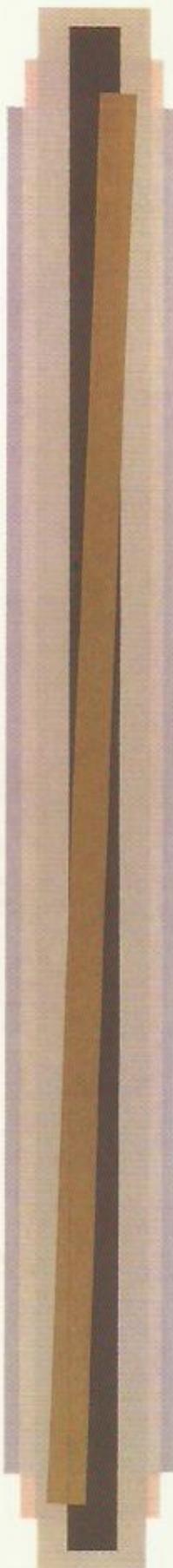


# Introdução à Física Estatística

Sílvio R. A. Salinas



Os métodos da física estatística, incorporando a formulação e o tratamento de modelos microscópicos, têm encontrado utilização em uma grande variedade de problemas de diversas áreas da ciência. Os dez primeiros capítulos deste texto foram escritos a partir das notas de aula para uma disciplina introdutória de um semestre, oferecida aos alunos do Instituto de Física da USP no final do bachelado (que já foram expostos às idéias da mecânica, do eletromagnetismo e do cálculo diferencial). Os ensembles estatísticos de Gibbs são introduzidos através de argumentos simples e de muitos exemplos. Há breves revisões da termodinâmica gibbsiana e de noções da teoria das probabilidades. Através de todo o texto utilizam-se modelos simplificados para apresentar conceitos modernos e ilustrar os desenvolvimentos teóricos. Após os capítulos iniciais, o texto contém aplicações a problemas da física da matéria condensada, além de uma introdução a desenvolvimentos mais recentes na área de transições de fases e fenômenos críticos. Nos últimos capítulos, há uma introdução aos métodos da física estatística para o tratamento de sistemas fora do equilíbrio termodinâmico. Todos os capítulos são acompanhados de uma série de exercícios.

# Introdução à Física Estatística



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

*Reitora*      Sueiy Vilcia

*Vice-reitor*    Franco Maria Lajolo



EDITORIA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

*Diretor-presidente*    Plínio Martins Filho

COMISSÃO EDITORIAL

*Presidente*           José Mindlin

*Vice-presidente*    Carlos Alberto Barbosa Dantas

Adolpho José Melfi

Benjamin Abdala Júnior

Maria Arminda do Nascimento Arruda

Nélia Marco Vincenzo Bizzo

Ricardo Toledo Silva

*Diretora Editorial*    Silvana Biral

*Editoras-assistentes*    Marilena Vizentin

Carla Fernanda Fontana

# Introdução à Física Estatística

Sílvio R. A. Salinas

Copyright © 1999 by Sílvio R. A. Salinas

1<sup>a</sup> edição 1997

2<sup>a</sup> edição 1999

2<sup>a</sup> edição, 1<sup>a</sup> reimpressão 2005

2<sup>a</sup> edição, 2<sup>a</sup> reimpressão 2008

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

---

Salinas, Sílvio R. A.

Introdução à Física Estatística/Sílvio R. A. Salinas. –2. ed.  
2. reimpr. – São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2008. – (Acadêmica; 9)

Bibliografia.

ISBN 978-85-314-0386-6

1. Física Estatística I. Título II. Série

97-1042

CDD-530.1595

---

Índices para catálogo sistemático:

I. Física Estatística 530.1595

Direitos reservados à

Edusp – Editora da Universidade de São Paulo  
Av. Prof. Luciano Gualberto, Travessa J, 374  
6º andar – Ed. da Antiga Reitoria – Cidade Universitária  
05508-010 – São Paulo – SP – Brasil  
Divisão Comercial: Tel. (11) 3091-4008 / 3091-4150  
SAC (11) 3091-2911 – Fax (11) 3091-4151  
www.edusp.com.br – e-mail: edusp@usp.br

Printed in Brazil 2008

Foi feito o depósito legal

$$S = k \cdot \log W$$





# SUMÁRIO

Prefácio .....	15
1 Introdução aos Métodos Estatísticos .....	21
1.1 O problema do caminho aleatório .....	22
1.2 Valores médios e desvio padrão .....	24
1.3 Limite gaussiano da distribuição binomial .....	27
1.4 Distribuições de várias variáveis aleatórias.	
Distribuições contínuas .....	30
*1.5 Distribuição para o problema do caminho aleatório generalizado. Limite gaussiano .....	34
Exercícios .....	38
2 Descrição Estatística de um Sistema Físico .....	41
2.1 Especificação do estado microscópico de um sistema: exemplos quânticos .....	42
2.2 Especificação do estado microscópico de um sistema clássico de partículas .....	48
*2.3 Ensemble estatístico, hipótese ergódica, postulado fundamental da mecânica estatística .....	52
*2.4 Considerações sobre a formulação da mecânica estatística dos sistemas quânticos .....	56
Exercícios .....	58
3 Roteiro para uma Revisão da Termodinâmica .....	61
3.1 Postulados da termodinâmica de equilíbrio .....	61

