissociação.

Supomos que um número N_0 de átomos H estão no volume, em uma temperatura bastante baixa, de modo que $N_- = N_+ \approx 0$. Se elevamos a temperatura até um valor T , temos uma fração ξ de átomos dissociados,

$$\xi \equiv \frac{N_+}{N_0} . \quad (149)$$

Temos,

$$N_+ = N_- = N_0 \xi ,$$

e,

$$N_H = N_0 - N_0 \xi = N_0(1 - \xi) \approx N_0 ,$$

pois $\xi \ll 1$. A lei de ação das massas, eq.(143), junto com (148), nos dá,

$$\xi^2 = \frac{V}{N_0 h^3} (2\pi mkT)^{3/2} e^{-\beta\epsilon_0} , \quad (150)$$

de modo que o grau de dissociação pode ser calculado.

Pressão de vapor de um sólido. Consideramos um sólido formado por moléculas monoatômicas, por exemplo, argônio sólido. Se o sólido está em equilíbrio com seu vapor a condição de equilíbrio é,

$$\mu_1 = \mu_2, \quad (151)$$

em que μ_1 é o potencial químico do vapor e μ_2 do sólido. A menos que a temperatura seja muito alta, o vapor não é muito denso e pode ser tratado como um gás ideal. Portanto para o potencial químico de N_1 átomos de vapor em um volume V_1 temos,

$$\mu_1 = -kT \ln \frac{\zeta_1}{N_1} = -kT \ln \left[\frac{V_1}{N_1} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right]. \quad (152)$$

Consideramos agora o sólido. Se temos N_2 átomos em um volume V_2 , o potencial químico é,

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial F}{\partial N_2} \right)_{T, V_2} = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_2} \right)_{T, V_2}. \quad (153)$$

Embora pudéssemos tentar calcular Z usando um modelo como o de Einstein, visto no capítulo 7, vamos discutir o problema de forma mais geral, relacionando Z com o calor específico. A energia média do sólido é,

$$\bar{E}(T) = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V.$$

Integrando,

$$\ln Z(T) - \ln Z(T_0) = \int_{T_0}^T \frac{\bar{E}(T')}{kT'^2} dT'. \quad (154)$$

Escolhemos $T_0 \rightarrow 0$.

Como o sólido é praticamente incompressível, o volume V_2 é aproximadamente constante, e as funções termodinâmicas são funções de T . Denotando por $c(T)$ o calor específico *por átomo* do sólido, temos $(\partial \bar{E} / \partial T)_V = N_2 c$, e podemos expressar $\bar{E}(T)$ em termos de c ,

$$\bar{E}(T) = -N_2 \eta + N_2 \int_0^T c(T'') dT''. \quad (155)$$

Escolhemos $\bar{E}(0) \equiv -N_2 \eta$. Notamos que se $T \rightarrow 0$ ou $\beta \rightarrow \infty$,

$$Z = \sum e^{-\beta E_r} \rightarrow \Omega_0 e^{-\beta(-N_2 \eta)},$$

ou,

$$\ln Z(T_0) = \frac{N_2 \eta}{kT_0}, \quad T_0 \rightarrow 0, \quad (156)$$

pois o número de estados Ω_0 acessíveis ao sólido no estado fundamental é de ordem um. Supomos que os átomos não possuem graus de liberdade de spin, que poderiam levar a muitos estados em $T_0 = 0$. Portanto,

$$\ln Z(T) = \frac{N_2 \eta}{kT} + N_2 \int_0^T \frac{dT'}{kT'^2} \int_0^{T'} c(T'') dT'', \quad (157)$$

e,

$$\mu_2(T) = -\eta - T \int_0^T \frac{dT'}{T'^2} \int_0^{T'} c(T'') dT''. \quad (158)$$

A condição de equilíbrio fica então,

$$\ln \left[\frac{V_1 (2\pi m kT)^{3/2}}{N_1 h^3} \right] = -\beta \mu_2(T). \quad (159)$$

Para encontrarmos a pressão de vapor \bar{p} , precisamos apenas usar a equação de gás ideal $pV_1 = N_1 kT$ para o vapor. Assim,

$$\ln \left[\frac{kT (2\pi m kT)^{3/2}}{\bar{p} h^3} \right] = -\beta \mu_2(T),$$

de onde temos,

$$\bar{p} = \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} (kT)^{5/2} \exp \left[-\beta \eta - \frac{1}{k} \int_0^T \frac{dT'}{T'^2} \int_0^{T'} c(T'') dT'' \right]. \quad (160)$$

Essa é a expressão para a pressão de vapor. O calor específico do sólido pode ser obtido de um cálculo para um modelo microscópico, como o modelo de Einstein, ou de medidas experimentais. Notemos que se tivéssemos tentado calcular a pressão de vapor com a equação de Clapeyron, como vimos no capítulo 8, não teríamos determinado a constante de integração.

12 Funções de partição de moléculas poliatômicas

Vamos ver agora brevemente como calcular a função de partição para um gás ideal consistindo de N moléculas *poliatômicas*. No limite clássico, em que o comprimento de de Broglie médio $\bar{\lambda}$, associado com o momento do centro de massa, é menor comparado com a separação média das moléculas, temos,

$$Z = \frac{\zeta^N}{N!} . \quad (161)$$

A função de partição para uma molécula individual é,

$$\zeta = \sum_s e^{-\beta \epsilon(s)} , \quad (162)$$

a soma sendo sobre todos os estados quânticos s da molécula. É uma boa aproximação escrever o Hamiltoniano de uma molécula de forma aditiva,

$$H = H_t + H_e + H_r + H_v , \quad (163)$$

e os níveis de energia respectivos como,

$$\epsilon(s) = \epsilon_t(s_t) + \epsilon_e(s_e) + \epsilon_r(s_r) + \epsilon_v(s_v) . \quad (164)$$

Os diversos termos em H descrevem, respectivamente, o movimento de translação do centro de massa da molécula, o movimento dos elétrons em torno dos núcleos, supondo uma configuração fixa, a rotação dos núcleos da molécula em torno do centro de massa, e o movimento de vibração dos núcleos da molécula em relação uns com os outros. Os níveis de energia, da mesma forma, têm um estado translacional, um estado eletrônico, um estado rotacional, e um estado vibracional.

A função de partição ζ então fatora em um produto,

$$\begin{aligned} \zeta &= \sum_{s_t, s_e, \dots} e^{-\beta[\epsilon_t(s_t) + \epsilon_e(s_e) + \epsilon_r(s_r) + \epsilon_v(s_v)]} , \\ &= \left(\sum_{s_t} e^{-\beta \epsilon_t(s_t)} \right) \left(\sum_{s_e} e^{-\beta \epsilon_e(s_e)} \right) \left(\sum_{s_r} e^{-\beta \epsilon_r(s_r)} \right) \left(\sum_{s_v} e^{-\beta \epsilon_v(s_v)} \right) , \\ &= \zeta_t \zeta_e \zeta_r \zeta_v . \end{aligned} \quad (165)$$

Vamos discutir as funções de partição acima especificamente para uma molécula diatômica com átomos de massas m_1 e m_2 .

Movimento de translação do centro de massa. O centro de massa se move como uma partícula de massa $m_1 + m_2$, logo,

$$H^t = \frac{p^2}{2(m_1 + m_2)} , \quad (166)$$

em que \mathbf{p} é o momento linear do centro de massa. Temos,

$$\zeta_t = \frac{V}{h^3} [2\pi(m_1 + m_2)kT]^{3/2}. \quad (167)$$

Movimento eletrônico. Consideramos agora o movimento interno dos átomos em relação ao centro de massa. Precisamos dos possíveis estados eletrônicos da molécula. Para núcleos *fixos* a energia ϵ_{e0} do estado fundamental eletrônico, pode ser calculada como uma função da separação internuclear R , e é uma curva do tipo mostrado na figura 5.

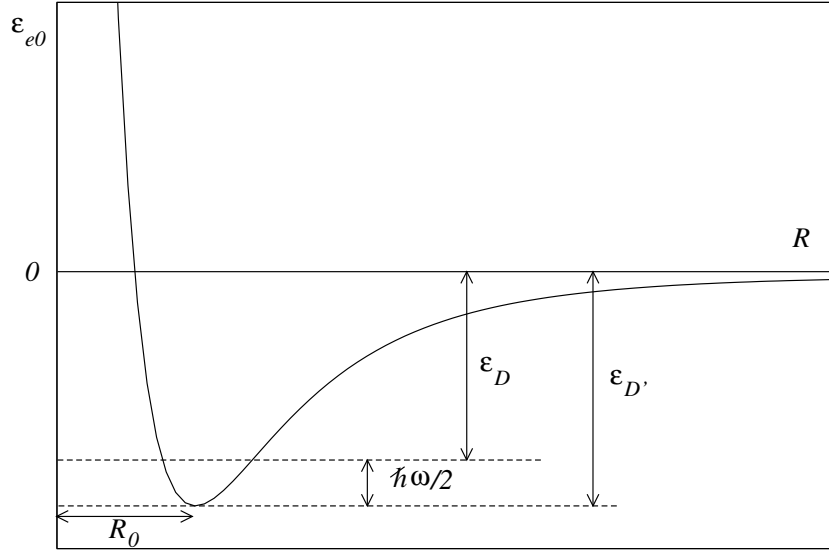


Fig. 5. Energia do estado fundamental eletrônico $\epsilon_{e0}(R)$ de uma molécula diatômica, como função da separação internuclear R . A energia de dissociação é ϵ_D , e a energia de vibração de ponto zero é $\hbar\omega/2$.

O mínimo dessa curva determina, para o estado fundamental eletrônico da molécula, a separação internuclear R_0 de equilíbrio, com $\epsilon_{e0} = -\epsilon'_D$. Essa energia é negativa quando medida em relação a um estado de referência em que os núcleos estão em repouso, separados por uma distância infinita. Como os primeiros estados eletrônicos excitados têm, para a maioria das moléculas, energias maiores do que a do estado fundamental por poucos elétrons-volt, isto é, muito grandes comparadas com kT , todos os termos na função de partição eletrônica além do de menor energia, são desprezíveis. Temos então,

$$\zeta_e = \Omega_0 e^{\beta\epsilon'_D}, \quad (168)$$

em que Ω_0 é o grau de degenerescência, se existir, do estado fundamental eletrônico.

Rotação. Consideramos agora a rotação da molécula. Em primeira aproximação temos a rotação de duas massas m_1 e m_2 , separadas por uma distância

rígida R_0 , a distância de equilíbrio atômica da molécula (fig. 6). O momento de inércia A da molécula em torno de um eixo que passa pelo centro de massa, perpendicular à linha que une os átomos, é,

$$A = \frac{1}{2}\mu R_0^2, \quad (169)$$

em que μ é a massa reduzida dos dois átomos,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (170)$$

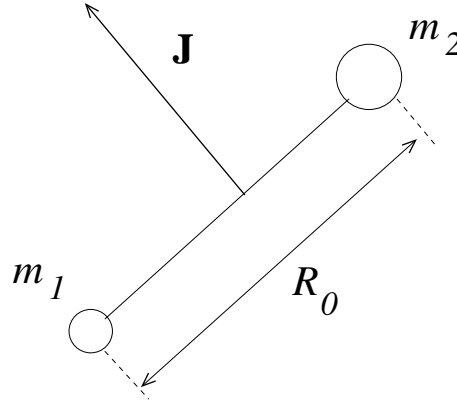


Fig. 6. Rotação de uma molécula diatômica rígida.

Denotando o momento angular rotacional por $\hbar \mathbf{J}$, a energia clássica é $(\hbar \mathbf{J})^2/2A$. Em mecânica quântica \mathbf{J}^2 pode ter os valores possíveis $J(J+1)$, em que o número quântico $J = 0, 1, 2, \dots$. Os níveis de energia rotacionais são então,

$$\epsilon_r = \frac{\hbar^2}{2A} J(J+1). \quad (171)$$

O vetor \mathbf{J} pode ter várias orientações discretas espaciais, denotadas por m_J , a projeção ao longo de um dado eixo. Os valores possíveis de m_J são,

$$m_J = -J, -J+1, \dots, (J-1), J,$$

de modo que para cada valor de J , existem $2J+1$ estados quânticos possíveis de mesma energia ϵ_r . A função de partição rotacional é então,

$$\zeta_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-(\beta \hbar^2/2A) J(J+1)}. \quad (172)$$

O parâmetro significativo na expressão acima é o argumento da exponencial, isto é, a razão da energia rotacional e da energia térmica. Para temperaturas

baixas ou pequeno momento de inércia pequeno, $\beta\hbar^2/2A \gg 1$. Temos praticamente todas as moléculas nos estados rotacionais de baixa energia, e todos os termos na soma acima além dos poucos primeiros, são desprezíveis.

Observação. Ao escrevermos ζ_r não consideramos o momento angular paralelo ao eixo da molécula. A razão é que o momento de inércia em torno desse eixo é muito pequeno. Qualquer estado com esse componente do momento angular diferente de zero, terá uma energia ϵ_r muito maior do que kT e pode portanto ser desprezada.

Por outro lado, supomos que a temperatura T é bastante grande e o momento de inércia não é muito pequeno, de modo que $(\beta\hbar^2/2A)J(J+1) \ll 1$. Então o espaço entre os níveis de energia rotacionais é pequeno comparado com kT . Isso implica em que a rotação da molécula pode ser tratada pela mecânica estatística clássica. Matematicamente os termos sucessivos em (172) diferem por valores pequenos, e a soma pode ser aproximada por uma integral. Fazendo então $u = J(J+1)$,

$$\zeta_r \approx \int_0^\infty du e^{-(\beta\hbar^2/2A)u} = \frac{2A}{\beta\hbar^2},$$

ou,

$$\zeta_r \approx \frac{2AkT}{\hbar^2}. \quad (173)$$

Se os dois núcleos da molécula são idênticos, precisamos novamente considerar a indistinguibilidade das partículas. No limite clássico, em que (173) é válida, a indistinguibilidade é facilmente considerada. Girando a molécula de 180° é o mesmo que trocar os dois núcleos idênticos, logo a expressão acima é maior por um fator 2. De forma geral então escrevemos,

$$\zeta_r = \frac{2AkT}{\hbar^2\sigma}, \quad (174)$$

em que,

$$\sigma = \begin{cases} 1, & \text{se os núcleos são diferentes,} \\ 2, & \text{se os núcleos são iguais.} \end{cases} \quad (175)$$

No caso em que o tratamento quase-clássico da rotação não é aplicável, como para moléculas de H_2 em temperaturas baixas, a situação é mais complicada.

Observação. No limite clássico em que (174) é aplicável,

$$\ln \zeta_r = -\ln \beta + \text{constante}.$$

A energia média de rotação é dada por,

$$\epsilon_r - \frac{\partial}{\partial \beta} = \ln \zeta_r = \frac{1}{\beta} = kT. \quad (176)$$

Isto é exatamente o que devemos obter do teorema clássico da equipartição, quando aplicado aos dois graus de liberdade que representam a rotação clássica, ou seja, rotação em torno de dois eixos principais ortogonais, perpendiculares à linha que une os dois núcleos. Já observamos que a rotação *em torno* dessa linha não pode ser tratada no limite clássico.

Vibração. Finalmente, os núcleos são livres para vibrar um em relação ao outro, em torno da separação de equilíbrio R_0 . A energia potencial dos núcleos como função da distância de separação R , é dada pela energia do estado fundamental eletrônico $\epsilon_{e0}(R)$ da figura 5. Em torno do mínimo podemos expandir essa energia como,

$$\epsilon_{e0} = -\epsilon'_D + \frac{1}{2}b\xi^2, \quad (177)$$

com

$$b \equiv \frac{\partial^2 \epsilon_{e0}(R_0)}{\partial R^2}, \quad \xi \equiv R - R_0. \quad (178)$$

A energia cinética de vibração dos núcleos em relação ao centro de massa é,

$$K = \frac{1}{2}\mu\dot{R}^2 = \frac{1}{2}\mu\dot{\xi}^2. \quad (179)$$

Por (177) e (179), obtemos classicamente a frequência angular do movimento harmônico simples,

$$\omega = \sqrt{\frac{b}{\mu}}. \quad (180)$$

Em mecânica quântica (177) e (179) nos dão o Hamiltoniano de um oscilador harmônico simples, com níveis de energia vibracionais dados por,

$$\epsilon_v = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (181)$$

Os estados quânticos possíveis são denotados por n , que pode ter valores $n = 0, 1, 2, \dots$

A função de partição vibracional é então,

$$\zeta_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} . \quad (182)$$

Já calculamos essa série geométrica no capítulo 7. Temos,

$$\zeta_v = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} . \quad (183)$$

Para a maioria das moléculas diatômicas em temperaturas ordinárias, $\hbar\omega$ é tão grande ($\approx 0,1$ eV) que $\beta\hbar\omega \gg 1$. Nesse caso (182) se reduz ao primeiro termo,

$$\zeta_v \approx e^{-\beta\hbar\omega/2} .$$

Os graus de liberdade vibracionais certamente *não* podem nesse caso ser tratados classicamente.

Observação. Notemos que mesmo em $T = 0$ os núcleos ainda têm uma energia de ponto zero $\frac{1}{2}\hbar\omega$ no seu estado vibracional mais baixo. Portanto ϵ'_D na figura 5 não é igual à energia de dissociação ϵ_D que deve ser fornecida em $T = 0$ para dissociar a molécula em dois átomos em repouso a uma distância infinita um do outro. Em vez disso temos,

$$\epsilon_D = \epsilon'_D - \frac{1}{2}\hbar\omega . \quad (184)$$

Calculamos todos os termos essenciais para a função de partição de um gás de moléculas diatômicas. Se os núcleos das moléculas têm spin, então ζ também deve ser multiplicada pelo número possível de estados de spin nucleares. Se as moléculas consistem de mais de dois átomos, a fatoração de ζ ainda é válida, mas as funções de partição rotacional e vibracional ficam mais complicadas.

13 Radiação eletromagnética em equilíbrio térmico dentro de uma cavidade

Vamos considerar agora a radiação eletromagnética (ou na linguagem da mecânica quântica, o conjunto de fótons) em equilíbrio térmico no interior de um volume V , cujas paredes são mantidas a temperatura absoluta T . Nesta situação os fótons são continuamente absorvidos e reemitidos pelas paredes. É em virtude destes mecanismos que a radiação no volume depende da temperatura das paredes. Como da maneira usual, não é necessário investigar os mecanismos

exatos que levam ao equilíbrio térmico, pois os argumentos gerais de probabilidade da mecânica estatística são suficientes para descrever a situação de equilíbrio.

Consideremos a radiação como um conjunto de fótons, que devem ser considerados como partículas indistinguíveis. O número total de fótons no volume não é fixo, mas depende da temperatura T das paredes. O estado s de cada fóton, como veremos, pode ser especificado pela magnitude e direção do seu momento, e pela direção de polarização do campo elétrico associado com o fóton. O campo de radiação existente em equilíbrio térmico dentro do volume é completamente descrito se conhecemos o número médio \bar{n}_s de fótons em cada estado possível. Já fizemos este cálculo. O resultado é a distribuição de Planck,

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_s} - 1}, \quad (185)$$

em que ϵ_s é a energia de um fóton no estado s .