3.2	Parâmetros intensivos da termodinâmica . . . . .	64
3.3	Equilíbrio entre dois sistemas termodinâmicos. . . . .	66
3.4	Relações de Euler e de Gibbs-Duhem . . . . .	70
3.5	Derivadas termodinâmicas de interesse físico . . . . .	71
3.6	Potenciais termodinâmicos . . . . .	72
3.7	Relações de Maxwell . . . . .	77
3.8	Princípios variacionais da termodinâmica . . . . .	82
	Exercícios . . . . .	85
4	Ensemble Microcanônico . . . . .	89
4.1	Interação térmica entre dois sistemas macroscópicos. . . . .	90
4.2	Interação térmica e mecânica entre dois sistemas. . . . .	94
4.3	Conexão entre o ensemble microcanônico e a termodinâmica. . . . .	97
4.4	Gás ideal monoatômico clássico . . . . .	110
	Exercícios . . . . .	114
5	Ensemble Canônico. . . . .	117
(A)	Conexão com a termodinâmica . . . . .	119
(B)	Ensemble canônico no espaço de fase clássico . . . . .	120
(C)	Flutuações da energia . . . . .	121
(D)	Dedução alternativa da distribuição canônica. . . . .	122
5.1	Paramagneto ideal de spin 1/2. . . . .	124
5.2	Sólido de Einstein . . . . .	127
5.3	Partículas com dois níveis de energia. . . . .	129
5.4	Gás de Boltzmann . . . . .	131
	Exercícios . . . . .	133
6	Gás Clássico no Formalismo Canônico . . . . .	137
6.1	Gás ideal monoatômico clássico . . . . .	139
6.2	Distribuição de Maxwell-Boltzmann . . . . .	141
6.3	Teorema da equipartição da energia . . . . .	143
6.4	Gás monoatômico clássico de partículas interagentes . . . . .	145
*6.5	Límite termodinâmico de um sistema contínuo . . . . .	149
	Exercícios . . . . .	153
7	Ensemble Grande Canônico e Ensemble das Pressões. . . . .	157
7.1	Ensemble das pressões . . . . .	158
(A)	Conexão com a termodinâmica . . . . .	159
(B)	Flutuações da energia e do volume . . . . .	161
(C)	Exemplo: gás ideal monoatômico clássico . . . . .	162
7.2	Ensemble grande canônico. . . . .	165
(A)	Conexão com a termodinâmica . . . . .	166
(B)	Flutuações da energia e do número de partículas . . . . .	167
(C)	Exemplo: gás ideal monoatômico clássico . . . . .	170

*(D) Representação complexa da grande função de partição .....	172
*(E) Teoria de Yang e Lee das transições de fases .....	174
Exercícios .....	176
 8 Gás Ideal Quântico .....	181
8.1 Orbitais de uma partícula livre .....	184
8.2 Formulação do problema estatístico .....	187
8.3 Limite clássico .....	191
(A) Distribuição de Maxwell-Boltzmann .....	194
(B) Limite clássico no formalismo de Helmholtz .....	195
(C) Limite clássico da função canônica de partição .....	196
8.4 Gás diluído de moléculas diatômicas .....	198
Exercícios .....	201
 9 Gás Ideal de Fermi .....	205
9.1 Gás ideal de Fermi completamente degenerado .....	208
9.2 Gás ideal de Fermi degenerado ( $T \ll T_F$ ) .....	211
9.3 Paramagnetismo de Pauli .....	216
(A) Magnetização no estado fundamental .....	218
(B) Magnetização no limite degenerado ( $T \ll T_F$ ) .....	219
(C) Limite clássico .....	221
*9.4 Diamagnetismo de Landau .....	222
(A) Limite de altas temperaturas .....	226
(B) O efeito de Haas-van Alphen .....	228
Exercícios .....	230
 10 Bósons Livres: Condensação de Bose-Einstein; Gás de Fótons .....	235
10.1 Condensação de Bose-Einstein .....	236
(A) Diagrama de fases do hélio .....	241
(B) Bósons livres na região normal ( $\mu < 0$ ) .....	244
(C) Bósons livres na região de coexistência ( $\mu = 0$ , $T < T_0$ ) .....	247
10.2 Gás de fótons. Estatística de Planck .....	248
(A) Decomposição espectral do campo eletromagnético .....	250
(B) Solução clássica .....	254
(C) Lei de Planck .....	256
(D) Quantização do campo eletromagnético .....	257
Exercícios .....	259
 11 Fônons e Mágmons .....	263
11.1 Fônons cristalinos .....	263
(A) Vibrações elásticas em uma dimensão .....	264
(B) Quantização do modelo unidimensional .....	268
(C) Calor específico em três dimensões .....	272
11.2 Mágmons ferromagnéticos .....	274

(A) A interação de troca. Modelo de Heisenberg . . . . .	275
(B) Ondas de spin no ferromagneto de Heisenberg . . . . .	278
(C) Transformação de Holstein-Primakoff . . . . .	280
(D) Magnetização do modelo de Heisenberg. . . . .	283
11.3 Esboço de uma teoria da superfluidez . . . . .	285
Exercícios . . . . .	289
 12 Transições de Fases e Fenômenos Críticos: Teorias Clássicas . . . . .	291
12.1 Fluidos simples. Equação de van der Waals . . . . .	292
(A) O modelo fenomenológico de van der Waals . . . . .	295
12.2 Ferromagneto uniaxial simples. Equação de Curie-Weiss . . . . .	301
(A) A teoria fenomenológica de Curie-Weiss . . . . .	304
12.3 A fenomenologia de Landau . . . . .	309
Exercícios . . . . .	312
 13 O Modelo de Ising . . . . .	315
13.1 Solução exata em uma dimensão . . . . .	318
13.2 Aproximação de campo médio para o modelo de Ising . . . . .	322
13.3 Modelo de Curie-Weiss . . . . .	326
13.4 Aproximação de Bethe-Peierls . . . . .	328
13.5 Resultados exatos na rede quadrada . . . . .	332
Exercícios . . . . .	334
 14 Teorias de Escala e Grupo de Renormalização . . . . .	337
14.1 Teoria de escala dos potenciais termodinâmicos . . . . .	337
(A) Escala das correlações críticas . . . . .	341
14.2 A construção de Kadanoff . . . . .	344
14.3 Renormalização para o modelo de Ising unidimensional . . . . .	346
14.4 Renormalização do ferromagneto de Ising na rede quadrada . . . . .	349
14.5 Esquema geral do grupo de renormalização . . . . .	353
14.6 Grupo de renormalização para o ferromagneto de Ising na rede triangular . . . . .	358
Exercícios . . . . .	364
 15 Fenômenos Fora do Equilíbrio. I. Métodos Cinéticos . . . . .	367
15.1 O método cinético de Boltzmann . . . . .	368
(A) O teorema H de Boltzmann . . . . .	372
(B) Objeções históricas ao teorema H . . . . .	376
(C) O modelo da urna de Ehrenfest . . . . .	378
15.2 A hierarquia BBGKY . . . . .	382
(A) Teorema de Liouville . . . . .	382
(B) Funções de distribuição reduzidas. Dedução da hierarquia BBGKY . . . . .	386
(C) A equação de Boltzmann a partir da hierarquia BBGKY . . . . .	389