Para tornarmos este resultado mais concreto temos que considerar em grande detalhe como o estado de cada fóton é especificado. Como estamos tratando com radiação eletromagnética, o campo elétrico \mathcal{E} (ou cada componente) satisfaz a equação de onda

$$\nabla^2 \mathcal{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial t^2}. \quad (186)$$

Esta equação é satisfeita pelas soluções de onda plana (sua parte real) da forma

$$\mathcal{E} = \mathbf{A} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = \mathcal{E}_0(\mathbf{r}) e^{-i\omega t}, \quad (187)$$

em que \mathbf{A} é qualquer constante, desde que o vetor de onda \mathbf{k} satisfaça a condição

$$k = \frac{\omega}{c}, \quad k \equiv |\mathbf{k}|. \quad (188)$$

Observação. Notemos que a parte espacial $\mathcal{E}_0(\mathbf{r})$ no lado direito de (187) satisfaz a equação de onda independente do tempo

$$\nabla^2 \mathcal{E}_0 + \frac{\omega^2}{c^2} \mathcal{E}_0 = 0,$$

que é, para cada componente de \mathcal{E}_0 , exatamente da mesma forma que a equação de Schroedinger independente do tempo para uma partícula não-relativística,

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \psi = 0.$$

Se a onda eletromagnética é considerada quantizada, o fóton associado é descrito da maneira familiar como uma partícula relativística de energia ϵ e momento \mathbf{p} , dados pelas relações usuais,

$$\left. \begin{aligned} \epsilon &= \hbar\omega \\ \mathbf{p} &= \hbar\boldsymbol{\kappa} \end{aligned} \right\} \quad (189)$$

Portanto (188) implica em

$$|\mathbf{p}| = \frac{\hbar\omega}{c}. \quad (190)$$

Como uma onda eletromagnética satisfaz a equação de Maxwell $\nabla \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}} = 0$, segue por (187) que $\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}} = 0$, i.e., que $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ é transversal à direção de propagação determinada pelo vetor $\boldsymbol{\kappa}$. Para cada $\boldsymbol{\kappa}$, existem então apenas duas componentes possíveis de $\boldsymbol{\mathcal{E}}$, perpendiculares a $\boldsymbol{\kappa}$, que podem ser especificadas. Em termos de fótons isto significa que, para cada $\boldsymbol{\kappa}$, existem dois possíveis fótons correspondendo às duas possíveis direções de polarização do campo elétrico $\boldsymbol{\mathcal{E}}$.

Como no caso da partícula visto na seção 9, nem todos os valores possíveis de \mathbf{k} são permitidos, mas apenas certos valores discretos dependendo das condições de contorno. Vamos tomar novamente o volume como um paralelepípedo com lados de comprimentos L_x, L_y, L_z . Supomos que o menor desses comprimentos, que chamaremos L , é tão grande que $L \gg \lambda$, em que $\lambda = 2\pi/k$ é o maior comprimento de onda presente. Podemos então desprezar novamente efeitos próximos às paredes e descrever a situação em termos de ondas simples da forma (187). Para eliminar efeitos das paredes apenas é necessário proceder como anteriormente impondo condições de contorno periódicas,

$$\left. \begin{aligned} \boldsymbol{\mathcal{E}}(x + L_x, y, z) &= \boldsymbol{\mathcal{E}}(x, y, z) \\ \boldsymbol{\mathcal{E}}(x, y + L_y, z) &= \boldsymbol{\mathcal{E}}(x, y, z) \\ \boldsymbol{\mathcal{E}}(x, y, z + L_z) &= \boldsymbol{\mathcal{E}}(x, y, z) \end{aligned} \right\} \quad (191)$$

A enumeração de estados possíveis é então exatamente como antes, os valores possíveis de \mathbf{k} sendo dados por

$$\left. \begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi}{L_x} n_x \\ k_y &= \frac{2\pi}{L_y} n_y \\ k_z &= \frac{2\pi}{L_z} n_z \end{aligned} \right\} \quad (192)$$

Seja $f(\mathbf{k})d^3\mathbf{k}$ = o número médio de fótons por unidade de volume, com *uma* direção especificada de polarização, com vetor de onda entre \mathbf{k} e $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$.

Como o número de estados translacionais para os quais \mathbf{k} esté entre \mathbf{k} e $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$ é dado por,

$$\rho d^3\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3\mathbf{k},$$

temos $(2\pi)^{-3}d^3\mathbf{k}$ estados de fóton deste tipo por *unidade de volume*. Cada um destes fótons possui energia $\epsilon = \hbar\omega = \hbar ck$. Como o número médio de fótons com *um* valor definido de \mathbf{k} nesta faixa é dado por (185),

$$f(\mathbf{k})d^3\mathbf{k} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (193)$$

Obviamente $f(\mathbf{k})$ é uma função apenas de $|\mathbf{k}|$.

Vamos encontrar o número médio de fótons por unidade de volume de *ambas* as direções de polarização e com frequência angular na faixa entre ω e $\omega + d\omega$. Obtemos isso somando a expressão anterior sobre todo o volume do espaço \mathbf{k} contido na concha esférica de raio $k = \omega/c$ e $k + dk = (\omega + d\omega)/c$, e então multiplicando por 2 para incluir ambas as direções de polarização; desta forma obtemos

$$2f(k)(4\pi k^2 dk) = \frac{8\pi}{(2\pi c)^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (194)$$

Seja $\bar{u}(\omega; T)d\omega$ a energia média por unidade de volume (a “densidade de energia” média) dos fótons de ambas as direções de polarização na faixa de frequência entre ω e $\omega + d\omega$. Como cada fóton deste tipo tem energia $\hbar\omega$, obtemos

$$\bar{u}(\omega; T)d\omega = [2f(k)(4\pi k^2 dk)](\hbar\omega) = \frac{8\pi\hbar}{c^3} f(k)\omega^3 d\omega, \quad (195)$$

ou

$$\bar{u}(\omega; T)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}, \quad (196)$$

O parâmetro adimensional signficante no problema é

$$\eta \equiv \beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT}, \quad (197)$$

a razão entre a energia do fóton e a energia térmica. Podemos portanto escrever \bar{u} em função de η como

$$\bar{u}(\omega; T)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^4 \frac{\eta^3 d\eta}{e^\eta - 1}. \quad (198)$$

A figura 7 mostra um gráfico da função

$$f(\eta) \equiv \frac{\eta^3}{e^\eta - 1},$$

que tem um máximo em $\eta = \eta_0 \approx 2.82$.

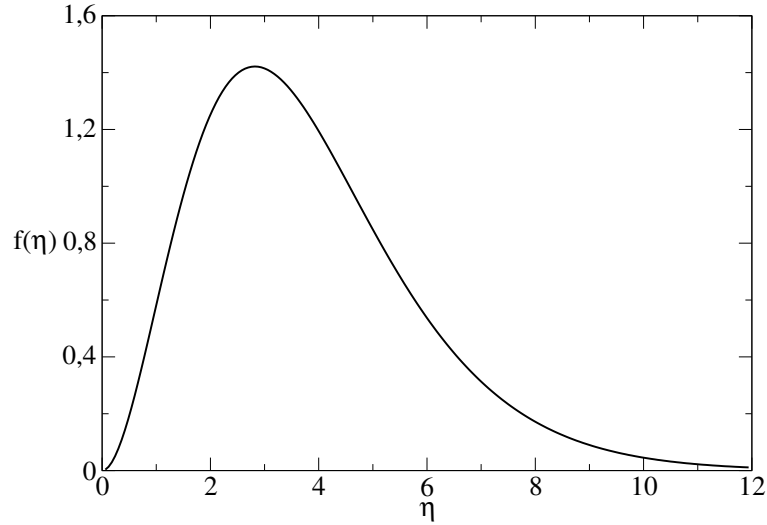


Fig. 7. Gráfico de $f(\eta)$.

Notemos uma simples propriedade de escala. Denotando ω no ponto de máximo por ω_0 temos

$$\frac{\hbar\omega_0}{kT} = \eta_0, \quad \text{ou} \quad \frac{\omega_0}{T} = \frac{k\eta_0}{\hbar}.$$

Assim, a razão ω_0/T é constante. Este resultado é conhecido como “lei do deslocamento de Wien”. A constante $k\eta_0/\hbar$ vale $3,689 \times 10^{11}$ rad/s·K.

A densidade média *total* de energia \bar{u}_0 em *todas* as frequências é dada por

$$\bar{u}_0(T) = \int_0^\infty \bar{u}(T; \omega) d\omega,$$

ou, usando (197),

$$\bar{u}_0(T) = \frac{(kT)^4}{\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{\eta^3 d\eta}{e^\eta - 1}. \quad (199)$$

A integral definida é uma constante, logo obtemos o resultado

$$\bar{u}_0(T) \sim T^4, \quad (200)$$

conhecido como lei de Stefan-Boltzmann.

A integral acima pode ser calculada. O resultado é

$$\int_0^\infty \frac{\eta^3 d\eta}{e^\eta - 1} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (201)$$

Obtemos portanto a expressão explícita

$$\bar{u}_0(T) = \frac{\pi^2}{15} \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3}. \quad (202)$$

Cálculo da pressão de radiação. Vamos calcular a pressão média \bar{p} exercida pela radiação nas paredes do compartimento. A contribuição para a pressão de um fóton no estado s é dada por $-\partial\epsilon_s/\partial V$; assim, a pressão média devida a todos os fótons é

$$\bar{p} = \sum_s \bar{n}_s \left(-\frac{\partial\epsilon_s}{\partial V} \right), \quad (203)$$

em que \bar{n}_s é dada por (185). Para calcularmos $-\partial\epsilon_s/\partial V$, consideramos por simplicidade que o compartimento é um cubo com lados de comprimento $L_x = L_y = L_z \equiv L$ de modo que seu volume é $V = L^3$. Com os valores possíveis de \mathbf{k} dados por (110), temos para um estado s especificado pelos inteiros n_x, n_y, n_z ,

$$\epsilon_s = \hbar\omega = \hbar ck = \hbar c(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2} = \hbar c \left(\frac{2\pi}{L} \right) (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2},$$

ou

$$\epsilon_s = CL^{-1} = CV^{-1/3}, \quad (204)$$

em que C é uma constante. Portanto,

$$\frac{\partial \epsilon_s}{\partial V} = -\frac{1}{3}CV^{-4/3} = -\frac{1}{3}\frac{\epsilon_s}{V}. \quad (205)$$

Desta forma,

$$\bar{p} = \sum_s \bar{n}_s \left(\frac{1}{3} \frac{\epsilon_s}{V} \right) = \frac{1}{3V} \sum_s \bar{n}_s \epsilon_s = \frac{1}{3V} \bar{E},$$

ou

$$\bar{p} = \frac{1}{3} \bar{u}_0. \quad (206)$$

A pressão de radiação é então relacionada de maneira bastante simples com a densidade de energia média da radiação.

É instrutivo também calcular a pressão de radiação por argumentos cinéticos detalhados, semelhantes aos usados no capítulo 7 para calcular a pressão média exercida por um gás de partículas clássico. Fótons atingindo um elemento de área dA da parede do compartimento (normal à direção z) transmitem a ela, por unidade de tempo, uma componente média de momento $G_z^{(+)}$, na direção z ($G_z^{(+)}$ tem dimensões de força). No equilíbrio, um número igual de fótons deixa a parede e dá origem a um fluxo de momento igual $-G_z^{(+)}$ na direção oposta. Assim a força média por unidade de área, ou pressão sobre a parede, é relacionada à taxa média de variação do momento por

$$\bar{p} = \frac{1}{dA} [G_z^{(+)} - (-G_z^{(+)})] = \frac{2G_z^{(+)}}{dA}.$$

Consideremos, na figura 8, todos os fótons com vetor de onda entre \mathbf{k} e $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$. Existem $2f(\mathbf{k})d^3\mathbf{k}$ fótons deste tipo (de ambas as polarizações possíveis) por unidade de volume. Como os fótons viajam com velocidade c , todos os fótons contidos no volume cilíndrico $cdtdA \cos \theta$ atingem a área dA no tempo dt , e carregam uma componente z de momento $\hbar k_z$.

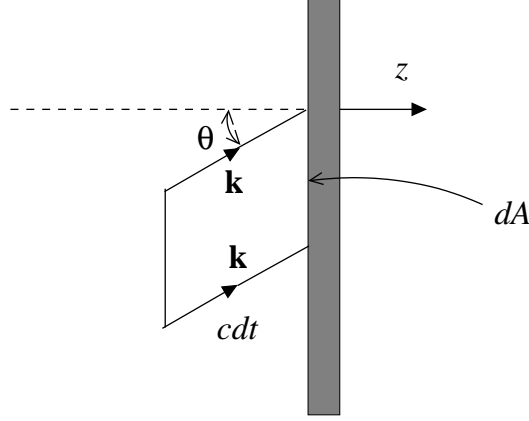


Fig. 8. Fótons atingindo uma parede.

O momento total chegando em dA por unidade de tempo é então

$$G_z^{(+)} = \frac{1}{dt} \int_{k_z > 0} [2f(\mathbf{k})d^3\mathbf{k}] (cdtdA \cos \theta) (\hbar k_z).$$

Portanto,

$$\bar{p} = 2c\hbar \int_{k_z > 0} [2f(\mathbf{k})d^3\mathbf{k}] \frac{k_z^2}{k},$$

em que usamos $\cos \theta = k_z/k$. Mas $f(\mathbf{k})$ depende apenas de $|\mathbf{k}|$, de modo que o integrando é uma função par de k_z . Podemos então estender a integral sobre *todos* os valores de \mathbf{k} e escrever

$$\bar{p} = c\hbar \int [2f(\mathbf{k})d^3\mathbf{k}] \frac{k_z^2}{k} = \frac{1}{3}c\hbar \int [2f(\mathbf{k})d^3\mathbf{k}] \frac{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}{k},$$

em que o último resultado segue por simetria, já que todas as direções são equivalentes. Como $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2$, obtemos

$$\bar{p} = \frac{1}{3} \int [2f(\mathbf{k})d^3\mathbf{k}] (c\hbar k) = \frac{1}{3} \bar{u}_0,$$

pois $c\hbar k$ é simplesmente a energia de um fóton de vetor de onda \mathbf{k} .

14 Natureza da radiação dentro de uma cavidade arbitrária

A generalidade dos resultados da seção precedente pode ser vista com argumentos físicos simples. Consideremos um volume de forma arbitrária com diversos corpos no interior. As paredes do volume, que podem ser de qualquer

material, são mantidos à temperatura absoluta T . O volume é então um reservatório térmico. No equilíbrio tanto a radiação quanto as paredes do volume são caracterizados pela mesma temperatura T .

A natureza da radiação nessa temperatura T dentro do volume pode ser descrita em termos de,

$f_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r})d^3\mathbf{k}$ = o número médio de fótons por unidade de volume no ponto \mathbf{r} , com vetor de onda entre \mathbf{k} e $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$ e com polarização especificada pelo índice α , (isto é, por um vetor unitário) $\mathbf{b}_\alpha \perp \mathbf{k}$.

Como é usual, supomos as dimensões do volume muito maiores do que os comprimentos de onda $\lambda = 2\pi/k$ de interesse.

Se o volume está em equilíbrio, podemos fazer várias afirmações gerais sobre f .

1. O número f é independente de \mathbf{r} , isto é, o campo de radiação é homogêneo. Supomos que $f_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ seja diferente em duas posições do volume. Consideremos o que aconteceria se dois corpos idênticos na temperatura T são colocados nessas posições (figura 9). Imaginemos esses corpos recobertos por filtros que transmitem apenas frequências em uma região $\omega = \omega(\mathbf{k})$ e que transmite apenas radiação na direção especificada de polarização α . Como diferentes quantidades de radiação incidem nos dois corpos, eles absorverão quantidades diferentes de energia por unidade de tempo, e suas temperaturas então serão diferentes. Isso contradiz a condição de equilíbrio de máxima entropia, de acordo a qual a temperatura deve ser uniforme. Portanto,

$$f_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = f_\alpha(\mathbf{k}), \quad \text{independente de } \mathbf{r}.$$

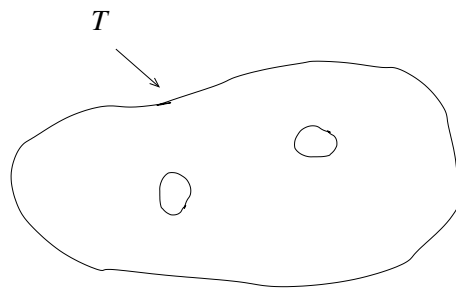


Fig. 9. Radiação eletromagnética em equilíbrio em um volume de forma arbitrária. A radiação deve ser homogênea.

2. O número f é independente da direção de \mathbf{k} , mas depende apenas de k , isto é, a radiação é isotrópica. Supomos que $f_\alpha(\mathbf{k})$ depende da direção de \mathbf{k} . Podemos

imaginar novamente que dois corpos idênticos na temperatura T , recobertos por filtros como antes, são colocados no interior do volume como na figura 10. Então um dos corpos terá mais radiação incidente, e portanto absorverá mais energia. Isso novamente levará a uma diferença de temperatura entre os corpos, em desacordo com a condição de equilíbrio. Concluimos portanto que,

$$f_{\alpha}(\mathbf{k}) = f_{\alpha}(k), \quad k = |\mathbf{k}|.$$

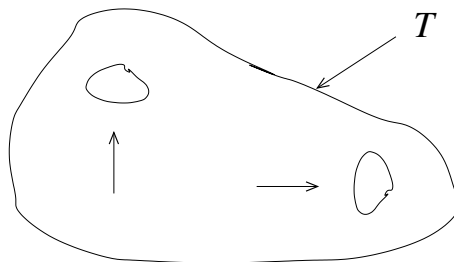


Fig. 10. A radiação em equilíbrio dentro do volume é isotrópica.

3. O número f é independente da direção de polarização da radiação, isto é, o campo de radiação no volume não é polarizado. Supomos que $f_{\alpha}(k)$ depende da direção de polarização especificada por α . Imaginamos dois corpos idênticos na temperatura T introduzidos no volume e recobertos por filtros que transmitem diferentes direções de polarização. Portanto diferentes quantidades de radiação serão incidentes nos corpos, e uma diferença de temperatura surgiria entre os corpos, em contradição com a condição de equilíbrio. Então,

$$f_1(k) = f_2(k),$$

é independente do índice de polarização.

4. A função f não depende da forma ou volume do compartimento, nem do material do qual ele é feito, nem dos corpos que ele contém. Consideremos dois volumes, ambos na temperatura T , e supomos que as frações $f_{\alpha}^{(1)}(k)$ e $f_{\alpha}^{(2)}(k)$ descrevendo seus campos de radiação sejam diferentes (fig. 11). Imaginemos que conectamos os dois volumes por um pequeno orifício, contendo um filtro que transmite apenas radiação em uma faixa estreita de frequências em torno de ωk , e de uma direção específica de polarização. Isso representa uma situação de equilíbrio se ambos os volumes estão na mesma temperatura T . Mas se $f^{(1)} > f^{(2)}$, mais radiação por unidade de tempo passa do volume 1 para o volume 2, do que na direção oposta. Uma diferença de temperatura surge então entre os dois volumes, o que contraria a condição de equilíbrio de temperatura uniforme. Portanto,

$$f_{\alpha}^{(1)}(k) = f_{\alpha}^{(2)}(k).$$

Concluimos que no equilíbrio térmico $f_\alpha(k)$ depende *apenas* da temperatura T do volume.

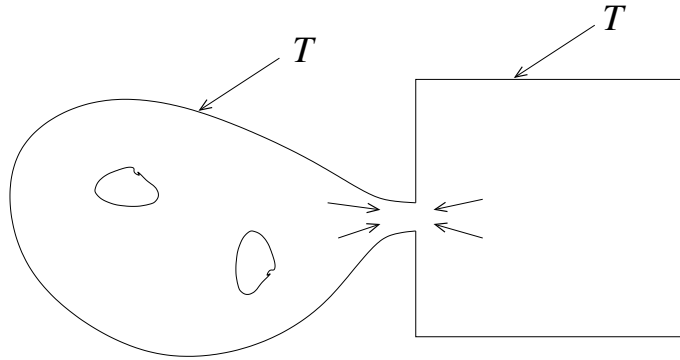


Fig. 11. Dois volumes diferentes na mesma temperatura conectados por um orifício.

15 Radiação emitida por um corpo a temperatura T

Vimos a situação de *equilíbrio* da radiação eletromagnética em um volume na temperatura absoluta T . Consideramos agora casos mais gerais, como por exemplo um corpo em uma temperatura absoluta elevada T . Um exemplo concreto é o fio aquecido de uma lâmpada. Sabemos que esse objeto emite radiação eletromagnética, e estamos interessados em quanta energia por unidade de tempo, $P(\omega)d\omega$, esse corpo emite como radiação na faixa de frequência entre ω e $\omega + d\omega$. Essa situação *não* é de equilíbrio. A vizinhança do filamento está a uma temperatura muito menor, e há uma transferência contínua de energia como radiação do filamento para a vizinhança. Em princípio não podemos usar os métodos da mecânica estatística de equilíbrio para discutir esse problema, mas sim investigar em detalhes os processos pelos quais os átomos do corpo emitem radiação. Isso é de fato um problema formidável em mecânica quântica e teoria eletromagnética. É possível, contudo, evitar essa análise e empregar argumentos bastante gerais baseados na situação de equilíbrio. O método consiste em imaginar o corpo radiante como estando em uma situação de equilíbrio, no interior de um volume contendo radiação na temperatura T , e então investigar as condições necessárias para que o equilíbrio continue. O argumento fundamental aqui é o de “balanço detalhado”, isto é, se o corpo permanece em equilíbrio, cada processo de emissão deve ser compensado por um processo inverso de absorção da radiação incidente. Mas a radiação incidente no corpo em uma situação de *equilíbrio* é facilmente calculada com os resultados das seções precedentes, tratando com o caso simples de um gás ideal de fótons. Podemos então calcular a potência emitida nesse processo, *sem* considerarmos os cálculos muito mais complicados de um conjunto de átomos

interagentes em um corpo que emite radiação.

Objetos como emissores e absorvedores de radiação. Consideremos um objeto arbitrário na temperatura T . A radiação eletromagnética emitida por esse objeto pode ser descrita em termos da energia por unidade de tempo, ou potência, emitida pelo objeto (fig. 12). Especificamente definimos sua “emissividade” como,

$P_e(\mathbf{k}; \alpha)d\omega d\Omega =$ potência, por unidade de área, emitida com polarização α em uma faixa em torno de \mathbf{k} (isto é, em uma faixa de frequência angular entre ω e $\omega + d\omega$, e em um ângulo sólido $d\Omega$ em torno da direção \mathbf{k}).

A emissividade depende da natureza do objeto e sua temperatura.

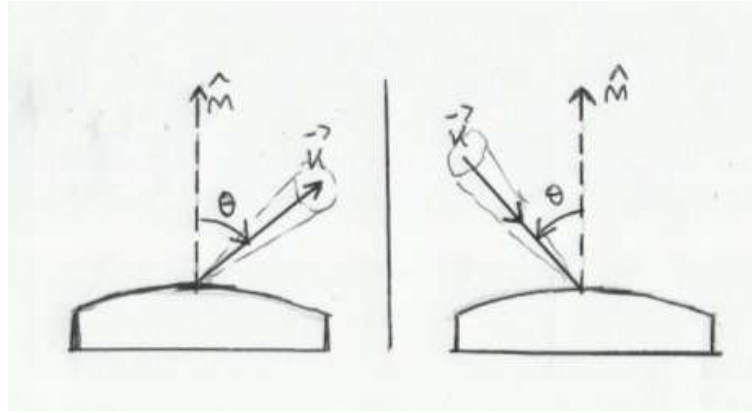


Fig. 12. Ilustração da emissão e absorção de radiação por um corpo.

Vamos agora descrever o objeto com um absorvedor de radiação. Consideremos radiação de polarização α com vetor de onda em uma pequena região em torno de \mathbf{k}' (isto é, com frequência angular entre ω e $\omega + d\omega$, e se propagando em uma direção dentro de um ângulo sólido $d\Omega$ em torno de \mathbf{k}'). Supomos que radiação desse tipo é *incidente* sobre o objeto, de modo que a potência $P_i(bfk', \alpha)$ é absorvida pelo corpo. Pela conservação da energia o restante da potência incidente é refletido em várias direções, supondo que nenhuma radiação é transmitida através do objeto. O parâmetro $a(\mathbf{k}', \alpha)$, algumas vezes chamado “absortividade”, é característico de um objeto particular, e em geral depende da sua temperatura T . Este parâmetro descreve as propriedades do objeto como um absorvedor de radiação.

O princípio do balanço detalhado. Observamos antes que, em geral, é bastante difícil calcular quantidades como a potência P_e emitida como radiação por um corpo em uma temperatura T . Para evitarmos esse problema, imaginamos que o corpo em consideração é colocado no interior de um volume na

mesma temperatura T , de modo que está em equilíbrio com a radiação no interior. As características da radiação são bem conhecidas da nossa discussão anterior com base na mecânica estatística de equilíbrio. Consideramos agora mais detalhadamente os vários mecanismos pelos quais o estado de equilíbrio do corpo no volume é mantido. Nessas circunstâncias o corpo emite radiação. Por outro lado, radiação incide continuamente sobre o corpo, que absorve uma certa fração dessa radiação. Na situação de equilíbrio a energia do corpo deve permanecer constante. Concluimos então que esses processos devem se compensar, de modo que,

$$\text{Potência irradiada pelo corpo} = \text{potência absorvida pelo corpo.} \quad (207)$$

Queremos, no entanto, fazer afirmações que são muito mais restritivas do que a condição de balanço da energia total, e dizemos que os processos que mantêm o equilíbrio também devem se compensar em *detalhe*. Por exemplo, pode ser possível que em uma faixa de frequência o corpo irradia mais potência do que absorve, enquanto em outra faixa de frequência ele irradia menos potência do que absorve, de modo que ainda tenhamos um balanço da energia total. Um argumento físico mostra, contudo, que isso não pode ocorrer. Imaginamos que o corpo é recoberto por um filtro que absorve completamente toda a radiação, com exceção de que em um pequeno elemento de área, é completamente transparente à radiação de uma direção polarização, e em uma estreita faixa de frequência entre ω e $\omega + d\omega$ (fig. 13). A presença desse filtro não pode afetar parâmetros intrínsecos do corpo como emissividade ou absorvidade. Nem pode, pelo que vimos anteriormente, afetar a natureza da radiação no volume. Como a situação de equilíbrio pode existir também na presença do filtro, segue que o balanço de energia (207) deve ser válido para esse elemento particular de área, direção de polarização, e faixa de frequência. Como qualquer tipo de filtro pode ser usado, chegamos assim ao “princípio do balanço *detalhado*”, que afirma que no equilíbrio a potência irradiada e absorvida pelo corpo deve ser igual para *qualquer* elemento de área particular do corpo, para *qualquer* direção particular de polarização, e para *qualquer* faixa de frequência.

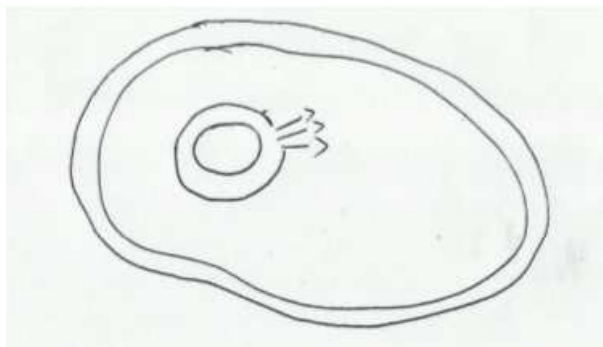


Fig. 13. Um corpo no interior de um volume, recoberto por um filtro que é transparente apenas em um pequeno elemento de área, para radiação de uma direção de polarização e em uma pequena faixa de frequência.

Discussão microscópica. O princípio do balanço detalhado é um resultado fundamental, baseado em considerações mais gerais do que aquelas pertencentes ao ensemble representando sistemas em equilíbrio térmico. A justificativa básica do princípio são as leis fundamentais da física microscópica, isto é, a equação de Schrödinger da mecânica quântica e as equações de Maxwell da teoria eletromagnética. Consideremos um sistema isolado consistindo de várias partes fracamente interagentes, como um corpo e radiação eletromagnética. Na ausência de interação entre as partes do sistema, ele pode estar em qualquer um dos seus estados quânticos, denotados por r , s , etc. A presença da interação causa transições entre esses estados. Das leis microscópicas fundamentais podemos calcular a probabilidade resultante de transição w_{rs} , por unidade de tempo, do estado r para o estado s . Mas essas leis microscópicas são todas invariantes frente à reversão temporal de t para $-t$. Em uma reversão temporal desse tipo um estado r passa para um estado r^* , etc. Se chamamos a transição “reversa” aquela do estado s^* para o estado r^* , a invariância das leis microscópicas frente à reversão temporal implica em,

$$\omega_{s^*r^*} = w_{rs} . \quad (208)$$

Essa relação expressa o “princípio da reversibilidade microscópica”. Por exemplo, consideremos o processo de emissão de um fóton com vetor de onda \mathbf{k} . O processo reverso obtido por reversão temporal é a absorção de um fóton com vetor de onda \mathbf{k} . A reversibilidade microscópica (208) afirma que esses dois processos ocorrem com igual probabilidade.

Uma vez que sabemos a probabilidade de transição para a ocorrência de um processo em um sistema, podemos calcular a taxa de ocorrência desse processo quando consideramos um ensemble estatístico de tais sistemas. Consideramos o processo de transição de um conjunto A de estados denotados por r , para algum conjunto B de estados denotados por s . Seja P_r a probabilidade no ensemble de que o sistema esteja no estado r . Então a probabilidade W_{AB} de ocorrência do processo $A \rightarrow B$ no ensemble é,

$$W_{AB} = \sum_r \sum_s P_r \omega_{rs} . \quad (209)$$

Portanto somamos sobre todos os estados iniciais r no conjunto A , o conjunto inicial para o sistema, cada um dos estados tendo como peso a probabilidade de que o sistema esteja nesse estado. Em seguida somamos essa probabilidade sobre todos os possíveis estados finais s de B . Da mesma forma, podemos escrever para a taxa de ocorrência do processo reverso por,

$$W_{A^*B^*} = \sum_{s^*} \sum_{r^*} P_r \omega_{s^*r^*} . \quad (210)$$

Mas nosso postulado estatístico fundamental afirma que, em uma situação de equilíbrio, um sistema isolado possui a mesma probabilidade de estar em qualquer de seus estados acessíveis do ensemble. Todas as probabilidades P_r possuem então o mesmo valor P . Então, por (108),

$$W_{A^*B^*} = P \sum_{s^*} \sum_{r^*} \omega_{s^*r^*} = P \sum_s \sum_r P_r \omega_{rs} ,$$

de modo que,

$$W_{B^*A^*} = W_{AB} . \quad (211)$$

Esse é o princípio do balanço detalhado. Em palavras, ele afirma que no ensemble estatístico representando um sistema em equilíbrio, a probabilidade de ocorrência de *qualquer* processo deve ser igual à probabilidade de ocorrência do processo reverso. Por um processo entendemos transições de um conjunto de estados do sistema para um outro conjunto de estados, a probabilidade do processo sendo proporcional ao número de tais transições ocorrendo por unidade de tempo. O processo reverso é aquele que resulta da troca de sinal do tempo, em particular, se todas as velocidades são invertidas, de modo que tudo ocorresse inversamente no tempo.

Radiação emitida por um corpo. Vamos aplicar agora o princípio do balanço detalhado a um corpo na temperatura T , em equilíbrio com radiação dentro de um recipiente nessa temperatura. Sobre uma unidade de área do corpo incide radiação com potência $P_i(\mathbf{k}, \alpha)$, por unidade de frequência e ângulo sólido em torno do vetor \mathbf{k} . Uma fração $a(\mathbf{k}, \alpha)$ da radiação é absorvida, e o resto é refletido. Sabemos que o processo inverso ocorre com igual probabilidade. Nesse processo uma quantidade de potência $P_e(-\mathbf{k}, \alpha)$ é emitida por essa área do corpo, por unidade de frequência e ângulo sólido em torno da direção $-\mathbf{k}$. Igualando as potências nos dois processos, obtemos,

$$P_e(-\mathbf{k}, \alpha) = a(\mathbf{k}, \alpha) P_i(\mathbf{k}, \alpha) , \quad (212)$$

ou,

$$\frac{P_e(-\mathbf{k}, \alpha)}{a(\mathbf{k}, \alpha)} = P_i(\mathbf{k}, \alpha) . \quad (213)$$

Notemos que o lado esquerdo dessa equação depende apenas da natureza do corpo particular e da sua temperatura. Em princípio esses parâmetros podem ser calculados, e não dependem do fato do corpo estar localizado na radiação no volume considerado, na situação que estamos analisando. Por outro lado, a

potência de radiação incidente P_i , no lado direito, depende apenas da temperatura de equilíbrio da radiação dentro do volume, e é *independente* da natureza do corpo. Portanto podemos concluir que a razão no lado esquerdo pode depender apenas da temperatura. Existe, portanto, uma ligação estreita entre a emissividade P_e e a absortividade a do corpo. *Um bom emissor de radiação é também um bom absorvedor de radiação, e vice-versa.* Essa é uma afirmação qualitativa da “lei de Kirchhoff” (fig. 14). Essa afirmação se refere apenas a propriedades do corpo, e portanto é válida em geral, mesmo se o corpo *não* está em equilíbrio. Mas chegamos a essa conclusão investigando as condições que devem ser satisfeitas para fazer as propriedades do corpo consistentes com uma possível situação de equilíbrio.

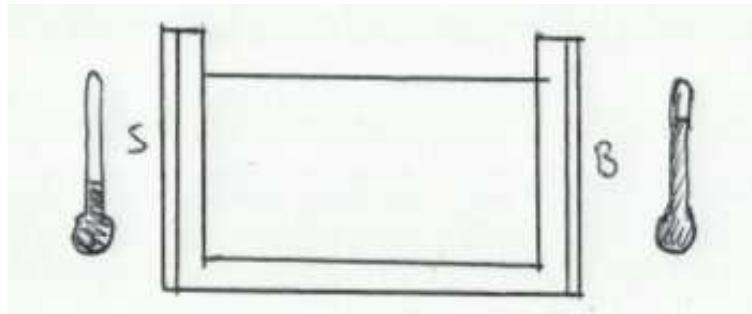


Fig. 14. Uma experiência clássica ilustrando a lei de Kirchhoff. O recipiente contém água quente. O lado esquerdo é coberto com prata (S), de modo que é um mau absorvedor. O lado direito é escurecido (B), de modo que é um bom absorvedor. Como o lado esquerdo é então um emissor de radiação pior do que o lado direito, o termômetro do lado esquerdo indica uma temperatura menor do que o termômetro no lado direito.

Observação. A lei de Kirchhoff é um resultado razoável em virtude das seguintes considerações microscópicas. Consideremos um par de níveis de energia do corpo. Transições entre esses níveis dão origem a emissão ou absorção de radiação em uma frequência ω . Se transições entre esses níveis ocorrem, isto é, se a probabilidade da transição é alta, então o campo elétrico na radiação incidente pode induzir absorção em transições do nível inferior para o superior. Mas a agitação térmica pode também induzir emissão em transições do nível superior para o inferior.

Um caso particularmente simples ocorre se $a(\mathbf{k}, \alpha) = 1$ para todas as polarizações, frequências, e direções da radiação incidente. Um corpo com essa propriedade é um absorvedor perfeito de radiação, chamado de “corpo negro”. Para um corpo negro então,

$$P_{eb}(-\mathbf{k}, \alpha) = P_i(\mathbf{k}, \alpha). \quad (214)$$

A melhor aproximação para um corpo negro é uma cavidade com um pequeno orifício. Consideremos essa situação. Qualquer radiação incidente no orifício do exterior fica retida no interior da cavidade, com pequena probabilidade de sair como resultado de múltiplas reflexões. A cavidade atua então como um absorvedor perfeito para toda a radiação incidente, ou seja, como um corpo negro. A potência emitida por *qualquer* corpo negro tem as mesmas características. Em particular, o orifício atua como um corpo negro emissor. As características da emissão da cavidade são simples de serem obtidas. O problema é simplesmente o de “efusão” de fótons da cavidade através do orifício, em analogia com a efusão de moléculas discutida anteriormente.

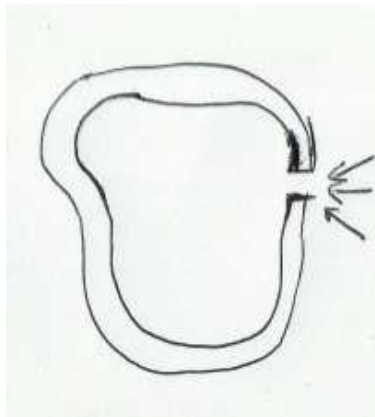


Fig. 15. Um pequeno orifício em uma cavidade comporta-se como um corpo negro.

Vamos calcular explicitamente a potência incidente $P_i(\mathbf{k}, \alpha)$ por unidade de área de um corpo em um volume na temperatura T . Isso pode ser feito em termos do número médio $f(k)d^3\mathbf{k}$ de fótons por unidade de volume, de uma dada polarização. Pela figura 8, um argumento semelhante mostra que $(cdt \cos \theta)f(k)d^3\mathbf{k}$ fótons desse tipo atingem uma área unitária do corpo em dt . Como cada fóton carrega a energia $\hbar\omega$,

$$P_i(\mathbf{k}, \alpha)d\omega d\Omega = (\hbar\omega)(c \cos \theta f(k)d^3\mathbf{k}).$$

Expressando o elemento de volume $d^3\mathbf{k}$ em coordenadas esféricas, e usando a relação $k = \omega/c$, temos,

$$d^3\mathbf{k} = k^2 dk d\Omega = \frac{\omega^2}{c^2} d\omega d\Omega.$$

Portanto,

$$P_i(\mathbf{k}, \alpha) = \frac{\hbar\omega^3}{c^2} f(k) \cos \theta. \quad (215)$$

Isso é independente da direção de polarização α , pois f não depende dela, mas *depende* do ângulo θ da direção de incidência com respeito à normal da superfície.

Do argumento do balanço detalhado, obtemos para a potência emitida por um corpo na direção $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$,

$$P_e(\mathbf{k}', \alpha) d\omega d\Omega = a(-\mathbf{k}', \alpha) \frac{\hbar\omega^3}{c^2} f(k) \cos\theta d\omega d\Omega. \quad (216)$$

Se o corpo absorve isotropicamente de modo que $a(-\mathbf{k}', \alpha)$ é independente da direção de \mathbf{k}' , isso mostra que a potência emitida é proporcional a $\cos\theta$, em que θ é o ângulo entre a direção de emissão e a normal à superfície. Esse resultado é conhecido como “lei de Lambert”.