(D) A equação de Vlasov .....	391
Exercícios .....	392
16 Fenômenos Fora do Equilíbrio. II. Métodos Estocásticos.....	397
16.1 Movimento browniano. A equação de Langevin .....	398
16.2 A equação de Fokker-Planck.....	405
16.3 A equação mestra.....	409
(A) Exemplo: cinética química .....	411
(B) Justificativa probabilística da equação mestra .....	412
16.4 Modelo de Ising cinético: dinâmica de Glauber .....	414
(A) Dinâmica de Glauber na aproximação de campo médio .....	421
16.5 Método de Monte Carlo .....	423
(A) Cálculo de Monte Carlo para o modelo de Ising .....	425
Exercícios .....	426
Apêndices.....	429
A.1 Série assintótica de Stirling.....	431
A.2 Integrais gaussianas.....	435
A.3 A função $\delta$ de Dirac.....	437
A.4 Volume de uma hiperesfera .....	441
A.5 Transformações jacobianas .....	445
A.6 Método do ponto de sela .....	449
A.7 Constantes numéricas .....	455
Bibliografia.....	457
Índice Remissivo .....	461

## PREFÁCIO

A partir de meados da década de 70 fui diversas vezes responsável por uma disciplina de “Física Estatística”, oferecida em caráter optativo aos alunos do último semestre do curso de bacharelado em física. As turmas eram pequenas para os padrões do Instituto, mas os alunos tinham grande interesse e motivação, tornando um verdadeiro prazer nossa atividade didática. Também eram alunos razoavelmente bem preparados: tinham cursado diversas disciplinas básicas de física e de cálculo, mecânica clássica, eletromagnetismo maxwelliano, um ou dois semestres de mecânica quântica e um semestre de uma disciplina de “Termodinâmica e Introdução à Mecânica Estatística” (que no fundo se limitava a uma exposição da termodinâmica clássica). Os dez primeiros capítulos deste livro, que está sendo publicado por meio de uma iniciativa pioneira da Edusp, foram baseados nos manuscritos das minhas anotações de aula para essa disciplina optativa. Espero ter preservado o caráter informal e introdutório das diversas versões das notas originais que circulavam entre os alunos.

Reconhecendo a importância crescente dos métodos e das técnicas da física estatística, a disciplina atualmente se tornou obrigatória para alunos do bacharelado em física (com opção pela área básica de pesquisa). As turmas são maiores, exigindo um ritmo mais lento e cauteloso, mas os dez capítulos iniciais, incluindo a coleção de exercícios, ainda podem ser ministrados num único semestre. Ao mesmo tempo, continua existindo uma disciplina de física estatística, oferecida no programa de pós-graduação, em nível ligeiramente mais avançado. No entanto, não me parece que existam diferenças substanciais entre o conteúdo que se pode ensinar no último semestre do bacharelado ou no início da pós-graduação em

física. Os dez primeiros capítulos do nosso livro texto, com menor ênfase talvez em certos pontos introdutórios, poderiam ser igualmente ministrados num primeiro curso de pós-graduação. Os capítulos restantes (incluindo alguns exemplos de física dos sólidos, uma introdução à teoria das transições de fases e fenômenos críticos, tópicos sobre fenômenos fora do equilíbrio) representam temas de interesse atual que seriam úteis para completar o programa de uma disciplina de pós-graduação (ou para um estímulo extra aos bons alunos do bacharelado). Certamente, existem outros assuntos de interesse atual, ou de caráter mais técnico, que ficariam então reservados para o elenco de disciplinas subsequentes do programa de pós-graduação.

A termodinâmica é uma teoria fenomenológica que sistematiza as leis empíricas sobre o comportamento térmico dos corpos macroscópicos. O grande objetivo da física estatística consiste na explicação das leis e dos resultados da termodinâmica a partir de considerações sobre o comportamento do número imenso de partículas que constituem os corpos macroscópicos. O mundo microscópico das partículas em movimento é governado pelas leis da mecânica — a rigor, pela mecânica quântica, mas em muitos casos de interesse, com ótima aproximação, pela própria mecânica clássica (ou por esquemas simplificados, dando origem a modelos de caráter semi-clássico). Em princípio, o comportamento dos corpos macroscópicos poderia ser explicado pela aplicação direta das leis da mecânica (clássica ou quântica). No entanto, como o número de partículas é muito grande, da ordem do número de Avogadro ( $A \approx 6 \times 10^{23}$ ), esse programa se torna impraticável, ou até mesmo inútil, devido à complexidade dos possíveis resultados. Na realidade, o número imenso de partículas provoca o aparecimento de novas e distintas regularidades — são as chamadas leis estatísticas, que se tornam destituídas de fundamento quando aplicadas a um sistema com poucos graus de liberdade. Os ingredientes básicos da física estatística são, portanto, as leis da mecânica e os princípios da teoria das probabilidades.

Com exceção dos últimos dois capítulos (15 e 16), nosso texto dedica-se à consideração de sistemas em equilíbrio termodinâmico, isto é, caracterizados por parâmetros macroscópicos que não variam com o tempo. A mecânica estatística de equilíbrio, formulada em termos dos ensembles de Gibbs, é uma teoria bem estabelecida, com aplicações importantes em problemas de física da matéria condensada. Os métodos da física estatística, incorporando a formulação e o tratamento de modelos microscópicos, têm encontrado utilização em grande variedade de contextos (desde problemas mais abstratos de física teórica até situações mais concretas de interesse químico ou biológico). Portanto, a mecânica estatística gibbsiana deve ser um elemento importante na formação de todos os alunos de física (e também de áreas modernas de química, matemática ou biologia).

Infelizmente não há uma “descrição gibbsiana” satisfatória dos problemas fora do equilíbrio. As indagações originais de Boltzmann sobre as origens do com-

portamento irreversível (afinal, as leis da mecânica são reversíveis no tempo) ainda mantém grande atualidade. Nos últimos anos, tem despertado enorme interesse a aplicação de métodos estocásticos, incluindo diferentes tipos de simulações numéricas, na consideração de fenômenos fora do equilíbrio termodinâmico. Decidimos então escrever dois capítulos finais, que representam uma tentativa de introdução ao método cinético de Boltzmann e a determinados problemas da física estatística fora do equilíbrio.