Vamos agora calcular a potência total $P_e(\omega)d\omega$ emitida por unidade de área, no intervalo de frequência entre ω e $\omega + d\omega$ para *ambas* as direções de polarização. Devemos então integrar a expressão acima sobre todas as direções possíveis de emissão, isto é, sobre todos os ângulos sólidos no intervalo de ângulo polar $0 < \theta < \pi/2$, e intervalo de ângulo azimutal $0 < \varphi < 2\pi$. Então devemos multiplicar por dois e incluir ambas as direções de polarização. Supomos, por simplicidade, que a absortividade $a = a(\omega)$ é independente da direção e polarização da radiação incidente. Como $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, obtemos,

$$\begin{aligned} P_e(\omega)d\omega &= 2 \int_{\Omega} P_e(\mathbf{k}', \alpha) d\omega d\Omega, \\ &= a(\omega) \frac{2\hbar\omega^3}{c^2} f(k) d\omega \left(2\pi \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta \right), \\ &= a(\omega) \frac{2\pi\hbar\omega^3}{c^2} f(k) d\omega. \end{aligned} \quad (217)$$

O lado direito da expressão acima é proporcional a $(\hbar\omega)f(k)d^3\mathbf{k}$, a densidade de energia de radiação média $\bar{u}(\omega)d\omega$ dentro de um recipiente. Portanto,

$$P_e(\omega)d\omega = a(\omega) \left[\frac{1}{4} c \bar{u}(\omega) d\omega \right]. \quad (218)$$

Usando a expressão de equilíbrio para $f(k)$, obtemos,

$$P_e(\omega)d\omega = a(\omega) \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (219)$$

Para um corpo negro $a(\omega) = 1$, e essa relação se torna a famosa lei de Planck para a distribuição espectral da radiação de corpo negro. A dependência de $P_e(\omega)$ com a frequência e a temperatura é a mesma mostrada na figura 7.

A potência *total* $P_e^{(0)}$ emitida por unidade de área do corpo é obtida integrando a equação acima sobre todas as frequências. Se $a(\omega)$ tem um valor constante a no intervalo de frequência em que $P_e(\omega)$ não é desprezível, então a integral é a mesma encontrada em (201). Obtemos então,

$$P_e^{(0)} = a \left(\frac{1}{4} c \bar{u}_0 \right) = a(\sigma T^4), \quad (220)$$

com,

$$\sigma \equiv \frac{\pi^2}{60} \frac{k^4}{c^2 \hbar^3}. \quad (221)$$

A equação acima é a lei de Stefan-Boltzmann, e o coeficiente σ é chamado de constante de Stefan-Boltzmann. Seu valor numérico é, aproximadamente,

$$\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ J/s.cm}^2.\text{K}^4. \quad (222)$$

No caso de um corpo negro, $a = 1$. Se estamos na região do infravermelho, $a \approx 0,98$ para uma substância como uma lâmpada. Por outro lado, $a \approx 0,01$ para um metal como ouro em uma superfície polida.

16 Consequências da distribuição de Fermi-Dirac.

Vamos considerar aqui elétrons em metais. Em uma primeira aproximação, é possível desprezar as interações entre os elétrons de condução em um metal. Temos então um sistema de partículas quânticas idênticas não-interagentes, ou seja, um gás quântico ideal. Sua densidade é tão alta, no entanto, que não podemos usar a mecânica estatística clássica em temperaturas usuais. Precisamos usar a estatística de Fermi-Dirac.

Vimos que o número médio de partículas em um estado s de energia ϵ_s é dado pela equação (34),

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1}, \quad (223)$$

em que usamos,

$$\mu \equiv -\frac{\alpha}{\beta} = -kT\alpha. \quad (224)$$

A grandeza μ é a energia de Fermi do sistema, e também o potencial químico do gás. Determinamos α , ou μ , da condição,

$$\sum_s \bar{n}_s = \sum_s \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1} = N. \quad (225)$$

A energia total é,

$$\bar{E} = \sum_s \bar{n}_s \epsilon_s = \sum_s \frac{\epsilon_s}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1}. \quad (226)$$

No caso contínuo, escrevemos as expressões acima como integrais, utilizando a densidade de estados,

$$\rho(\epsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \epsilon^{1/2} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2}. \quad (227)$$

Para elétrons ou outras partículas de spin 1/2 precisamos multiplicar essa expressão por dois, para considerar as duas possibilidades da orientação do spin. Temos,

$$N = 2 \int_0^\infty \frac{\rho(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} = 2C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}, \quad (228)$$

e,

$$\bar{E} = 2 \int_0^\infty \frac{\epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} = 2C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}, \quad (229)$$

com,

$$C \equiv \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2}. \quad (230)$$

O número médio de partículas por estado é a “função de Fermi”,

$$F(\epsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}. \quad (231)$$

Essa função é mostrada na figura 16. Vemos que F é não-nula para $\epsilon \lesssim \mu$ e igual a zero para $\epsilon \gtrsim \mu$. No limite $T \rightarrow 0$ essa região de transição se torna infinitesimalmente estreita. Nesse caso temos $F = 1$ para $\epsilon < \mu$ e $F = 0$ para $\epsilon > \mu$. Nesse caso o gás está no estado fundamental, de menor energia. Como o princípio de exclusão requer que não haja mais de uma partícula por estado de partícula única, a menor energia do gás é obtida colocando todas as partículas nos estados desocupados de menor energia, até todas as partículas estarem acomodadas. A última partícula tem uma energia considerável μ , já que todos os estados com menor energia estão ocupados. O princípio de exclusão implica que um gás FD tem uma energia média grande, mesmo no zero absoluto.

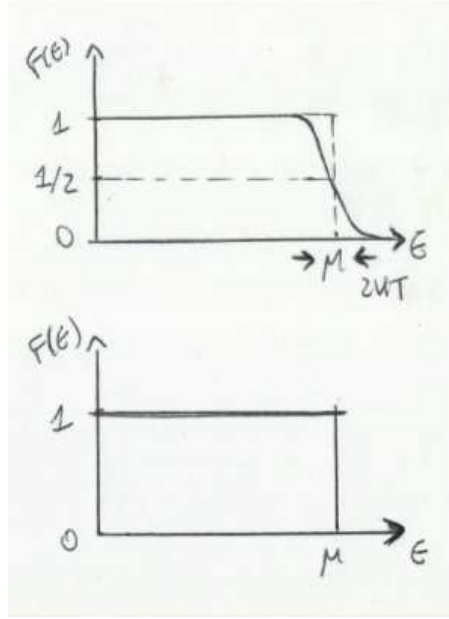


Fig. 16. A função de Fermi em uma temperatura T finita e em $T = 0$.

Vamos calcular a energia de Fermi $\mu = \mu_0$ do gás em $T = 0$. A energia de cada partícula está relacionada com seu momento $\mathbf{p} = \hbar\boldsymbol{\kappa}$ por,

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}. \quad (232)$$

Em $T = 0$ todos os estados de menor energia estão ocupados até a energia de Fermi μ , que corresponde ao “momento de Fermi” de magnitude $p_F = \hbar\kappa_F$, de modo que temos,

$$\mu_0 = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \kappa_F^2}{2m}. \quad (233)$$

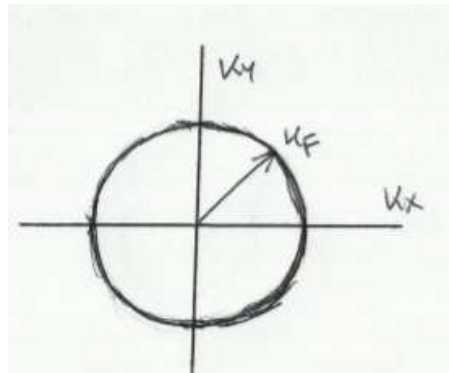


Fig. 17. A esfera de Fermi no espaço κ . Em $T = 0$ todos os estados com $\kappa < \kappa_F$ estão ocupados, e todos com $\kappa > \kappa_F$ estão vazios.

Assim em $T = 0$ todos os estados com $\kappa < \kappa_F$ estão ocupados, e todos com $\kappa > \kappa_F$ estão vazios (fig. 17). O volume de uma esfera de raio κ_F no espaço κ é $4\pi\kappa_F^3/3$. Devido à relação,

$$\rho d^3\kappa = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3\kappa, \quad (234)$$

existem $V/(2\pi)^3$ estados translacionais por unidade de volume no espaço κ . A “esfera de Fermi” de raio κ_F contém portanto $[V/(2\pi)^3](4\pi\kappa_F^3/3)$ estados translacionais. O número total de estados nessa esfera é duas vezes maior, devido ao spin do elétron. Como o número total de estados nessa esfera em $T = 0$ deve ser igual ao número de partículas, temos,

$$2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi \kappa_F^3 = N. \quad (235)$$

Portanto,

$$\kappa_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}, \quad (236)$$

e,

$$\lambda_F \equiv \frac{2\pi}{\kappa_F} = \frac{2\pi}{(3\pi^2)^{1/3}} \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}. \quad (237)$$

O comprimento de onda de de Broglie λ_F correspondente ao momento de Fermi é da ordem da separação média entre as partículas $(V/N)^{1/3}$. Todos os estados de partículas com comprimento de onda de de Broglie $\lambda = 2\pi/\kappa > \lambda_F$ estão ocupados em $T = 0$, e aqueles com $\lambda < \lambda_F$ estão vazios.

Das expressões acima obtemos a energia de Fermi em $T = 0$,

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2 \kappa_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}. \quad (238)$$

Podemos calcular a energia de Fermi em $T = 0$ de outra forma. A expressão (228) nos dá $N(\mu, T)$,

$$N = 2 \int_0^\infty \frac{\rho(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = 2C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}.$$

O resultado do lado direito deve ser N para qualquer temperatura. Em $T = 0$, $\mu = \mu_0$, e o denominador é infinito para $\epsilon > \mu$, e um para $\epsilon < \mu$, logo temos,

$$N = 2 C \int_0^{\mu_0} \epsilon^{1/2} d\epsilon .$$

A integral só tem contribuições para $\epsilon < \mu$, e como estamos calculando em $T = 0$ já usamos μ_0 . Calculando a integral,

$$N = 2 C \frac{\mu_0^{3/2}}{3/2} = \frac{4}{3} C \mu_0^{3/2} .$$

Isolando μ_0 ,

$$\mu_0 = \left(\frac{3N}{4C} \right)^{2/3} .$$

Substituindo C ,

$$C \equiv \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} ,$$

$$\mu_0 = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} .$$

Estimativa numérica Vamos calcular a energia de Fermi em $T = 0$ do cobre, um metal típico. A densidade é 9 g/cm³, e a massa atômica é 63,5 g/mol. Temos então $9/63,5 = 0,14$ moles/cm³. Com um elétron de condução por átomo, há $8,54 \times 10^{22}$ elétrons/cm³ = $8,54 \times 10^{28}$ elétrons/m³. Com a massa do elétron, $m = 9,11 \times 10^{-31}$ kg, temos $\mu_0 = 1,13 \times 10^{-18}$ J = 7,09 eV, e,

$$T_F \equiv \frac{\mu_0}{k} = 82160 \text{ K} . \quad (239)$$

A quantidade T_F é a “temperatura de Fermi”. Para um metal como o cobre ela é muito maior do que qualquer temperatura usual ($T \approx 300$ K). Portanto mesmo nessas temperaturas relativamente altas o gás de elétrons é altamente degenerado, com $kT \ll \mu$, e a energia de Fermi μ difere apenas ligeiramente do seu valor μ_0 em $T = 0$,

$$\mu \approx \mu_0 , \quad T \approx 0 . \quad (240)$$

17 Cálculo quantitativo do calor específico eletrônico.

Vamos calcular o calor específico de um gás de elétrons em detalhe. A energia média do gás de elétrons é,

$$\bar{E} = \sum_r \frac{\epsilon_r}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1}.$$

Como os níveis de energia das partículas são muito próximos, podemos substituir a soma por uma integral,

$$\bar{E} = 2 \int F(\epsilon) \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon = 2 \int_0^\infty \frac{\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \rho(\epsilon) d\epsilon, \quad (241)$$

em que $\rho(\epsilon)d\epsilon$ é o número de estados *translacionais* no intervalo de energia entre ϵ e $\epsilon + d\epsilon$. O fator 2 é devido aos dois possíveis estados de spin para cada estado translacional. A energia de Fermi μ é determinada pela condição,

$$2 \int F(\epsilon) \rho(\epsilon) d\epsilon = 2 \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \rho(\epsilon) d\epsilon = N. \quad (242)$$

Cálculo das integrais

Vamos calcular as integrais acima na região de baixas temperaturas. Essas integrais são da forma,

$$I_n = \int_0^\infty \frac{\epsilon^n d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}. \quad (243)$$

Fazendo a troca de variáveis $x = \beta\epsilon$ e usando $z = e^{\beta\mu}$, obtemos,

$$I_n = (kT)^{n+1} f_{n+1}(z) \Gamma(n+1), \quad (244)$$

em que f é definida adiante.

Contudo, vamos seguir por enquanto principalmente a abordagem em Reif [1]. Essas integrais são da forma,

$$I = \int_0^\infty F(\epsilon) \varphi(\epsilon) d\epsilon, \quad (245)$$

em que $F(\epsilon)$ é a função de Fermi,

$$F(\epsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1},$$

e $\varphi(\epsilon)$ é uma função arbitrária, mas que varia de forma suave. A derivada da função de Fermi é zero em quase todos os valores de ϵ , com exceção da vizinhança de $\epsilon = \mu$, como mostra a figura 18. Essa faixa é da ordem de kT . Vamos então escrever I em termos de F' integrando por partes.

Temos, introduzindo a função ψ ,

$$\begin{aligned} d\psi &= \varphi(\epsilon)d\epsilon, \\ \psi(\epsilon) &= \int_0^\epsilon \varphi(\epsilon')d\epsilon', \\ I &= [F(\epsilon)\psi(\epsilon)]_0^\infty - \int_0^\infty \psi(\epsilon)F'(\epsilon)d\epsilon. \end{aligned}$$

Como o primeiro termo é zero,

$$I = - \int_0^\infty \psi(\epsilon)F'(\epsilon)d\epsilon.$$

Temos a vantagem de que a integral acima tem apenas a contribuição da região de ordem kT em torno de $\epsilon = \mu$, onde F' é não-nula. Nessa região podemos expandir a função $\psi(\epsilon)$ em torno de $\epsilon = \mu$,

$$\begin{aligned} \psi(\epsilon) &= \psi(\mu) + \left. \frac{d\psi}{d\epsilon} \right|_\mu (\epsilon - \mu) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\psi}{d\epsilon^2} \right|_\mu (\epsilon - \mu)^2 + \dots, \\ \psi(\epsilon) &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left. \frac{d^m\psi}{d\epsilon^m} \right|_\mu (\epsilon - \mu)^m. \end{aligned}$$

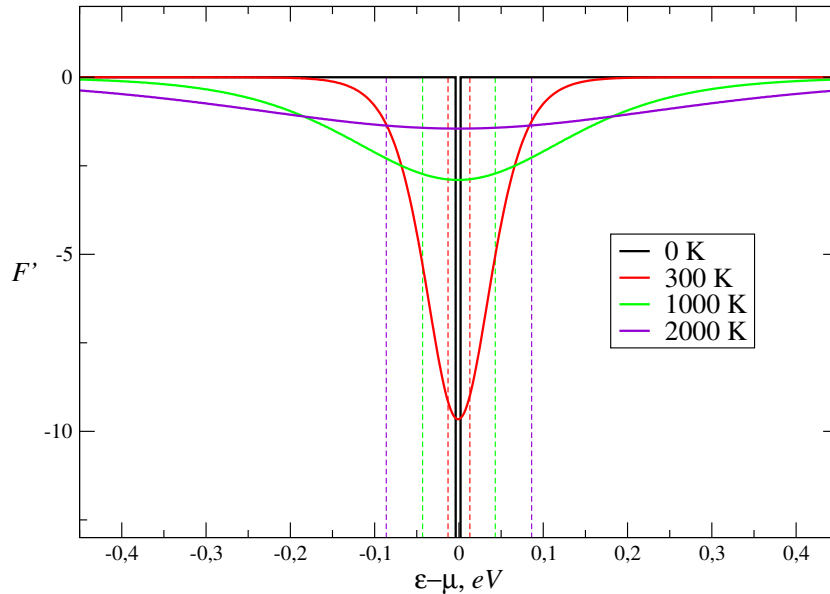


Fig. 18. Derivada da função de Fermi em diferentes temperaturas. As linhas tracejadas mostram uma faixa de largura kT . Temos, respectivamente, $kT = 0$, 0,025875 eV, 0,08625 eV, 0,1725 eV.

Com isso escrevemos a integral I como,

$$I = \int_0^\infty F(\epsilon)\varphi(\epsilon)d\epsilon = - \int_0^\infty \psi(\epsilon)F'(\epsilon)d\epsilon ,$$

$$I = - \sum_{m=0}^\infty \frac{1}{m!} \frac{d^m \psi}{d\epsilon^m} \bigg|_\mu \int_0^\infty F'(\epsilon)(\epsilon - \mu)^m d\epsilon .$$

Substituindo,

$$F'(\epsilon) = -\beta \frac{e^{\beta(\epsilon-\mu)}}{[e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1]^2} ,$$

temos,

$$\int_0^\infty F'(\epsilon)(\epsilon - \mu)^m d\epsilon = -\beta \int_0^\infty \frac{e^{\beta(\epsilon-\mu)}}{[e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1]^2} (\epsilon - \mu)^m d\epsilon .$$

Definindo $x \equiv \beta(\epsilon - \mu)$,

$$\begin{aligned} \int_0^\infty F'(\epsilon)(\epsilon - \mu)^m d\epsilon &= -\beta \int_{-\beta\mu}^{+\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \frac{x^m}{\beta^m} \frac{dx}{\beta} , \\ &= -\beta^{-m} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} x^m dx , \end{aligned}$$

em que substituímos o limite inferior $-\beta\mu$ por $-\infty$, já que $\beta\mu \gg 1$. Portanto escrevemos,

$$\int_0^\infty F'(\epsilon)(\epsilon - \mu)^m d\epsilon = -(kT)^m I_m ,$$

com,

$$I_m \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} x^m dx . \quad (246)$$

Notemos agora que,

$$\frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{e^x}{(e^x + 1)(e^x + 1)} = \frac{1}{(e^x + 1)(1 + e^{-x})} ,$$

é uma função par de x . Se m é ímpar em ..., então $I_m = 0$,

$$I_m = 0, \quad m = 2k + 1, \quad k = 1, 2, \dots \quad (247)$$

Precisamos calcular I_m apenas para m par. Para $m = 0$,

$$I_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = -\frac{1}{e^x + 1} \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 1. \quad (248)$$

Portanto, a integral I pode ser escrita como,

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty F(\epsilon) \varphi(\epsilon) d\epsilon = - \int_0^\infty \psi(\epsilon) F'(\epsilon) d\epsilon, \\ I &= - \sum_{m=0}^\infty \frac{1}{m!} \frac{d^m \psi}{d\epsilon^m} \Big|_\mu \int_0^\infty F'(\epsilon) (\epsilon - \mu)^m d\epsilon, \\ I &= \sum_{m=0}^\infty \frac{1}{m!} \frac{d^m \psi}{d\epsilon^m} \Big|_\mu (kT)^m I_m, \\ I &= \psi(\mu) I_0 + \frac{1}{2} \frac{d^2 \psi}{d\epsilon^2} \Big|_\mu (kT)^2 I_2 + \frac{1}{4!} \frac{d^4 \psi}{d\epsilon^4} \Big|_\mu (kT)^4 I_4 + \dots \end{aligned}$$

Substituindo ψ temos,

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty F(\epsilon) \varphi(\epsilon) d\epsilon, \\ I &= \int_0^\mu \varphi(\epsilon') d\epsilon' + \frac{1}{2} \frac{d\varphi}{d\epsilon} \Big|_\mu (kT)^2 I_2 + \frac{1}{4!} \frac{d^3 \varphi}{d\epsilon^3} \Big|_\mu (kT)^4 I_4 + \dots \end{aligned}$$

Podemos tomar as derivadas em μ_0 , e escrever a integral no primeiro termo em duas partes,

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{\mu_0} \varphi(\epsilon') d\epsilon' + \int_{\mu_0}^\mu \varphi(\epsilon') d\epsilon' \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{d\varphi}{d\epsilon} \Big|_{\mu_0} (kT)^2 I_2 + \frac{1}{4!} \frac{d^3 \varphi}{d\epsilon^3} \Big|_{\mu_0} (kT)^4 I_4 + \dots \end{aligned}$$

Uma última aproximação é substituir a segunda integral por $\varphi(\mu_0)(\mu - \mu_0)$,

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{\mu_0} \varphi(\epsilon') d\epsilon' + \varphi(\mu_0)(\mu - \mu_0) \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{d\varphi}{d\epsilon} \Big|_{\mu_0} (kT)^2 I_2 + \frac{1}{4!} \frac{d^3 \varphi}{d\epsilon^3} \Big|_{\mu_0} (kT)^4 I_4 + \dots \end{aligned} \quad (249)$$

A expressão geral para I_m está calculada no capítulo 1. Vamos calcular N , \bar{E} e C_V até o terceiro termo da série acima, isto é, até termos em T^2 .