Os capítulos iniciais refletem a influência de um livro introdutório de F. Reif (ver bibliografia), que inovou o ensino moderno de física estatística. No capítulo 1 utilizamos o problema do caminho aleatório em uma dimensão para apresentar as idéias básicas da teoria das probabilidades. No capítulo 3, com base num texto clássico de H. B. Callen (ver bibliografia), apresentamos um resumo da formulação gibbsiana da termodinâmica clássica. Não se trata da forma mais intuitiva de apresentar a termodinâmica, mas certamente é a forma mais adequada à futura conexão com a mecânica estatística. Os capítulos 1 e 3 podem ser omitidos pelo estudante mais bem formado, sem qualquer prejuízo à compreensão do texto. A formulação teórica da mecânica estatística de equilíbrio é apresentada nos capítulos 2, 4, 5, 6 e 7, que devem constituir a espinha dorsal de um curso introdutório. Procuramos adotar uma linguagem simples, com muitos exemplos, privilegiando a formulação da teoria no ensemble micro-canônico e oferecendo argumentos heurísticos para construir os outros ensembles (que, em geral, têm maior utilidade prática). Aproveitamos para introduzir idéias modernas (limite termodinâmico, equivalência entre ensembles) por meio de uma série de modelos muito simples (gás de partículas clássicas, sólido de Einstein, paramagneto ideal), com um nível relativamente limitado de manipulações matemáticas. Algumas seções mais específicas são marcadas com um asterisco e poderiam ser deixadas para uma leitura posterior. Certos tópicos matemáticos de utilização corrente são tratados nos apêndices. É importante notar que a coleção de exercícios no final de cada capítulo deve ser entendida como parte integrante e essencial de qualquer curso introdutório (vários tópicos são esclarecidos mediante esses problemas).

Os capítulos 8, 9 e 10 tratam dos gases ideais quânticos, assunto obrigatório nos cursos de física estatística. O nível exigido de mecânica quântica é elementar, evitando-se, por exemplo, a linguagem da segunda quantização. No capítulo 8, além da introdução das estatísticas quânticas (de Bose-Einstein e Fermi-Dirac), também se discutem a estatística de Maxwell-Boltzmann e as condições de validade do limite clássico. O capítulo 9 é dedicado ao gás ideal de Fermi, incluindo alguns exemplos da física dos sólidos (calor específico eletrônico, paramagnetismo e diamagnetismo). A primeira parte do capítulo 10 é dedicada ao gás ideal de Bose, com ênfase em considerações sobre o fenômeno da condensação de Bose-Einstein.

Na segunda parte, utilizamos o problema da radiação do corpo negro para ilustrar o relacionamento entre os diversos ramos da física: por meio da decomposição espectral do campo eletromagnético obtemos a lei clássica de Rayleigh-Jeans; a seguir, quantizando o campo, obtemos a fórmula de Planck.

No capítulo 11 decidimos inserir alguns exemplos adicionais da física dos sólidos: fônonos e mágnoons, incluindo uma discussão sobre ondas de spin e o modelo de Heisenberg. Estes tópicos, que são tratados de maneira muito simples, apelando, às vezes, para modelos unidimensionais, refletem as nossas próprias inclinações. Num curso regular de bacharelado, durante um semestre letivo, deveria ser feito um grande esforço para cobrir a maioria dos tópicos do texto até pelo menos o capítulo 10. Os tópicos seguintes poderiam ficar para uma segunda etapa, na forma de seminários ou de um futuro curso mais especializado, dependendo dos interesses de alunos e professores.

Nos capítulos 12, 13 e 14 procuramos oferecer uma introdução às teorias modernas sobre transições de fases e fenômenos críticos. No capítulo 12 discutimos certos aspectos fenomenológicos (equações de van der Waals, para um fluido simples, e de Curie-Weiss, para um ferromagneto uniaxial, noção de parâmetro de ordem, teoria de Landau) e introduzimos as definições de alguns expoentes críticos (apontando o caráter universal desses expoentes). O capítulo 13 é dedicado ao modelo de Ising: solução exata em uma dimensão, aproximações de campo médio, comentários sobre a solução de Onsager em duas dimensões. As modernas teorias fenomenológicas de escala e as técnicas do grupo de renormalização, incluindo diversos exemplos simples, são apresentadas no capítulo 14. A compreensão dos fenômenos críticos, a partir da década de 60, constitui um dos grandes triunfos da mecânica estatística de equilíbrio, com repercussões significativas em diversas áreas das ciências.

Nos capítulos 15 e 16 apresentamos alguns métodos da física estatística fora do equilíbrio. O capítulo 15 é dedicado ao método cinético, incluindo uma dedução da equação de transporte de Boltzmann e do famoso teorema H. Para ilustrar o caráter estatístico das idéias de Boltzmann, realizamos alguns cálculos para o famoso modelo da urna de Ehrenfest. No capítulo 16 discutimos inicialmente as equações de Langevin e de Fokker-Planck para o movimento browniano e apresentamos uma dedução heurística da equação mestra para os processos estocásticos markovianos. A título de exemplo, examinamos algumas propriedades do modelo cinético de Ising na dinâmica de Glauber. Finalmente, utilizamos a equação mestra a fim de justificar as simulações de Monte Carlo para modelos estatísticos (que estão se tornando cada vez mais freqüentes com a disseminação de equipamentos computacionais). Novamente, a escolha desses tópicos reflete nossos próprios interesses e limitações no tema: avanços importantes, como as teorias de resposta linear e o teorema de flutuação-dissipação, acabaram sendo deixados de lado.

Há muitos alunos e colegas que passaram pelas minhas aulas e que me ajudaram a produzir este livro no decorrer das duas últimas décadas. Também sofri a influência de antigos professores na USP e na Carnegie-Mellon University, em Pittsburgh, Estados Unidos, onde completei o doutorado. Nas condições difíceis de 1968, Mario Schenberg, com diversos trabalhos pioneiros na árca, seguia com muitas discordâncias o texto de Kerson Huang, adotado por sugestão de Luiz Guimarães Ferreira. A termodinâmica gibbsiana era ensinada por Newton Bernardes, que ainda está devendo uma publicação crítica sobre o assunto. Em Pittsburgh, passei pelos cursos de física estatística de Robert B. Griffiths, que tem contribuído de forma ímpar para colocar a casa em bases mais sólidas. Sou grato aos colegas Domingos H. U. Marchetti, João A. Plascak e Wagner Figueiredo por vários comentários sobre uma das versões finais deste texto.

No Brasil tem havido uma boa dose de atividade na área de física estatística, criando espaço para a produção de um livro didático um pouco mais avançado. No entanto, nossos alunos e colegas mais jovens estão preocupados em publicar seus trabalhos científicos em inglês, que se transformou na língua franca dos tempos modernos, nas revistas de mais ampla circulação internacional. Acho que nem poderia ser de outra forma, pois a ciência de qualidade tem de ser comunicada, transcendendo as barreiras nacionais. Mas ainda é importante exprimir conceitos modernos numa língua rica como o português, falada por um número tão grande de pessoas.

*Silvio R. A. Salinas*

# 1

## INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS ESTATÍSTICOS

Escolhemos o “problema do caminho aleatório” em uma dimensão para introduzir alguns conceitos e técnicas da teoria de probabilidades. Por meio desse problema, vamos estudar as propriedades das distribuições binomial e gaussiana, exemplificar conceitos importantes, como valor médio e desvio padrão, e discutir o papel dos grandes números. As versões mais simples do problema do caminho aleatório representam modelos de interesse físico, sugeridos pelo fenômeno da difusão de partículas em um meio viscoso.

Estamos supondo que já sejam conhecidas as idéias mais elementares da teoria de probabilidades. Basta saber jogar dados (não viciados) ou baralhos (bem embaralhados). Dispondo de um único dado, a probabilidade de obter a face 3 numa única jogada é  $1/6$ . Sabemos que há seis eventos possíveis, que correspondem ao espaço amostral (na linguagem da física estatística, ao conjunto de “microestados acessíveis ao sistema”), e que apenas um desses estados corresponde ao evento “face 3”. Estamos supondo de antemão (*a priori*, como se costuma dizer) que todos os estados acessíveis são equiprováveis. Portanto, a probabilidade de obter a face 3 é exatamente  $1/6$ . Qual a probabilidade de, em duas jogadas consecutivas, obter duas vezes a mesma face 3? Certamente é  $1/36$ , pois há 36 eventos distintos, equiprováveis, e apenas um deles contém duas vezes a face 3. Também poderíamos ter dito que, em cada jogada, as probabilidades são independentes e que, portanto, se multiplicam. A probabilidade de obter duas faces distintas, em qualquer ordem, é  $2/36$ , e assim por diante. Essas noções são suficientes para calcular as probabilidades associadas ao problema do caminho aleatório.

## 1.1 O PROBLEMA DO CAMINHO ALEATÓRIO

Vamos considerar um indivíduo que se desloca sobre uma reta, a partir da origem, dando passos de comprimento igual ( $l$ ) para a direita, com probabilidade  $p$ , ou para a esquerda, com probabilidade  $q = 1 - p$ . O problema consiste em encontrar a probabilidade  $P_N(m)$  de que o indivíduo se encontre na posição  $x = ml$  depois de ter dado  $N$  passos (com  $m$  inteiro e  $-N \leq m \leq N$ ). Uma versão vetorial desse problema, num espaço tridimensional, poderia servir para estudar o fenômeno de difusão de uma molécula gasosa que sofre colisões intermoleculares.

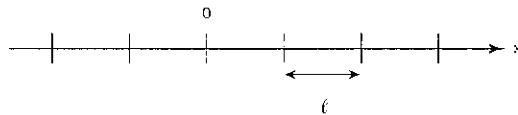


Figura 1.1 Caminho aleatório, com passos de comprimento  $l$ , ao longo do eixo  $x$ .

A probabilidade de *uma determinada* seqüência de  $N$  passos, com  $N_1$  passos para a direita e  $N_2$  passos para a esquerda, é dada por

$$(p \cdots p)(q \cdots q) = p^{N_1} q^{N_2} .$$

Por outro lado, o *número de seqüências* desse tipo (isto é, seqüências com  $N_1$  passos para a direita e  $N_2 = N - N_1$  passos para a esquerda) é dado pelo fator combinatório

$$\frac{N!}{N_1! N_2!} .$$

Então, a probabilidade de, num total de  $N$  passos, dar  $N_1$  passos para a direita e  $N_2$  passos para a esquerda é dada pela famosa distribuição binomial,

$$W_N(N_1) = \frac{N!}{N_1! N_2!} p^{N_1} q^{N_2} , \quad (1)$$

com  $p + q = 1$  e  $N_1 + N_2 = N$ . Note que essa probabilidade já está devidamente normalizada. De fato, temos

$$\sum_{N_1=0}^N W_N(N_1) = \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} p^{N_1} q^{N_2} = (p + q)^N = 1 .$$

Note também que  $0 \leq W_N(N_1) \leq 1$ , para  $0 \leq N_1 \leq N$ , ou seja, a probabilidade é um número positivo, que varia entre 0 e 1. Como  $m = N_1 - N_2$ , a probabilidade  $P_N(m)$  será dada por

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)!\left(\frac{N-m}{2}\right)!} p^{\frac{N+m}{2}} q^{\frac{N-m}{2}}, \quad (2)$$

com  $p + q = 1$ .

Para explicitar a conexão com os fenômenos de difusão, podemos formular o problema do caminho aleatório por meio de uma equação estocástica (isto é, envolvendo variáveis aleatórias ou probabilísticas) de diferenças. Vamos supor que cada passo seja dado em seqüência, num intervalo de tempo  $\tau$ . Então,  $P_N(m)$  pode ser interpretada como a probabilidade de o caminhante (ou de a partícula) ser encontrado na posição  $x = ml$  no instante de tempo  $t = N\tau$ . Somente uma partícula que esteja nas posições  $x = (m+1)l$  ou  $x = (m-1)l$  no tempo  $t = N\tau$  é que pode atingir a posição  $x = ml$  no passo seguinte [isto é, para  $t = (N+1)\tau$ ]. Podemos, então, escrever a relação de recorrência

$$P_{N+1}(m) = pP_N(m-1) + qP_N(m+1). \quad (3)$$

É fácil verificar que a distribuição binomial, dada pela equação (2), satisfaz essa relação de recorrência. Seqüências em que a probabilidade num dado instante depende apenas dos valores das probabilidades no instante anterior são conhecidas como “cadeias de Markoff” e têm grande relevância em problemas de interesse físico. Equações estocásticas dessa natureza, em que os detalhes da dinâmica de um sistema físico são substituídos por assertivas probabilísticas, desempenham um papel cada vez maior no estudo contemporâneo de sistemas fora do equilíbrio (ver capítulo 16). No caso particular em que  $p = q = 1/2$ , tomando o limite no qual  $\tau$  e  $l$  são muito pequenos, podemos escrever a representação contínua

$$\frac{P_{N+1} - P_N}{\tau} \sim \frac{\partial P}{\partial t};$$

$$\frac{P(ml-l) + P(ml+l) - 2P(ml)}{l^2} \sim \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}.$$