Cálculo de N

$$N = 2C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = 2C \int_0^\infty F(\epsilon) \epsilon^{1/2} d\epsilon, \quad (250)$$

com,

$$C \equiv \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2}.$$

Neste caso temos,

$$N = 2C I,$$

com $\varphi(\epsilon) = \epsilon^{1/2}$. Usando (249), temos,

$$N = 2C \left[\frac{2}{3} \mu_0^{3/2} + \mu_0^{1/2} (\mu - \mu_0) + \frac{1}{4} \mu_0^{-1/2} (kT)^2 I_2 + \frac{1}{4!} \frac{3}{8} \mu_0^{-5/2} (kT)^4 I_4 + \dots \right].$$

O primeiro termo do lado direito é igual a N , como vimos no cálculo de μ_0 , logo,

$$0 = 2C \left[\mu_0^{1/2} (\mu - \mu_0) + \frac{1}{4} \mu_0^{-1/2} (kT)^2 I_2 + \frac{1}{4!} \frac{3}{8} \mu_0^{-5/2} (kT)^4 I_4 + \dots \right].$$

A expressão acima nos fornece uma aproximação para $\mu - \mu_0$, ou para μ ,

$$\mu_0^{1/2} (\mu - \mu_0) = -\frac{1}{4} \mu_0^{-1/2} (kT)^2 I_2 - \frac{1}{4!} \frac{3}{8} \mu_0^{-5/2} (kT)^4 I_4 + \dots,$$

ou,

$$\mu - \mu_0 = -\frac{1}{4} \mu_0^{-1} (kT)^2 I_2 - \frac{1}{4!} \frac{3}{8} \mu_0^{-3} (kT)^4 I_4 + \dots \quad (251)$$

Substituindo $I_2 = \pi^2/3$ (var cap.1), temos, até termos da ordem de T^2 ,

$$\mu \approx \mu_0 - \frac{1}{4} \mu_0^{-1} (kT)^2 I_2 = \mu_0 - \frac{\pi^2}{12\mu_0} (kT)^2. \quad (252)$$

Cálculo de \bar{E}

Temos,

$$\bar{E} = 2 \int_0^\infty \frac{\epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = 2 C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1},$$

com,

$$C \equiv \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2}.$$

Portanto,

$$\bar{E} = 2CI,$$

com $\varphi(\epsilon) = \epsilon^{3/2}$. Então, usando (249),

$$\begin{aligned} \bar{E} = 2C \left[\frac{2}{5} \mu_0^{5/2} + \mu_0^{3/2} (\mu - \mu_0) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \frac{3}{2} \mu_0^{1/2} (kT)^2 I_2 - \frac{1}{4!} \frac{3}{8} \mu_0^{-3/2} (kT)^4 I_4 + \dots \right]. \end{aligned}$$

Notemos que a energia média em $T = 0$ é,

$$\bar{E}_0 = 2C \int_0^{\mu_0} \epsilon^{3/2} d\epsilon = \frac{4}{5} C \mu_0^{5/2}, \quad (253)$$

logo,

$$\begin{aligned} \bar{E} = \bar{E}_0 + 2C \left[\mu_0^{3/2} (\mu - \mu_0) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \frac{3}{2} \mu_0^{1/2} (kT)^2 I_2 - \frac{1}{4!} \frac{3}{8} \mu_0^{-3/2} (kT)^4 I_4 + \dots \right]. \end{aligned}$$

Substituindo $\mu - \mu_0$ de (252) obtemos,

$$\bar{E} = \bar{E}_0 + C \mu_0^{1/2} (kT)^2 I_2 - \frac{1}{16} C \mu_0^{-3/2} (kT)^4 I_4 + \dots \quad (254)$$

Assim, até termos em T^2 , e substituindo $I_2 = \pi^2/3$,

$$\bar{E} \approx \bar{E}_0 + \frac{\pi^2}{3} C \mu_0^{1/2} (kT)^2. \quad (255)$$

Com isso a capacidade térmica, para baixas temperaturas, é aproximadamente,

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{2\pi^2}{3} C \mu_0^{1/2} k^2 T.$$

No cálculo da energia de Fermi em $T = 0$ obtivemos $N = 4C\mu_0^{3/2}/3$, logo $C = 3N/4\mu_0^{3/2}$,

$$C_V = \frac{3}{2} N k \left(\frac{\pi^2}{3} \frac{kT}{\mu_0} \right). \quad (256)$$

Cálculo de I para $\varphi(\epsilon) = \epsilon^p$

Tanto no cálculo de N quanto de \bar{E} a forma de $\varphi(\epsilon)$ é de uma potência, logo vamos calcular I para $\varphi(\epsilon) = \epsilon^p$,

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty F(\epsilon) \varphi(\epsilon) d\epsilon, \\ I &= \int_0^\mu \varphi(\epsilon') d\epsilon' + \frac{1}{2} \frac{d\varphi}{d\epsilon} \bigg|_\mu (kT)^2 I_2 + \frac{1}{4!} \frac{d^3\varphi}{d\epsilon^3} \bigg|_\mu (kT)^4 I_4 + \dots, \\ I &= \frac{\mu^{p+1}}{p+1} + \frac{1}{2} p \mu^{p-1} (kT)^2 I_2 + \frac{1}{4!} p(p-1)(p-2) \mu^{p-3} (kT)^4 I_4 + \dots, \\ I &= \frac{\mu^{p+1}}{p+1} + \sum_{j=1}^\infty \frac{1}{(2j)!} (kT)^{2j} I_{2j} \frac{d^{2j-1}}{d\mu^{2j-1}} (\mu^p), \\ I &= \frac{1}{p+1} \left[\mu^{p+1} + \sum_{j=1}^\infty \frac{1}{(2j)!} (kT)^{2j} I_{2j} \frac{d^{2j}}{d\mu^{2j}} (\mu^{p+1}) \right]. \end{aligned}$$

Substituindo,

$$I_m = 2m! \eta(m) = 2m! \left(1 - \frac{1}{2^{m-1}} \right) \zeta(m), \quad (257)$$

temos,

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty F(\epsilon) \varphi(\epsilon) d\epsilon, \\ I &= \frac{1}{p+1} \left[\mu^{p+1} + 2 \sum_{j=1}^\infty (kT)^{2j} \left(1 - \frac{1}{2^{2j-1}} \right) \zeta(2j) \frac{d^{2j}}{d\mu^{2j}} (\mu^{p+1}) \right]. \end{aligned}$$

A expressão acima aparece por exemplo em [10].

18 Cálculo da função de partição para gases ideais quânticos

Obtivemos para a função de partição de gases quânticos ideais a expressão

$$\ln Z = \alpha N + s \sum_r \ln(1 + s e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}), \quad (258)$$

com $s = +1$ para o gás de Fermi e $s = -1$ para o gás de Bose. O segundo termo é o logaritmo da grande-função de partição,

$$\ln \mathcal{G} = s \sum_r \ln(1 + s e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}). \quad (259)$$

Lembramos que α é um parâmetro positivo relacionado ao potencial químico por $\alpha = -\beta\mu$. Vemos assim que o potencial químico deve necessariamente ser negativo. Vamos calcular Z no caso contínuo, usando a densidade de estados já obtida,

$$\rho_\epsilon d\epsilon = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \epsilon^{1/2} d\epsilon \equiv C \epsilon^{1/2} d\epsilon, \quad (260)$$

isto é,

$$C \equiv \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (261)$$

No caso de elétrons ou outras partículas de spin $1/2$, a expressão acima deve ser multiplicada por dois, para considerar as duas possibilidades da orientação do spin.

Com isso (258) fica na forma

$$\ln Z = \alpha N + sC \int_0^\infty \ln(1 + s e^{-\alpha - \beta \epsilon}) \epsilon^{1/2} d\epsilon \equiv \alpha N + sC\mathcal{I}. \quad (262)$$

Temos portanto que calcular a integral \mathcal{I} , que depende de s . Definindo

$$z \equiv e^{-\alpha}, \quad (263)$$

e fazendo a troca de variáveis $x = \beta\epsilon$, vem

$$\mathcal{I} = \frac{1}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty \ln(1 + s z e^{-x}) x^{1/2} dx.$$

Integrando por partes obtemos,

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty \ln(1 + sze^{-x}) x^{1/2} dx &= \ln(1 + sze^{-x}) \frac{2x^{3/2}}{3} \Big|_0^\infty \\
&\quad - \int_0^\infty \frac{2x^{3/2}}{3} \frac{-sze^{-x}}{1 + sze^{-x}} dx, \\
&= \frac{2sz}{3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} e^{-x}}{1 + sze^{-x}} dx,
\end{aligned}$$

logo,

$$\mathcal{I} = \frac{2sz}{3\beta^{3/2}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} e^{-x}}{1 + sze^{-x}} dx = \frac{2s^2}{3\beta^{3/2}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{sz^{-1}e^x + s^2} dx.$$

Como $s^2 = 1$, chegamos a

$$\mathcal{I} = \frac{2}{3\beta^{3/2}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{1 + sz^{-1}e^x} dx, \quad (264)$$

com $s = +1$ para o caso FD e $s = -1$ para o caso BE .

18.1 Gás de Fermi ideal

Nesse caso temos $s = +1$, logo,

$$\mathcal{I} = \frac{2}{3\beta^{3/2}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{1 + z^{-1}e^x} dx, \quad (265)$$

com $0 < z < \infty$. Definindo

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{1 + z^{-1}e^x} dx, \quad (266)$$

vem

$$\mathcal{I} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}} f_{5/2}(z). \quad (267)$$

Podemos verificar que a expressão (266) para f_n satisfaz

$$z \frac{df_n(z)}{dz} = f_{n-1}(z). \quad (268)$$

A figura 19. mostra $f_n(z)$ para alguns valores de n .

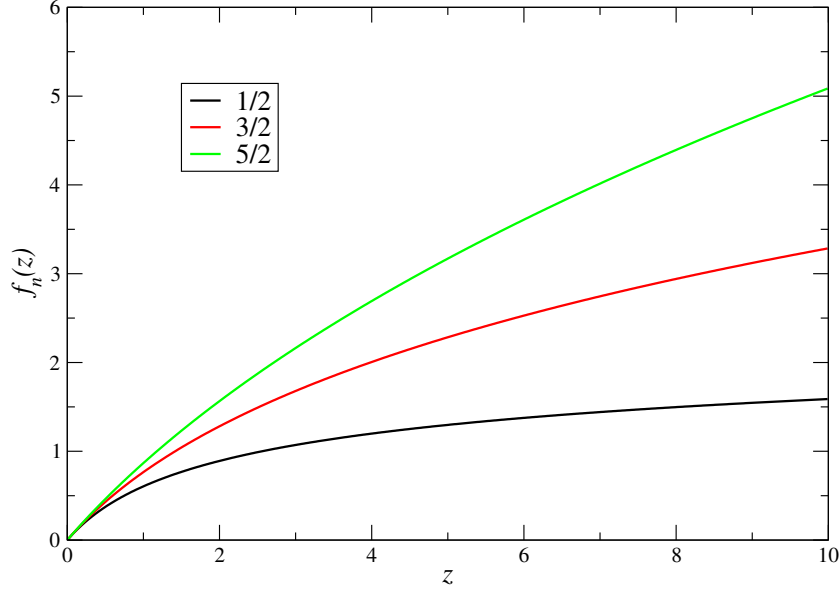


Fig. 19. Gráfico de $f_n(z)$ para alguns valores de n .

A função de partição é então dada por

$$\ln Z = \alpha N + \frac{V}{\Lambda^3} f_{5/2}(z), \quad (269)$$

com o comprimento de onda térmico de de Broglie,

$$\Lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (270)$$

Portanto, a grande-função de partição, ou função de partição macro-canônica, é dada por,

$$\ln \mathcal{G} = \frac{V}{\Lambda^3} f_{5/2}(z). \quad (271)$$

Vamos obter agora a equação que determina α a partir do número fixo N de partículas. Escrevendo a condição $\sum_r \bar{n}_r = N$ no limite contínuo temos

$$N = C \int_0^\infty \frac{e^{-\alpha-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon}} \epsilon^{1/2} d\epsilon, \quad (272)$$

ou

$$N = C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\alpha} e^{\beta\epsilon} + 1} = C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{z^{-1} e^{\beta\epsilon} + 1}.$$

Fazendo $x = \beta\epsilon$, temos

$$N = \frac{C}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{z^{-1} e^x + 1},$$

ou, usando a definição de $f_n(z)$,

$$N = \frac{V}{\Lambda^3} f_{3/2}(z). \quad (273)$$

A equação acima determina $z(T)$ se N/V é conhecida, ou $z(\rho)$, com $\rho = N/V$, se T é conhecida. Como z aparece na integral na definição de f_n , podemos isolar T ou ρ em função de z ,

$$T = \frac{h^2}{2\pi m k} \left(\frac{N/V}{f_{3/2}(z)} \right)^{2/3}. \quad (274)$$

A equação acima nos dá a função $T(z)$ e portanto $z(T)$, com ρ fixo. A função $\rho(z)$ com T fixo é,

$$\rho = \frac{1}{\Lambda^3} f_{3/2}(z), \quad (275)$$

e portanto temos $z(\rho)$. A figura 20 mostra $z(T)$ para algumas densidades, e a figura 21 mostra $z(\rho)$ para algumas temperaturas.

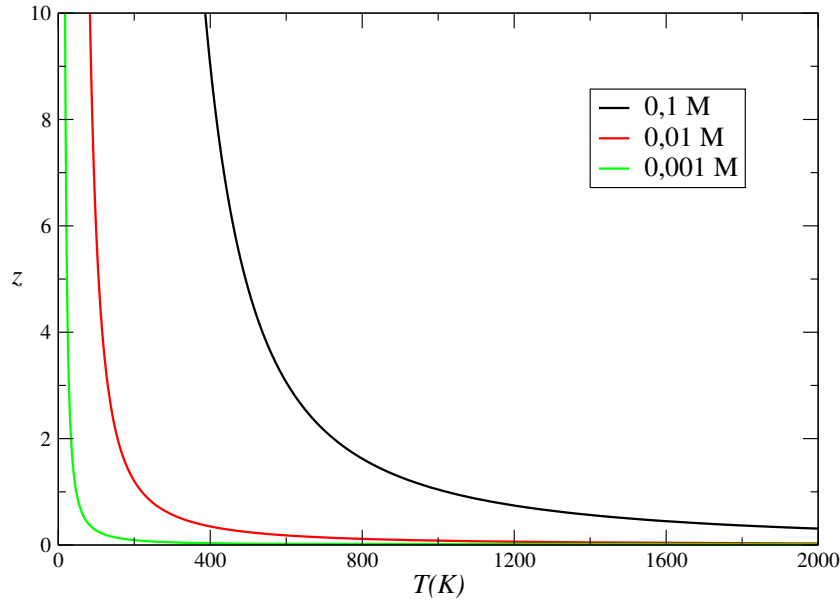


Fig. 20. Gráfico de $z(T)$ para alguns valores de ρ , em moles/litro, para o caso FD. Usamos a massa do elétron.

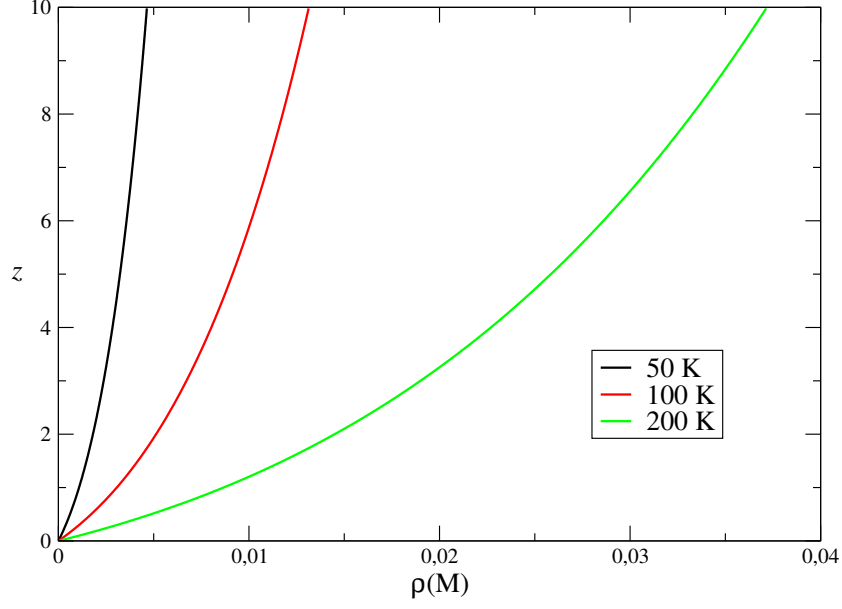


Fig. 21. Gráfico de $z(\rho)$, com a densidade em moles/litro, para alguns valores de T , para o caso FD. Usamos a massa do elétron.

A pressão é dada por

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta \Lambda^3} f_{5/2}(z), \quad (276)$$

logo,

$$\bar{p}V = kT \ln \mathcal{G}. \quad (277)$$

A figura 22 mostra $\beta p \Lambda^3$ em função de $\rho(M)$, com a densidade em moles/litro, para alguns valores de T .