Nesse limite, portanto, obtemos a famosa equação diferencial da difusão,

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}, \quad (4)$$

com o coeficiente  $D = l^2/2\tau$ .

## 1.2 VALORES MÉDIOS E DESVIO PADRÃO

Seja  $u$  uma variável aleatória que pode assumir  $M$  valores discretos, tal que  $u_j$  ocorra com probabilidade  $P_j = P(u_j)$ , onde  $0 \leq P_j \leq 1$ , para qualquer  $j$ . Em geral, vamos considerar distribuições devidamente normalizadas, isto é, tal que

$$\sum_{j=1}^M P(u_j) = 1.$$

O valor médio, ou valor esperado da variável  $u$ , é definido por

$$\bar{u} = \langle u \rangle = \sum_{j=1}^M u_j P(u_j). \quad (5)$$

Se  $f(u)$  for uma função de  $u$ , o valor esperado de  $f(u)$  será dado por

$$\overline{f(u)} = \langle f(u) \rangle = \sum_{j=1}^M f(u_j) P(u_j). \quad (6)$$

É fácil mostrar que: (i)  $\langle f(u) + g(u) \rangle = \langle f(u) \rangle + \langle g(u) \rangle$  e (ii)  $\langle cf(u) \rangle = c \langle f(u) \rangle$ , onde  $c$  é uma constante e  $f$  e  $g$  são funções (aleatórias) de  $u$ .

O desvio da média é definido por

$$\Delta u = u - \langle u \rangle. \quad (7)$$

É claro que

$$\langle \Delta u \rangle = \langle (u - \langle u \rangle) \rangle = 0,$$

ou seja, o valor médio do desvio da média é de muito pouca utilidade. O desvio quadrático é dado por

$$(\Delta u)^2 = (u - \langle u \rangle)^2 . \quad (8)$$

A *dispersão*, ou *segundo momento*, é o valor médio do desvio quadrático, dado por

$$\langle (\Delta u)^2 \rangle = \langle (u - \langle u \rangle)^2 \rangle = \langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2 . \quad (9)$$

É claro que  $\langle (\Delta u)^2 \rangle \geq 0$ , ou seja,  $\langle u^2 \rangle \geq \langle u \rangle^2$ . A dispersão, muitas vezes, é chamada de *variância*. A raiz da dispersão é o chamado *desvio padrão*. A comparação entre o desvio padrão e o valor médio é muito importante, pois fornece uma idéia da largura da distribuição de probabilidades (ou seja, indica se a distribuição é muito fina, centrada no valor médio, ou muito espalhada, com grandes flutuações de valores em torno da média). Finalmente, podemos definir o momento em relação à média de ordem  $n$ ,

$$\langle (\Delta u)^n \rangle = \langle (u - \langle u \rangle)^n \rangle , \quad (10)$$

que também poderá ter utilidade. Por meio dos momentos, sempre é possível reconstituir uma distribuição de probabilidades. No entanto, em muitos casos de interesse, para um número grande de eventos, vamos ver que basta um conhecimento dos dois primeiros momentos,  $\langle u \rangle$  e  $\langle u^2 \rangle$ .

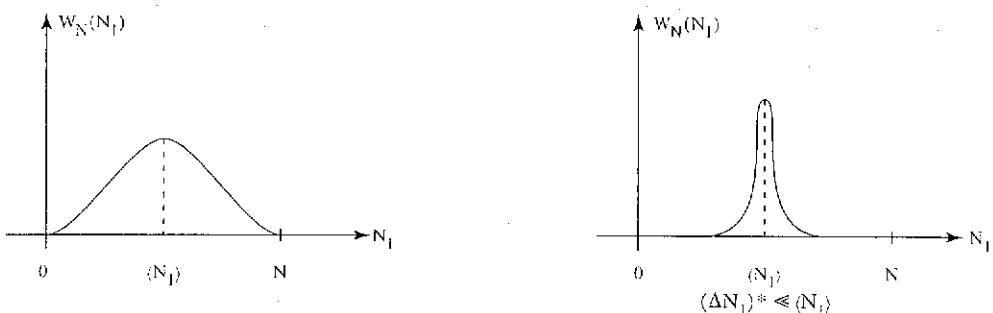


Figura 1.2 Exemplos de distribuições estatísticas. No lado direito,  $(\Delta N_1)^* \ll \langle N_1 \rangle$ .

No caso do problema do caminho alcatório, temos

$$\langle N_1 \rangle = \sum_{N_1=0}^N N_1 W_N(N_1) = \sum_{N_1=0}^N N_1 \frac{N!}{N_1! N_2!} p^{N_1} q^{N_2} ,$$

onde  $N_2 = N - N_1$  e, no final, devemos fazer  $q = 1 - p$ . Portanto, podemos escrever

$$\begin{aligned}\langle N_1 \rangle &= p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} p^{N_1} q^{N_2} = p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = \\ &= pN(p+q)^{N-1} = pN.\end{aligned}$$

É claro que  $\langle N_2 \rangle = \langle N - N_1 \rangle = N - pN = qN$ . Em resumo, temos

$$\begin{aligned}\langle N_1 \rangle &= pN, \\ \langle N_2 \rangle &= qN.\end{aligned}\tag{11}$$

Para calcular a dispersão em relação à média, podemos proceder da mesma maneira, observando que

$$\begin{aligned}\langle N_1^2 \rangle &= \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right) \left\{ \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right) \left[ \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} p^{N_1} q^{N_2} \right] \right\} = \\ &= \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right) \left\{ pN(p+q)^{N-1} \right\} = pN + p^2 N(N-1).\end{aligned}$$

Portanto, temos

$$\langle (\Delta N_1)^2 \rangle = \langle N_1^2 \rangle - \langle N_1 \rangle^2 = Npq,\tag{12}$$

que conduz à famosa forma do desvio padrão, proporcional a  $\sqrt{N}$ ,

$$\Delta N_1^* \equiv \sqrt{\langle (\Delta N_1)^2 \rangle} = (pq)^{1/2} \sqrt{N}.\tag{13}$$

Então, temos o desvio relativo,

$$\frac{\Delta N_1^*}{\langle N_1 \rangle} = \left( \frac{q}{p} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{N}},\tag{14}$$

indicando que a distribuição binomial se torna muito fina, centrada em torno do valor médio  $\langle N_1 \rangle$ , para  $N$  suficientemente grande (ver figura 1.2).

### 1.3 LIMITE GAUSSIANO DA DISTRIBUIÇÃO BINOMIAL

No limite  $N \rightarrow \infty$ , temos  $W_N(0) = q^N \rightarrow 0$  e  $W_N(N) = p^N \rightarrow 0$ . Portanto,  $W_N(N_1)$  deve ter um máximo para  $N_1 = \tilde{N}_1 = rN$ , com  $0 < r < 1$ . Para  $N$  grande, embora  $N_1$  seja um inteiro, podemos supor que perto do máximo a função  $W_N(N_1)$  seja quase contínua em relação à variável aleatória  $N_1$ . Na realidade, em vez de trabalhar com  $W_N(N_1)$ , é mais conveniente trabalhar com  $\ln W_N(N_1)$ , que varia bem mais lentamente. Como a função logaritmo é monotônica crescente, tanto faz achar o máximo de  $W_N(N_1)$  ou de  $\ln W_N(N_1)$ . Assim, temos

$$\begin{aligned} f(N_1) &= \ln W_N(N_1) = \ln N! - \ln N_1! - \ln(N - N_1)! + \\ &\quad + N_1 \ln p + (N - N_1) \ln q . \end{aligned} \tag{15}$$

Perto do máximo, tanto  $N_1$  quanto  $N - N_1$  devem ser da ordem de  $N$ . Torna-se, então, interessante eliminar os fatoriais por meio da famosa expansão assintótica de Stirling (ver apêndice A.1), que será usada muitas vezes nesse texto,

$$\ln N! = N \ln N - N + O(\ln N) . \tag{16}$$

Então, temos

$$\begin{aligned} f(N_1) &= N \ln N - N - N_1 \ln N_1 + N_1 - (N - N_1) \ln(N - N_1) + \\ &\quad + (N - N_1) + N_1 \ln p + (N - N_1) \ln q + O(\ln N_1, \ln(N - N_1)) . \end{aligned} \tag{17}$$

Portanto, podemos escrever

$$\frac{\partial f}{\partial N_1} = -\ln N_1 + \ln(N - N_1) + \ln p - \ln q + O\left(\frac{1}{N}, \frac{1}{N - N_1}\right) = 0 . \tag{18}$$

No limite  $N \rightarrow \infty$ , temos

$$-\ln \tilde{N}_1 + \ln(N - \tilde{N}_1) + \ln p - \ln q = 0 , \tag{19}$$

ou seja,

$$\tilde{N}_1 = Np = \langle N_1 \rangle, \quad (20)$$

indicando a coincidência entre o *valor mais provável* e o *valor médio* (ver equação 11). É fácil obter a derivada segunda,

$$\frac{\partial^2 f}{\partial N_1^2} = -\frac{1}{N_1} - \frac{1}{N-N_1} + O\left(\frac{1}{N_1^2}, \frac{1}{(N-N_1)^2}\right). \quad (21)$$

No ponto de máximo, para  $N \rightarrow \infty$ , temos

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial N_1^2} \right)_{N_1=\tilde{N}_1} = -\frac{1}{Npq} = -\frac{1}{\langle (\Delta N_1)^2 \rangle} < 0. \quad (22)$$

Vamos agora considerar uma expansão de Taylor em torno do máximo  $\tilde{N}_1 = \langle N_1 \rangle$ . Assim, temos

$$f(N_1) = \ln W_N(N_1) = \ln W_N(\tilde{N}_1) - \frac{1}{2Npq} (N_1 - \tilde{N}_1)^2 + \dots . \quad (23)$$

A aproximação gaussiana consiste em abandonar os termos de ordem superior nessa expansão. Isso se justifica, pois, para  $N$  grande,  $W(N_1)$  só tem um valor apreciável nas vizinhanças de seu valor máximo. Observando que  $\tilde{N}_1 = \langle N_1 \rangle$  e que  $Npq = \langle (\Delta N_1)^2 \rangle = (\Delta N_1^*)^2$ , podemos escrever a aproximação gaussiana para a distribuição binomial,

$$p_G(N_1) = p_0 \exp \left[ -\frac{(N_1 - \langle N_1 \rangle)^2}{2(\Delta N_1^*)^2} \right], \quad (24)$$

onde o coeficiente  $p_0$  é determinado pela condição de normalização

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p_0 \exp \left[ -\frac{x^2}{2(\Delta N_1^*)^2} \right] dx = 1. \quad (25)$$

Utilizando os resultados do apêndice A.2 para as integrais de forma gaussiana, temos

$$p_0 = \left[ 2\pi (\Delta N_1^*)^2 \right]^{-1/2}.$$
 (26)

Podemos, então, escrever a *distribuição normal ou gaussiana*:

$$p_G(N_1) = \left[ 2\pi (\Delta N_1^*)^2 \right]^{-1/2} \exp \left[ -\frac{(N_1 - \langle N_1 \rangle)^2}{2(\Delta N_1^*)^2} \right].$$
 (27)

Utilizando  $p_G(N_1)$ , é fácil verificar que

$$\langle N_1 \rangle_G = \int_{-\infty}^{+\infty} N_1 p_G(N_1) dN_1 = \langle N_1 \rangle$$
 (28)

e que

$$\langle (\Delta N_1)^2 \rangle_G = \int_{-\infty}^{+\infty} (N_1 - \langle N_1 \rangle_G)^2 p_G(N_1) dN_1 = (\Delta N_1^*)^2,$$
 (29)

em concordância com os resultados para a distribuição binomial de origem. Entretanto, os momentos superiores calculados com a distribuição gaussiana deixam de coincidir com os momentos correspondentes calculados com a distribuição binomial.