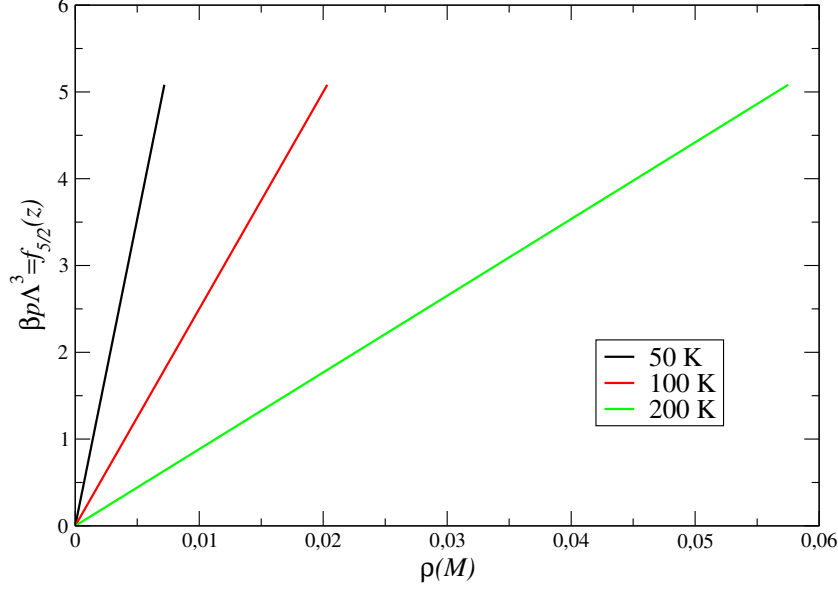


Fig. 22. Gráfico de $\beta p \Lambda^3$ em função de $\rho(M)$, com a densidade em moles/litro, para o caso FD, para alguns valores de T . Usamos a massa do elétron.

A energia interna é

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3V kT}{2\Lambda^3} f_{5/2}(z) = \frac{3}{2} N kT \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}. \quad (278)$$

Para obtermos a expressão acima usamos

$$\frac{\partial z}{\partial \beta} = \frac{3z}{2\beta} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)}. \quad (279)$$

A equação (279) é obtida derivando (273) em relação a β . Também usamos

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \beta} = \frac{\Lambda}{2\beta}, \quad (280)$$

e

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \beta} = -\frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta}. \quad (281)$$

Como,

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} = -\frac{\beta}{T}, \quad (282)$$

temos,

$$\frac{\partial z}{\partial T} = -\frac{3z}{2T} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)}. \quad (283)$$

Também podemos calcular $\partial z/\partial \rho$. Derivando a equação (275) nos dois lados em relação a ρ , com T constante,

$$1 = \frac{1}{\Lambda^3} \frac{df_{3/2}}{dz} \frac{\partial z}{\partial \rho} = \frac{1}{\Lambda^3} \frac{f_{1/2}(z)}{z} \frac{\partial z}{\partial \rho},$$

em que usamos (268) Portanto,

$$\frac{\partial z}{\partial \rho} = \frac{z\Lambda^3}{f_{1/2}(z)}. \quad (284)$$

Notemos que,

$$\bar{E} = \frac{3}{2} \bar{p} V, \quad (285)$$

ou,

$$\bar{p} = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V}. \quad (286)$$

A entropia é

$$S \equiv k(\ln Z + \beta \bar{E}) = -Nk \ln z + \frac{5}{2} Nk \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}. \quad (287)$$

O calor específico é (fig. 23),

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{15}{4} Nk \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} Nk \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)}. \quad (288)$$

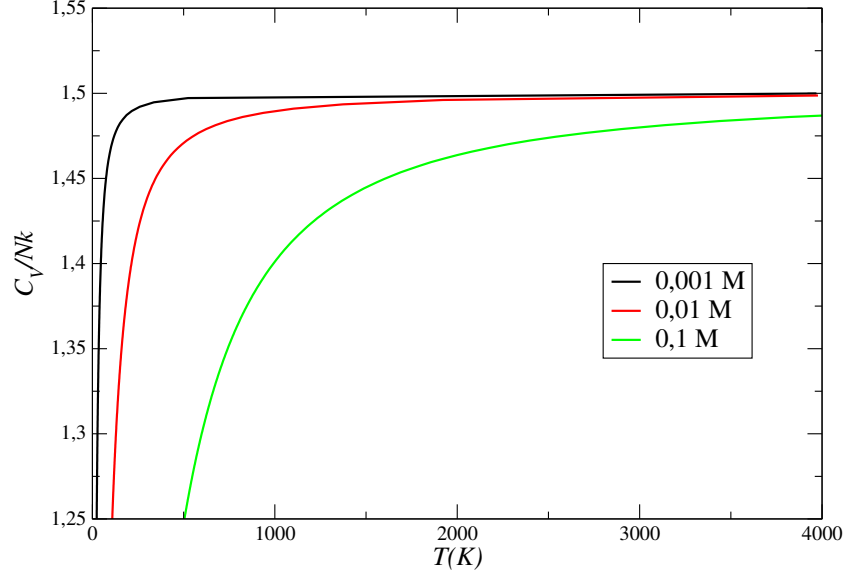


Fig. 23. Gráfico de C_V/Nk em função de $T(K)$, para o caso FD, para alguns valores da densidade em moles/litro. Usamos a massa do elétron.

Para $z < 1$ podemos obter uma expressão útil para $f_n(z)$. Escrevendo

$$\begin{aligned} \frac{1}{1 + z^{-1}e^x} &= \frac{ze^{-x}}{ze^{-x} + 1} = ze^{-x} \frac{1}{ze^{-x} + 1} = ze^{-x} \sum_{j=0}^{\infty} (-ze^{-x})^j, \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j z^{j+1} e^{-x(j+1)} = \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} z^j e^{-jx}, \end{aligned}$$

temos

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} dx x^{n-1} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} z^j e^{-jx},$$

ou

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} z^j \int_0^{\infty} dx x^{n-1} e^{-jx}.$$

Fazendo agora a troca de variáveis $y = jx$ vem

$$\int_0^{\infty} dx x^{n-1} e^{-jx} = \int_0^{\infty} \frac{dy}{j} \frac{y^{n-1}}{j^{n-1}} e^{-y} = \frac{1}{j^n} \int_0^{\infty} dy y^{n-1} e^{-y} = \frac{1}{j^n} \Gamma(n),$$

logo,

$$f_n(z) = \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{z^j}{j^n}, \quad z < 1. \quad (289)$$

Podemos verificar que a expressão acima satisfaz

$$z \frac{df_n(z)}{dz} = f_{n-1}(z), \quad (290)$$

que é a equação (135).

18.2 Gás de Bose ideal

Notemos primeiro que na estatística de Bose-Einstein temos uma particularidade. Para o estado com $\mathbf{p} \rightarrow 0$ temos $\epsilon = 0$, e o número médio de partículas nesse estado, \bar{n}_0 , é dado por

$$\bar{n}_0 = \frac{1}{e^\alpha - 1} = \frac{e^{-\alpha}}{1 - e^{-\alpha}} = \frac{z}{1 - z}. \quad (291)$$

A expressão acima diverge se $z \rightarrow 1$. Voltaremos a esse fenômeno, conhecido como *condensação de Bose-Einstein*, mais adiante.

Escrevendo $\ln Z$ com o termo correspondente a $\epsilon = 0$ separadamente, vem

$$\ln Z = \alpha N - \ln(1 - z) - \sum_{r \neq 0} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}),$$

ou, no caso contínuo,

$$\begin{aligned} \ln Z &= \alpha N - \ln(1 - z) - C \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon}) \epsilon^{1/2} d\epsilon, \\ &\equiv \alpha N - \ln(1 - z) - C \mathcal{I}. \end{aligned} \quad (292)$$

com $s = -1$ em (131),

$$\mathcal{I} = \frac{2}{3\beta^{3/2}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{1 - z^{-1}e^x} dx, \quad 0 < z < 1. \quad (293)$$

Devemos ter $z < 1$ para que N seja sempre positivo e o termo $\ln(1 - z)$ em $\ln Z$ faça sentido. Definimos agora na forma usual,

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x - 1} dx, \quad 0 < z < 1, \quad (294)$$

de modo que

$$\mathcal{I} = -\frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}}g_{5/2}(z). \quad (295)$$

A expressão acima satisfaz

$$z \frac{dg_n(z)}{dz} = g_{n-1}(z). \quad (296)$$

A figura 24 mostra a função $g_n(z)$ para três valores de n .

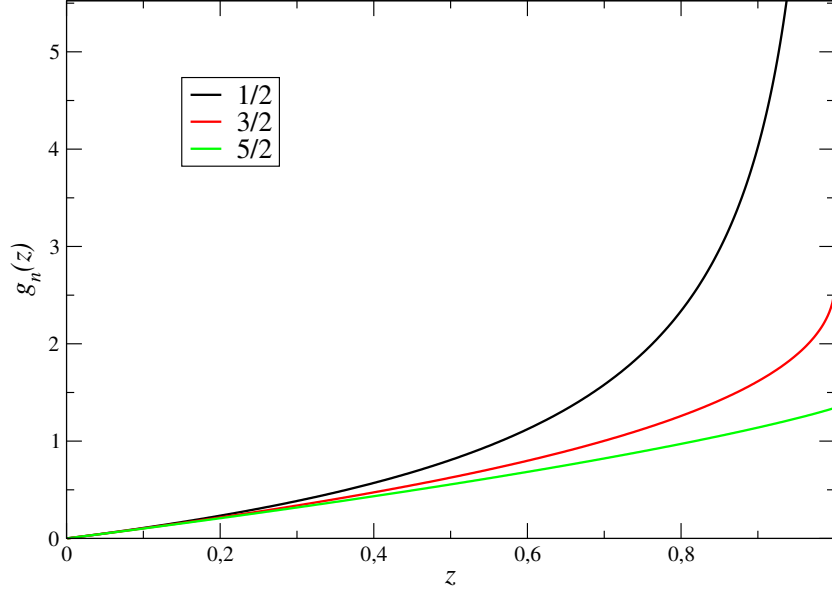


Fig. 24. Gráfico de $g_n(z)$ para alguns valores de n .

A função de partição é assim,

$$\ln Z = \alpha N - \ln(1 - z) + \frac{V}{\Lambda^3} g_{5/2}(z), \quad (297)$$

e a grande-função de partição, ou função de partição macrocanônica, é,

$$\ln \mathcal{G} = \frac{V}{\Lambda^3} g_{5/2}(z). \quad (298)$$

Vamos obter agora a equação que determina α a partir do número fixo N de partículas. O cálculo é semelhante ao anterior, no caso FD. Escrevendo a condição $\sum_r \bar{n}_r = N$ no limite contínuo, com o termo para $\epsilon = 0$ separadamente, temos

$$N = \frac{z}{1 - z} + C \int_0^\infty \frac{e^{-\alpha - \beta\epsilon}}{1 - e^{-\alpha - \beta\epsilon}} \epsilon^{1/2} d\epsilon,$$

ou

$$N = \frac{z}{1-z} + C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\alpha+\beta\epsilon} - 1} = \frac{z}{1-z} + C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} - 1}. \quad (299)$$

Fazendo $x = \beta\epsilon$,

$$N = \frac{z}{1-z} + \frac{C}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} d\epsilon}{z^{-1}e^x - 1},$$

ou

$$N = \frac{z}{1-z} + \frac{V}{\Lambda^3} g_{3/2}(z). \quad (300)$$

A equação acima determina $z(T)$ e $\rho(z)$, como fizemos no caso FD. Vamos considerar aqui a região em que $n_0 \approx 0$, isto é, $z < 1$. O limite $z \rightarrow 1$ será visto adiante ao estudarmos a condensação de Bose-Einstein. Portanto, desprezando n_0 ,

$$T = \frac{h^2}{2\pi m k} \left(\frac{N/V}{g_{3/2}(z)} \right)^{2/3}. \quad (301)$$

A expressão acima determina $T(z)$ ou $z(T)$ com ρ fixo. Para T fixo,

$$\rho = \frac{1}{\Lambda^3} g_{3/2}(z). \quad (302)$$

A figura 25 mostra $z(T)$, e a figura 26 mostra $z(\rho)$.

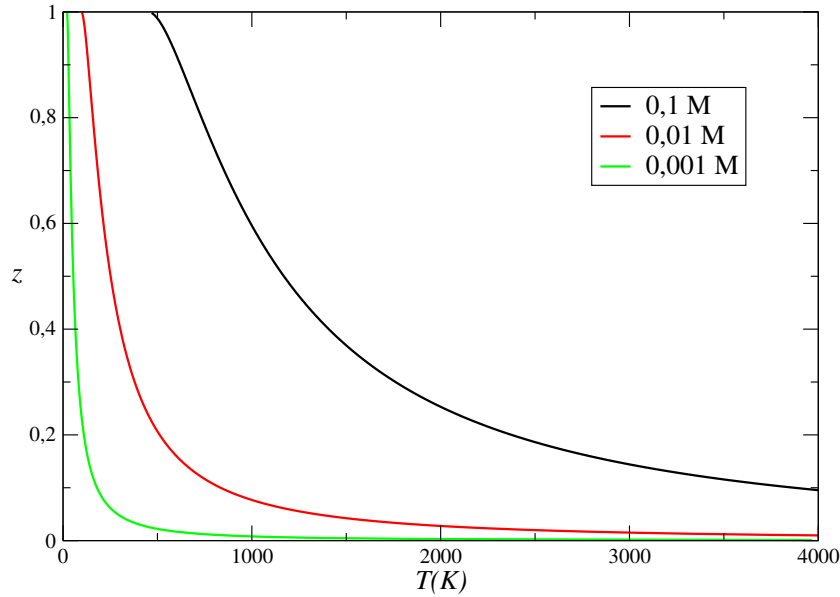


Fig. 25. Gráfico de $z(T)$ para o caso BE, para alguns valores de ρ , em moles/litro. Usamos a massa do elétron.

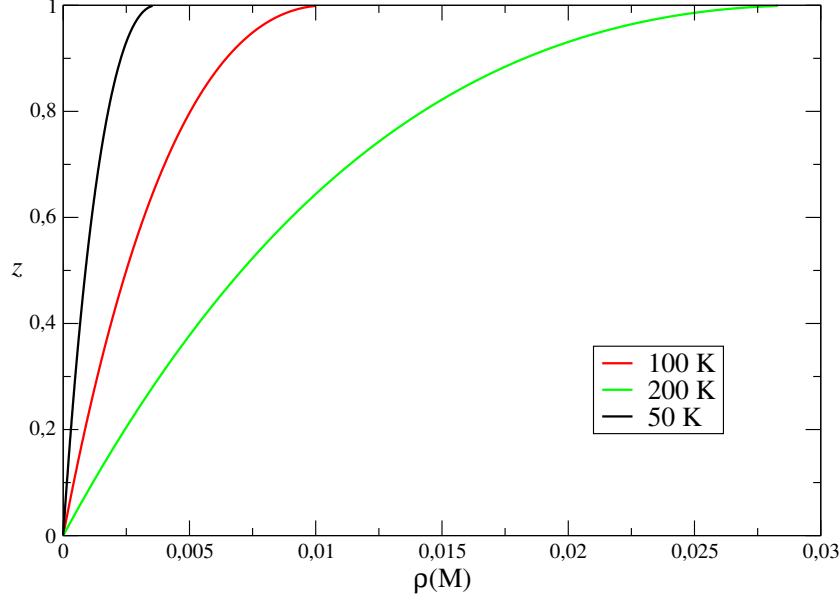


Fig. 26. Gráfico de $z(\rho)$ para o caso BE, com a densidade em moles/litro, para alguns valores de T . Usamos a massa do elétron.

A pressão é dada por

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta \Lambda^3} g_{5/2}(z). \quad (303)$$

Temos como esperado,

$$\bar{p}V = kT \ln \mathcal{G}. \quad (304)$$

A energia interna é

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3V kT}{2\Lambda^3} g_{5/2}(z). \quad (305)$$

Usamos

$$\frac{\partial z}{\partial \beta} = \frac{3z}{2\beta} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}. \quad (306)$$

A equação (306) é obtida derivando (300) em relação a β , desprezando \bar{n}_0 . Podemos escrever também, se $n_0 \approx 0$,

$$\bar{E} = \frac{3NkT}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)}. \quad (307)$$

Notemos que temos novamente,

$$\bar{p} = \frac{2\bar{E}}{3V}. \quad (308)$$

A entropia é

$$S \equiv k(\ln Z + \beta \bar{E}) = -Nk \ln z - k \ln(1 - z) + \frac{5kV}{2\Lambda^3} g_{5/2}(z). \quad (309)$$

O calor específico é,

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{15}{4} Nk \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} Nk \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}, \quad (310)$$

com $N \approx V g_{3/2}(z)/\Lambda^3$, isto é, usamos $n_0 \approx 0$.

Para $z < 1$ podemos obter uma aproximação útil para $g_n(z)$. Escrevendo

$$\begin{aligned} \frac{1}{z^{-1}e^x - 1} &= \frac{ze^{-x}}{1 - ze^{-x}} = ze^{-x} \sum_{j=0}^{\infty} (ze^{-x})^j, \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} (ze^{-x})^{j+1} = \sum_{j=1}^{\infty} (ze^{-x})^j, \end{aligned}$$

temos

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x - 1} dx = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} dx x^{n-1} \sum_{j=1}^{\infty} (ze^{-x})^j,$$

ou

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{j=1}^{\infty} z^j \int_0^{\infty} dx x^{n-1} e^{-jx}.$$

Fazendo agora a troca de variáveis $y = jx$ vem

$$\int_0^{\infty} dx x^{n-1} e^{-jx} = \int_0^{\infty} \frac{dy}{j} \frac{y^{n-1}}{j^{n-1}} e^{-y} = \frac{1}{j^n} \int_0^{\infty} dy y^{n-1} e^{-y} = \frac{1}{j^n} \Gamma(n),$$

logo,

$$g_n(z) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^j}{j^n}, \quad z < 1. \quad (311)$$

Podemos verificar que a expressão acima satisfaz

$$z \frac{dg_n(z)}{dz} = g_{n-1}(z), \quad (312)$$

que é a equação (296).

A condensação de Bose-Einstein

Vamos investigar a equação para N , eq. (300). Como devemos ter $\bar{n}_0 > 0$, então $z < 1$. E se $z \rightarrow 1$, $\bar{n}_0 \rightarrow \infty$. O intervalo de z é então $0 \leq z \leq 1$. A função $g_{3/2}(z)$ é uma função crescente de z , variando desde zero até o valor máximo,

$$g_{3/2}(1) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^{3/2}} = \zeta(3/2) = 2,616,$$

como vemos na figura 27, em que ζ é a função zeta de Riemann.

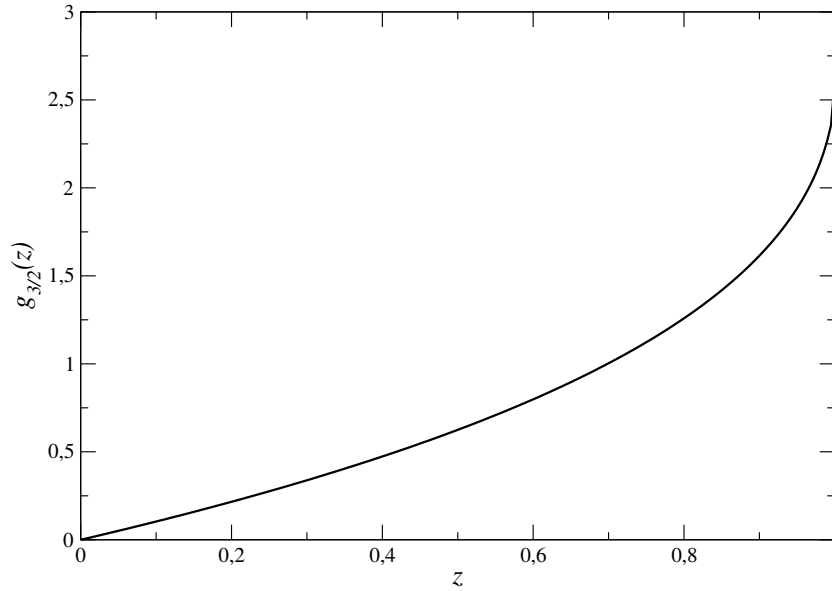


Fig. 27. Gráfico de $g_{3/2}(z)$, que possui valor máximo 2,616 em $z = 1$.

Vimos que \bar{n}_0 pode ser arbitrariamente grande, se $z \rightarrow 1$. Mas para z próximo de um ainda podemos ter $\bar{n}_0 \ll N$. Por exemplo, se $z = 1 - 10^{-6}$, temos,

$$\bar{n}_0(z = 1 - 10^{-6}) = \frac{1 - 10^{-6}}{1 - (1 - 10^{-6})} = \frac{1 - 10^{-6}}{10^{-6}} \cong 10^6,$$

que é ainda muito menor do que $N \sim N_a \sim 10^{23}$. Nessa região, em que $z \cong 1$ mas \bar{n}_0 é muito pequeno, temos,

$$N = \frac{V}{\Lambda^3} g_{3/2}(z \rightarrow 1^-) \cong \frac{V}{\Lambda^3} g_{3/2}(1) = \frac{V}{\Lambda^3} \zeta(3/2) = \frac{V}{\Lambda^3} 2,616.$$

Para $\rho = N/V$ fixo, a equação acima define a temperatura T_0 até onde a equação ... é válida,

$$\Lambda_0^3 = \frac{\zeta(3/2)}{\rho},$$

ou,

$$\left(\frac{h^2}{2\pi m k T_0} \right)^{3/2} = \frac{\zeta(3/2)}{\rho}. \quad (313)$$

Explicitamente,

$$T_0 = \frac{h^2}{2\pi m k} \left[\frac{\rho}{\zeta(3/2)} \right]^{2/3}. \quad (314)$$

Na região de altas temperaturas $n_0 \cong 0$ ($z \cong 0$), e à medida que T diminui estados de energia mais alta ficam menos populados, e n_0 aumenta ($z \rightarrow 1$). Para $T < T_0$ precisamos encontrar outra expressão para N . Escrevemos, para $z \lesssim 1$, de ...,

$$N = \bar{n}_0 + \frac{V}{\Lambda^3} \zeta(3/2) = \bar{n}_0 + \frac{V}{\Lambda^3} \rho \Lambda_0^3 = \bar{n}_0 + N \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2},$$

ou,

$$\bar{n}_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right], \quad T < T_0. \quad (315)$$

A equação acima é para ρ fixo. Para T fixo podemos escrever, de maneira análoga, uma equação para $\rho_0(T)$,

$$\Lambda^3 = \frac{\zeta(3/2)}{\rho_0}, \quad (316)$$

e,

$$N = \bar{n}_0 + \frac{V}{\Lambda^3} \zeta(3/2) = \bar{n}_0 + \frac{V}{\Lambda^3} \rho_0 \Lambda^3 = \bar{n}_0 + V \rho_0,$$

ou,

$$\bar{n}_0 = N \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right], \quad \rho > \rho_0. \quad (317)$$

A equação acima é válida para T fixo. Em termos de $v = 1/\rho$,

$$\bar{n}_0 = N \left[1 - \frac{v}{v_0} \right], \quad v < v_0. \quad (318)$$

A figura 28 mostra \bar{n}_0/N em função de T/T_0 , para ρ fixo, e a figura 29 mostra \bar{n}_0/N em função de $\rho(M)$, para T fixo.

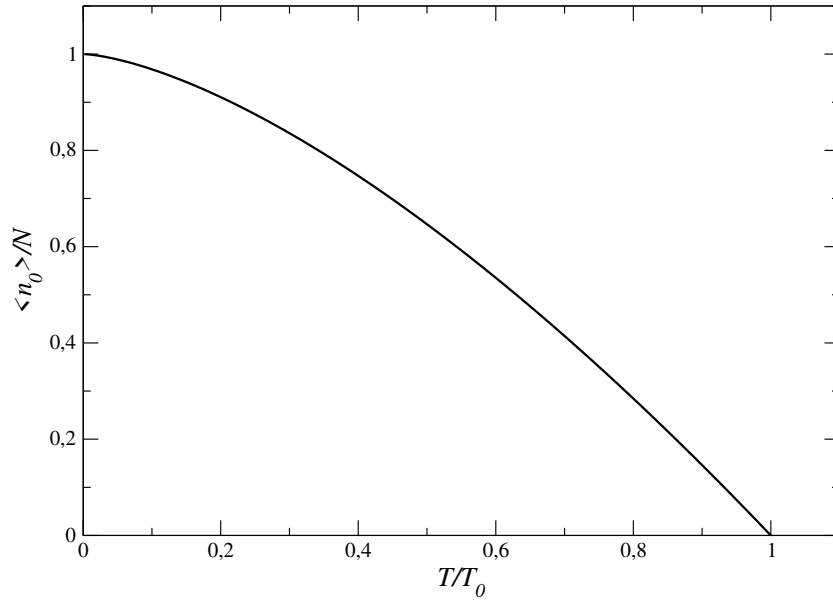


Fig. 28. Gráfico de \bar{n}_0/N em função de T/T_0 , para ρ fixo, em um sistema BE.

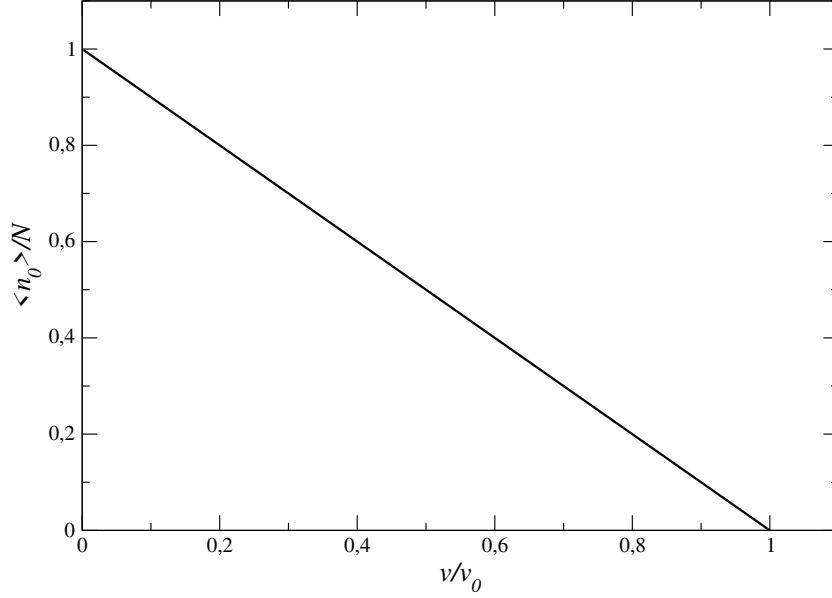


Fig. 29. Gráfico de \bar{n}_0/N em função de v/v_0 , para T fixo, em um sistema BE, em que $v = 1/\rho$.

Podemos obter expressões análogas para \bar{E} e C_V . Na região em que $T > T_0$ e n_0 é desprezível,

$$\bar{E} = \frac{3VkT}{2\Lambda^3} g_{5/2}(z) = \frac{3NkT}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)}.$$

Para $T < T_0$ e $z \cong 1$,

$$\bar{E} = \frac{3VkT}{2\Lambda^3} \zeta(5/2).$$

Substituindo $V = N\Lambda_0^3/\zeta(3/2)$,

$$\bar{E} = \frac{3}{2} NkT \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, \quad T < T_0. \quad (319)$$

O valor numérico de $\zeta(5/2)$ é 1,342, e $\zeta(5/2)/\zeta(3/2) = 0,5134$. Notemos que $E \sim T^{5/2}$, logo $C_V \sim T^{3/2}$,

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{15}{4} Nk \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, \quad T < T_0. \quad (320)$$

Não há descontinuidade em C_V em T_0 , mas há uma descontinuidade em $\partial C_V / \partial T$ (fig. 30). A capacidade térmica experimental para o hélio líquido possui uma singularidade em $T = 2,19$ K. Essa transição é chamada *transição lambda* devido à forma da curva.

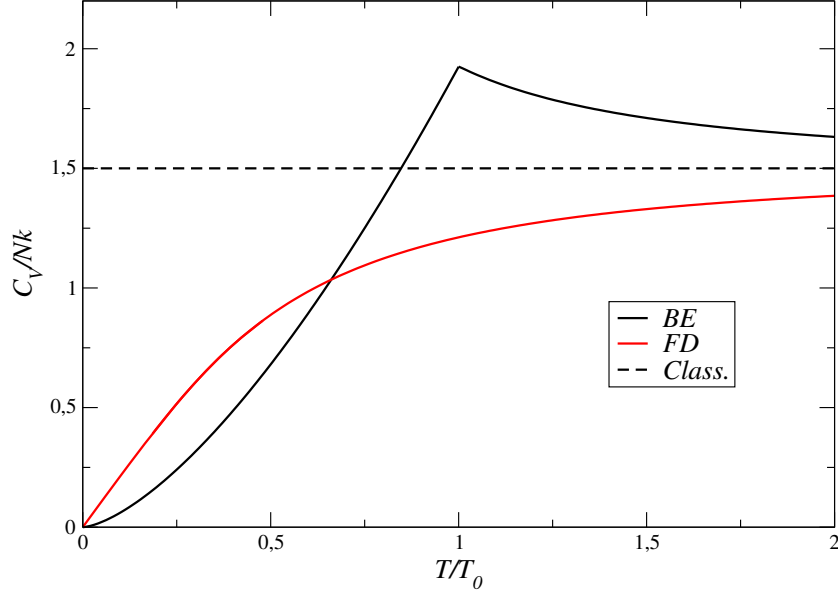


Fig. 30. Gráfico de C_V/Nk em função de T/T_0 , para os casos BE, FD e clássico.

A equação para pV segue imediatamente de $pV = 2E/3$,

$$pV = NkT \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, \quad T < T_0, \quad (321)$$

ou, substituindo,

$$\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} = \frac{\rho_0}{\rho},$$

$$\frac{p}{kT} = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \rho_0(T), \quad \rho > \rho_0. \quad (322)$$

A equação acima mostra que para T fixo, p permanece constante se $\rho > \rho_0$. Termodinamicamente, a condensação de Bose-Einstein é uma transição de primeira ordem, mas a transição experimental do hélio não é de primeira ordem. As duas fases em equilíbrio são a fase condensada com T , $1/\rho = v = 0$, e a fase diluída com T , $v = 1/\rho_0(T)$. As duas fases possuem a mesma pressão, $p = 0,5134 kT \rho_0(T)$, e o mesmo potencial químico $\mu = 0$.

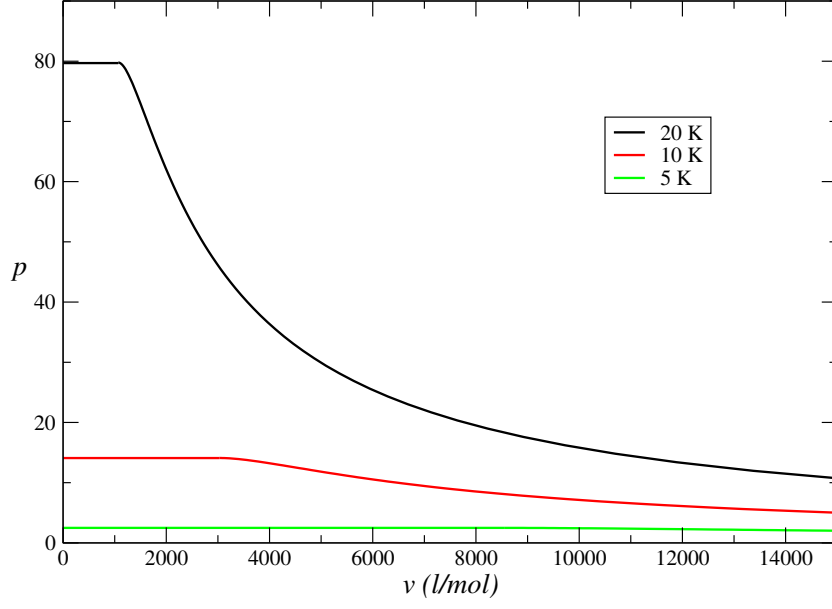


Fig. 31. Gráfico de p em função de v , em litros por mol, para o caso BE. Usamos a massa do elétron.

A figura 31 mostra as isotermas para o caso BE no diagrama pV . Alguns cuidados precisam ser tomados ao construirmos as curvas. Primeiro escolhemos uma temperatura, a qual define ρ_0 . Para $\rho < \rho_0$, ou $v > v_0$, temos a pressão dada por (321), com z calculado resolvendo a equação,

$$\rho\Lambda^3 = g_{3/2}(z),$$

que nos dá solução $z(T, \rho)$. Com esse valor de z temos a pressão em (321). Para $\rho > \rho_0$, ou $v < v_0$, a pressão é constante.

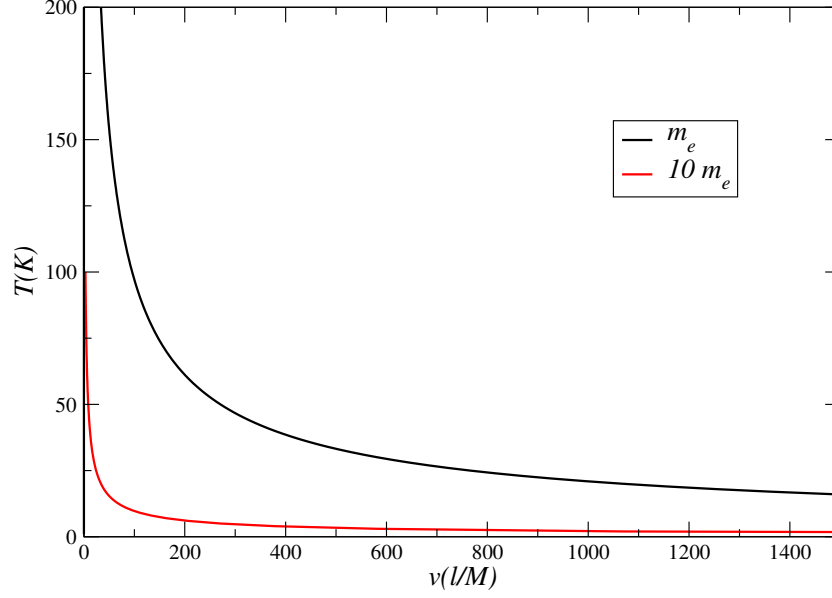


Fig. 32. Diagrama de fase T em função de v , em litros por mol, para o caso BE. Usamos a massa do elétron (linha preta) e dez vezes esse valor (linha vermelha).

A figura 32 mostra o diagrama de fase $T - v$ para um sistema BE. Notemos que não temos uma temperatura crítica bem definida, pois $v_0 \sim (mT)^{-3/2}$. Quanto maior a massa, maior ρ_0 e menor v_0 para uma dada temperatura. Em $T = 100$ K, por exemplo, temos $\rho_0 = 0,0104$ M e $v_0 = 95,7$ l/mol, usando a massa do elétron. Considerando uma massa dez vezes maior, em $T = 100$ K temos $\rho_0 = 0,33$ M e $v_0 = 3,027$ l/mol.

A entropia em $T < T_0$ pode ser calculada de,

$$G = U - TS + pV = N\mu = 0, \\ S = \frac{U + pV}{T} = \frac{H}{T} = \frac{5U}{3T}.$$

Portanto,

$$S = \frac{5}{2} Nk \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, \quad T < T_0, \quad (323)$$

ou,

$$S = \frac{5}{2} Nk \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \frac{\rho_0}{\rho}, \quad \rho > \rho_0. \quad (324)$$

A expressão acima é útil para calcular o calor da transição,

$$\Delta H = T\Delta S = T(S_d - S_c),$$

em que d e c representam as fases diluída e condensada, respectivamente. Assim,

$$\begin{aligned}\Delta H &= T\Delta S = T[S(\rho = \rho_0) - S(\rho = \infty)], \\ \Delta H &= T \left[\frac{5}{2} Nk \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} - 0 \right].\end{aligned}$$

O calor da transição por molécula é então,

$$\frac{\Delta H}{N} = \frac{5}{2} kT \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}. \quad (325)$$

19 Estrelas anãs brancas

Seguimos aqui principalmente o excelente livro de Huang [11]. É uma regra empírica que a luminosidade de uma estrela é proporcional à sua cor (comprimento de onda predominantemente emitido). A constante de proporcionalidade é aproximadamente a mesma para todas as estrelas. Assim, se fazemos um gráfico da luminosidade em função da cor, obtemos o diagrama de Hertzsprung-Russell, no qual a maioria das estrelas se encontra em uma faixa linear chamada de sequência principal, como mostrado na figura 33. Há, contudo, estrelas que são exceções a essa regra. Existem as estrelas gigantes vermelhas, estrelas gigantes que são anormalmente brilhantes para sua cor vermelha. E há as estrelas anãs brancas, estrelas pequenas que são anormalmente pálidas para sua cor branca. As estrelas anãs brancas são um interessante objeto de estudo para nós, porque em uma boa aproximação são um gás de Fermi degenerado.

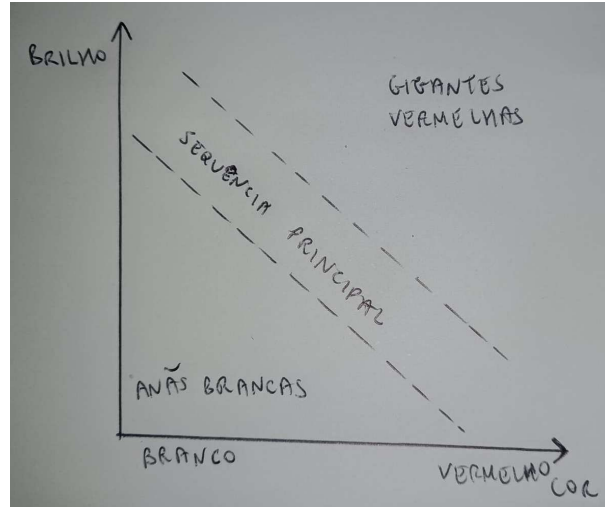


Fig. 33. Diagrama de Hertzsprung-Russell.

Um estudo detalhado da constituição das estrelas anãs brancas leva à conclusão que elas perdem brilho porque o fornecimento de hidrogênio, que é a principal fonte de energia das estrelas, foi usado, e elas são compostas principalmente de hélio. O pequeno brilho que elas possuem é obtido da energia gravitacional liberada através de uma contração lenta da estrela. Provavelmente essas estrelas alcançaram o ponto final da evolução estelar. Uma das estrelas próximas do sistema solar, a companheira de Sírius, a 8 anos-luz de distância de nós, é uma estrela branca. Ela é tão pálida que é não visível a olho nu, e foi predita pelos cálculos de Bessel, que tentou explicar porquê Sírius aparentemente se move em torno de um ponto no espaço vazio.

Um modelo idealizado de uma anã branca pode ser construído de alguns dados típicos para uma estrela desse tipo:

$$\begin{aligned} \text{Conteúdo:} & \text{principalmente hélio} \\ \text{Densidade} & \approx 10^7 \text{ g/cm}^3 \approx 10^7 \rho_s \\ \text{Massa} & \approx 10^{33} \text{ g} \approx M_s \\ \text{Temperatura central} & \approx 10^7 \text{ K} \approx T_s \end{aligned}$$

em que o índice s significa quantidades referentes ao sol,

$$\begin{aligned} M_s &= 2 \times 10^{30} \text{ kg}, \\ r_s &= 6,96 \times 10^8 \text{ m}, \\ V_s &= 1,41 \times 10^{27} \text{ m}^3, \\ \rho_s &= 1419,2 \text{ kg/m}^3. \end{aligned} \tag{326}$$

O raio e o volume de uma estrela anã branca são então, aproximadamente,

$$r = 3,23 \times 10^6 m = \frac{r_s}{215,44}, \quad V = 1,41 \times 10^{20} m^3 = \frac{V_s}{10^7}. \quad (327)$$

Portanto uma estrela anã branca é um sistema com hélio em temperatura extremamente alta e sob extrema compressão. A temperatura de 10^7 K corresponde a uma energia térmica de $1,38 \times 10^{-16} \text{ J} = 862,5 \text{ eV}$. Portanto os átomos de hélio são esperados estarem completamente ionizados, e a estrela pode ser considerada um gás composto de núcleos de hélio e elétrons. Consideramos o gás de elétrons como um gás de Fermi ideal, com uma densidade de $8,54 \times 10^{36}$ elétrons/ m^3 . Isso corresponde a uma energia de Fermi,

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{2/3} = 2,44 \times 10^{-13} \text{ J} = 1,53 \text{ MeV}, \quad (328)$$

e a uma temperatura de Fermi,

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} = 1,77 \times 10^{10} \text{ K}. \quad (329)$$

A densidade em número de partículas é $\rho = N/V$. Como a temperatura de Fermi é muito maior que a temperatura da estrela, o gás de elétrons é um gás de Fermi altamente degenerado, que se comporta como um gás de elétrons em temperatura zero. De fato, consideramos o gás de elétrons como um gás de Fermi ideal no estado fundamental. A enorme pressão de ponto zero exercida pelo gás de elétrons é contrabalançada pela atração gravitacional que une a estrela. Essa atração gravitacional é devida quase inteiramente aos núcleos de hélio na estrela. A pressão devido ao movimento cinético dos núcleos de hélio, e a qualquer radiação que possa estar presente, é desconsiderada.

Chegamos portanto ao seguinte modelo idealizado: uma estrela anã branca é considerada como um sistema de N elétrons no estado fundamental, em uma densidade tal que os elétrons devem ser tratados pela dinâmica relativística. Os elétrons se movem em um meio com $N/2$ núcleos de hélio em repouso, que dão origem à atração gravitacional que mantém o sistema unido. O modelo deve portanto mostrar propriedades combinadas do princípio de Pauli, dinâmica relativística, e lei da gravitação.

Vamos calcular primeiro a pressão exercida por um gás de Fermi de elétrons relativísticos no estado fundamental. Os estados para um único elétron são especificados pelo momento relativístico \mathbf{p} e pelo número quântico de spin $s = \pm 1/2$. Os níveis de energia de uma única partícula são independentes de s ,

$$\epsilon_{\mathbf{p},s} = \sqrt{(pc)^2 + (m_e c^2)^2},$$

em que m_e é massa do elétron. A energia do estado fundamental do gás de Fermi é,

$$E_0 = 2 \sum_{|\mathbf{p}| < p_F} \sqrt{(pc)^2 + (m_e c^2)^2} = \frac{2V}{h^3} \int_0^{p_F} 4\pi p^2 \sqrt{(pc)^2 + (m_e c^2)^2}, \quad (330)$$

em que p_F é o momento de Fermi, definido por,

$$\frac{V}{h^3} \left(\frac{4}{3} \pi p_F^3 \right) = \frac{N}{2},$$

ou,

$$p_F = h \left(\frac{3\rho}{8\pi} \right)^{1/3}. \quad (331)$$

Mudando variáveis na integral em E_0 para $x = p/m_e c$,

$$E_0 = \frac{V m_e^4 c^5}{\pi^2 \hbar^3} f(x_F), \quad (332)$$

com,

$$f(x_F) = \int_0^{x_F} dx x^2 \sqrt{1+x^2} = \begin{cases} \frac{1}{3} x_F^3 \left(1 + \frac{3}{10} x_F^2 + \dots \right), & x_F \ll 1, \\ \frac{1}{4} x_F^4 \left(1 + \frac{1}{x_F^2} + \dots \right), & x_F \gg 1, \end{cases}$$

e,

$$x_F \equiv \frac{p_F}{m_e c} = \frac{h}{m_e c} \left(\frac{3\rho}{8\pi} \right)^{1/3}. \quad (333)$$

Se a massa total da estrela é M e o raio da estrela é R , então,

$$\begin{aligned} M &= N(m_e + 2m_p) \approx 2m_p N, \\ R &= \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{1/3}, \end{aligned} \quad (334)$$

em que m_p é a massa do próton. Em termos de M e R ,

$$\rho = \frac{3M}{8\pi m_p R^3}, \quad (335)$$

e,

$$x_F = \frac{\hbar}{m_e c R} \left(\frac{9\pi M}{8m_p} \right)^{1/3} \equiv \frac{\bar{M}^{1/3}}{\bar{R}}, \quad (336)$$

com,

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \frac{9\pi M}{8m_p}, \\ \bar{R} &= \frac{m_e c R}{\hbar}. \end{aligned} \quad (337)$$

A pressão exercida pelo gás de Fermi é,

$$p_0 = -\frac{\partial E_0}{\partial V} = \frac{m_e^4 c^5}{\pi^2 \hbar^3} \left[\frac{x_F^3}{3} \sqrt{1 + x_F^2} - f(x_F) \right]. \quad (338)$$

Os limites não relativístico e extremamente relativístico de p_0 são,

$$\begin{aligned} p_0 &\approx \left(\frac{m_e^4 c^5}{15\pi^2 \hbar^3} \right) x_F^5 = \frac{4K \bar{M}^{5/3}}{5\bar{R}^5}, \\ &\quad (\text{limite não relativístico, } x_F \ll 1), \\ p_0 &\approx \left(\frac{m_e^4 c^5}{12\pi^2 \hbar^3} \right) (x_F^4 - x_F^2) = K \left(\frac{\bar{M}^{4/3}}{\bar{R}^4} - \frac{\bar{M}^{2/3}}{\bar{R}^2} \right), \\ &\quad (\text{limite relativístico extremo, } x_F \gg 1), \end{aligned} \quad (339)$$

com,

$$K \equiv \frac{m_e^4 c^5}{12\pi^2 \hbar^3}. \quad (340)$$

Um gráfico qualitativo de p_0 em função de \bar{R} para \bar{M} fixo é mostrado na figura 34. Vemos que, para \bar{R} pequeno, p_0 é menor do que esperado da dinâmica não relativística. Notemos que o limite relativístico extremo apresenta um mínimo em p_0 , bem como um ponto em que p_0 se anula,

$$\begin{aligned} p_0 &= 0 \quad \text{em} \quad \bar{R} = \bar{M}^{1/3}, \\ \frac{dp_0}{d\bar{R}} &= 0 \quad \text{em} \quad \bar{R} = \sqrt{2} \bar{M}^{1/3}. \end{aligned} \quad (341)$$

O valor mínimo de p_0 é $-K/4$.

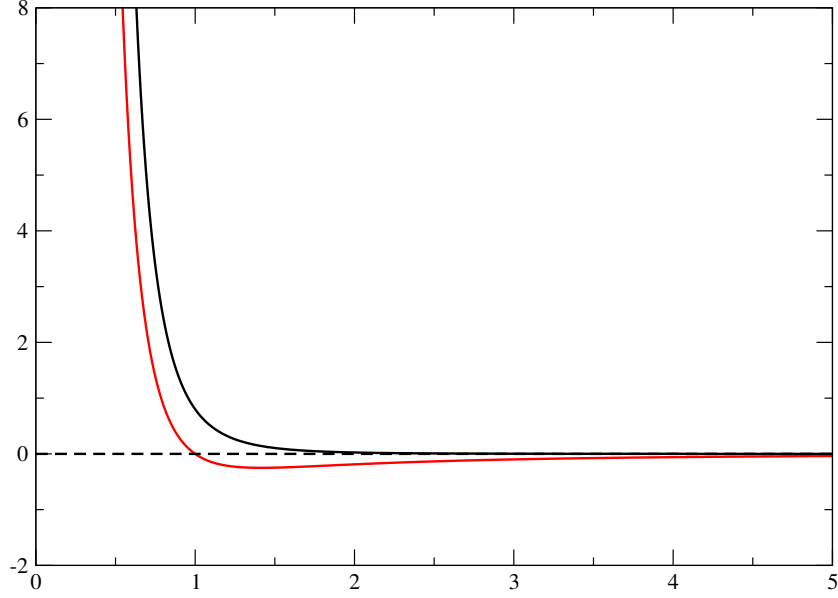


Fig. 34. Pressão p_0 de um gás de Fermi ideal no zero absoluto, em função de \bar{R} para \bar{M} fixo: limite não relativístico (linha preta) e limite relativístico extremo (linha vermelha). Usamos $K = \bar{M} = 1$.

A condição de equilíbrio da estrela pode ser obtida da seguinte forma. Supomos primeiro que não há interação gravitacional. A densidade do sistema é uniforme, e paredes externas são necessárias para manter o gás de Fermi em uma dada densidade. A quantidade de trabalho que um agente externo tem que fazer para comprimir a estrela de uma dada massa, de um estado de densidade zero para um estado de densidade finita, é dada por,

$$- \int_{\infty}^R p_0 4\pi r^2 dr, \quad (342)$$

em que p_0 é a pressão de um gás de Fermi ideal e R é o raio da estrela. Imaginemos agora a interação gravitacional presente. Partes diferentes da estrela se atraem, resultando em uma diminuição da energia da estrela por uma quantidade chamada auto-energia gravitacional, que deve ter a forma,

$$- \frac{\alpha G M^2}{R}, \quad (343)$$

em que G é a constante gravitacional e α é uma constante de ordem unitária. Se R é o raio de equilíbrio da estrela, a auto-energia gravitacional deve compensar exatamente o trabalho feito para manter a estrela unida. Portanto,

$$\int_{\infty}^R p_0 4\pi r^2 dr = - \frac{\alpha G M^2}{R}. \quad (344)$$

Diferenciando a expressão acima em relação a R obtemos a condição de equilíbrio,

$$p_0 4\pi R^2 = \frac{\alpha G M^2}{R^2},$$

ou,

$$p_0 = \frac{\alpha G M^2}{4\pi R^4} = \frac{\alpha G}{4\pi} \left(\frac{8m_p}{9\pi} \right)^2 \left(\frac{m_e c}{\hbar} \right)^4 \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^4}. \quad (345)$$

Determinamos a relação entre M e R usando uma expressão apropriada para p_0 na relação acima. Consideramos três casos diferentes:

(a) Supomos a temperatura do gás de elétrons muito maior do que a temperatura de Fermi. Temos portanto um gás ideal de Boltzmann, com,

$$p_0 = \frac{NkT}{V} = \frac{3NkT}{4\pi R^3} = \frac{3kT}{4\pi R^3} \frac{M}{2m_p} = \frac{3kT}{8\pi m_p} \frac{M}{R^3}.$$

Substituindo (345),

$$\frac{\alpha G M^2}{4\pi R^4} = \frac{3kT}{8\pi m_p} \frac{M}{R^3},$$

ou,

$$R = \frac{2\alpha G m_p}{3kT} M. \quad (346)$$

Esse caso, contudo, nunca é aplicável a uma estrela anã branca.

(b) Supomos que o gás de elétrons está a uma densidade baixa o suficiente para usarmos dinâmica não relativística, $x_F \ll 1$. Então p_0 é dada pela primeira equação em (339). Substituindo (345),

$$\frac{4K \bar{M}^{5/3}}{5\bar{R}^5} = \frac{\alpha G}{4\pi} \left(\frac{8m_p}{9\pi} \right)^2 \left(\frac{m_e c}{\hbar} \right)^4 \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^4}.$$

Definindo,

$$K' \equiv \frac{\alpha G}{4\pi} \left(\frac{8m_p}{9\pi} \right)^2 \left(\frac{m_e c}{\hbar} \right)^4, \quad (347)$$

vem,

$$\frac{4K \bar{M}^{5/3}}{5\bar{R}^5} = K' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^4},$$

ou,

$$\bar{R} = \frac{4K}{5K'} \frac{1}{\bar{M}^{1/3}}. \quad (348)$$

Essa condição é válida para densidades baixas. Portanto é válida para M pequeno e R grande.

(c) Supomos que o gás de elétrons está em uma densidade suficientemente alta, de modo que efeitos relativísticos são importantes, isto é, temos $x_F \gg 1$. Então p_0 é dada pela segunda equação em (339). Substituindo em (345),

$$K \left(\frac{\bar{M}^{4/3}}{\bar{R}^4} - \frac{\bar{M}^{2/3}}{\bar{R}^2} \right) = \frac{\alpha G}{4\pi} \left(\frac{8m_p}{9\pi} \right)^2 \left(\frac{m_e c}{\hbar} \right)^4 \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^4} = K' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^4},$$

ou,

$$\bar{R} = \bar{M}^{1/3} \left[1 - \left(\frac{\bar{M}}{\bar{M}_0} \right)^{2/3} \right]^{1/2}, \quad (349)$$

com,

$$\bar{M}_0 \equiv \left(\frac{K}{K'} \right)^{3/2} = \left(\frac{27\pi}{64\alpha} \right)^{3/2} \left(\frac{\hbar c}{Gm_p^2} \right)^{3/2}. \quad (350)$$

A massa M_0 correspondente à quantidade reduzida \bar{M}_0 é, considerando $\alpha \approx 1$, é,

$$\begin{aligned} M_0 &= \frac{8m_p}{9\pi} \bar{M}_0 = \frac{8m_p}{9\pi} \left(\frac{27\pi}{64\alpha} \right)^{3/2} \left(\frac{\hbar c}{Gm_p^2} \right)^{3/2}, \\ &\approx 1,6 \times 10^{30} \text{ kg} \approx 0,8 M_s. \end{aligned} \quad (351)$$

A equação (349) é válida para altas densidades ou para $R \rightarrow 0$, portanto é válida para $M \approx M_s$. Nosso modelo prediz então que uma estrela anã branca não pode ter massa maior do que $M_0 \approx M_s$. A razão física por trás desse resultado é que se a massa é maior do que um certo valor, a pressão devida ao princípio de exclusão de Pauli não é suficiente para impedir o colapso gravitacional.

A relação entre raio e massa para uma estrela anã branca, de acordo com nosso modelo, possui a forma mostrada na figura 35. Como não pudemos calcular α , um valor exato para M_0 não pôde ser obtido. Cálculos mais precisos dão o resultado [20],

$$M_0 = 1,4 M_s. \quad (352)$$

Esse valor é conhecido como o limite de Chandrasekhar. De acordo com nosso modelo, portanto, nenhuma estrela pode tornar-se uma anã branca, a menos que sua massa seja menor do que $1,4M_s$. Essa conclusão tem sido verificada por observações astronômicas. Se a massa de uma estrela é maior que o limite de Chandrasekhar, então ela eventualmente irá colapsar devido à atração gravitacional. Quando a densidade se torna tão alta que novas interações dominam, um novo regime surge. Por exemplo, a estrela pode explodir como uma supernova.

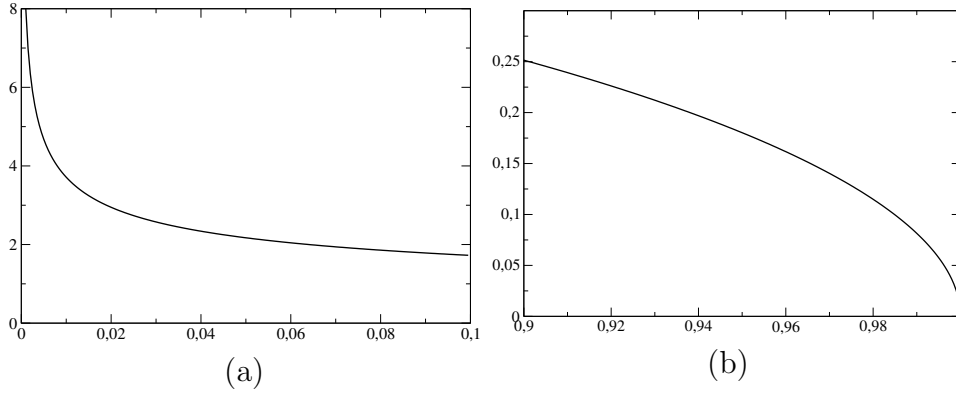


Fig. 35. Gráfico de $\bar{R}/\bar{M}_0^{1/3}$ em função de \bar{M}/\bar{M}_0 para uma estrela anã branca: (a) Limite não relativístico (\bar{M} pequeno). (b) Limite relativístico extremo (\bar{M} grande, $\lesssim \bar{M}_0$).

References

- [1] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill, Singapore (1965).
- [2] T. L. Hill, *Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover, New York (1986).
- [3] T. L. Hill, *Statistical Mechanics, Principles and Selected Applications*, Dover, New York (1956).
- [4] M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo (1968).
- [5] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer-Verlag, New York (1995).
- [6] A. Sommerfeld, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Academic Press, New York and London (1964).
- [7] E. Fermi, *Thermodynamics*, 2nd ed., Dover, New York (1952).
- [8] E. Schrödinger, *Statistical Thermodynamics*, Dover, New York (1952).

- [9] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass. (1958).
- [10] R. Gautreau, W. Savin, *Schaum's Outline of Theory and Problems of Modern Physics*, 2nd. ed., McGraw-Hill, New York (1999).
- [11] K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Singapore (1987).
- [12] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd. ed., John Wiley & Sons, New York (1985).
- [13] W. J. Moore, *Físico-Química*, LTC e EDUSP, Rio de Janeiro (1968).
- [14] R. K. Wangsness, *Electromagnetic Fields*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1986).
- [15] A. Sommerfeld, *Partial Differential Equations in Physics*, Academic Press, New York and London (1964s).
- [16] I. S. Gradshteyn, I. M. Rytzhik, *Table of Integral, Series, and Products*, 5th ed., Academic Press, San Diego (1994).
- [17] M. R. Spiegel, S. Lipschutz, J. Liu, *Schaum's Outline of Mathematical Handbook of Formulas and Tables*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (2009).
- [18] M. R. Spiegel, *Schaum's Outline of Fourier Analysis with Applications to Boundary Value Problems*, McGraw-Hill, New York (1974).
- [19] M. R. Spiegel, *Schaum's Outline of Advanced Mathematics for Engineers and Scientists*, McGraw-Hill, New York (1971).
- [20] S. Chandrasekhar, *Stellar Structure*, Dover, New, York (1957).