Cabe agora uma indagação sobre os limites de validade da aproximação de uma distribuição binomial pela gaussiana correspondente (com os mesmos valores do primeiro e do segundo momentos). Para analisar essa questão, vamos considerar a derivada terceira

$$\frac{\partial^3 f}{\partial N_1^3} = \frac{1}{N_1^2} - \frac{1}{(N - N_1)^2} + O\left(\frac{1}{N_1^3}\right).$$

No ponto de máximo, para  $N \rightarrow \infty$ , o termo dominante dessa derivada será dado por

$$\left( \frac{\partial^3 f}{\partial N_1^3} \right)_{N_1=\tilde{N}_1} = \frac{q-p}{N^2 p^2 q^2}.$$

A aproximação gaussiana deve ser muito boa para

$$\frac{1}{2Npq} |N_1 - \tilde{N}_1|^2 \gg \frac{|q-p|}{6N^2 p^2 q^2} |N_1 - \tilde{N}_1|^3,$$

isto é, para

$$|N_1 - \tilde{N}_1| \ll \frac{3Npq}{|q-p|}.$$

Fora desse intervalo, ou seja, para  $|N_1 - \tilde{N}_1| \geq 3Npq/|q-p|$ , temos

$$p_G \sim p_0 \exp \left[ -\frac{1}{2Npq} \frac{9N^2 p^2 q^2}{|q-p|^2} \right] \rightarrow 0, \quad \text{para } N \rightarrow \infty.$$

Portanto, no intervalo em que a aproximação é ruim, a distribuição  $p_G$  é praticamente nula. Como o desvio padrão tanto da binomial quanto da gaussiana é da ordem de  $\sqrt{N}$ , tanto a binomial quanto a gaussiana são muito (ou seja, exponencialmente) pequenas quando  $N_1 - \tilde{N}_1$  for grande. Também é fácil calcular outras derivadas e mostrar que esse cálculo continua válido em ordens superiores.

#### 1.4 DISTRIBUIÇÕES DE VÁRIAS VARIÁVEIS ALEATÓRIAS. DISTRIBUIÇÕES CONTÍNUAS

Uma generalização imediata do que já foi visto consiste em levar em conta duas ou mais variáveis aleatórias discretas. Vamos, por exemplo, considerar as variáveis  $u$  e  $v$ . Ao par  $u_j, v_k$ , podemos associar a distribuição conjunta  $0 \leq P(u_j, v_k) \leq 1$ , tal que

$$\sum_{j,k} P(u_j, v_k) = 1. \tag{30}$$

Podemos também definir a probabilidade

$$P_u(u_j) = \sum_k P(u_j, v_k) \quad (31)$$

de que  $u$  assuma o valor  $u_j$ , independentemente do valor de  $v_k$ . É claro que

$$\sum_j P_u(u_j) = 1. \quad (32)$$

Duas variáveis aleatórias são *estatisticamente independentes*, ou *não correlacionadas*, quando

$$P(u_j, v_k) = P_u(u_j)P_v(v_k). \quad (33)$$

É fácil calcular os valores esperados da soma ou do produto de variáveis aleatórias distintas. Em particular, o valor esperado do produto é o produto dos valores esperados *apenas* no caso de variáveis aleatórias estatisticamente independentes.

Outra generalização imediata, que na realidade já foi implicitamente utilizada na construção das distribuições gaussianas, consiste em considerar variáveis aleatórias contínuas. Vamos supor que a variável aleatória  $u$  possa assumir qualquer valor no intervalo entre  $a$  e  $b$ . Então, a forma diferencial  $p(u)du$  deve ser interpretada como a probabilidade de que a variável  $u$  esteja entre os valores  $u$  e  $u + du$ , e a função  $p(u)$  representa na realidade uma distribuição de densidades de probabilidade. A normalização será dada por

$$\int_a^b p(u)du = 1. \quad (34)$$

É muito fácil generalizar todos os conceitos probabilísticos que já foram utilizados para distribuições discretas. Por exemplo, o valor médio da função estocástica  $f(u)$  será dado por

$$\langle f(u) \rangle = \int_a^b f(u)p(u)du. \quad (35)$$

No limite contínuo de distribuições discretas, deve-se notar que  $du$  é geralmente um intervalo macroscopicamente pequeno, porém microscopicamente grande. A probabilidade deve-se anular com  $du$ , mas a densidade  $p(u)$ , que muitas vezes também

é chamada distribuição de probabilidades, é independente do tamanho de  $du$ . Todas essas idéias já foram informalmente utilizadas na seção anterior, no processo de construção da aproximação gaussiana  $p_G(N_1)$  para a distribuição binomial.

O problema do caminho aleatório em uma dimensão pode ser ligeiramente generalizado, supondo que o deslocamento no  $j$ -ésimo passo seja caracterizado pelo comprimento aleatório contínuo  $s_j$ , que ocorre com probabilidade  $w(s_j)ds_j$ . Podemos, então, perguntar, depois de  $N$  passos, qual a probabilidade  $p(x;N)dx$  de encontrar o indivíduo no intervalo entre  $x$  e  $x + dx$ , onde

$$x = \sum_{j=1}^N s_j$$

Tanto  $s_j$ , para  $j = 1, \dots, N$ , quanto  $x$  são variáveis aleatórias contínuas. O comprimento  $x$  é uma função das variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas  $s_1, \dots, s_N$ . O valor médio e a dispersão da variável  $x$  podem ser calculados imediatamente. Assim, temos

$$\langle x \rangle = \left\langle \sum_{j=1}^N s_j \right\rangle = \sum_{j=1}^N \langle s_j \rangle = N \langle s \rangle, \quad (36)$$

onde

$$\langle s \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} sw(s)ds, \quad (37)$$

Então,

$$\Delta x = \sum_{j=1}^N s_j - N \langle s \rangle = \sum_{j=1}^N (s_j - \langle s \rangle) = \sum_{j=1}^N \Delta s_j. \quad (38)$$

Portanto, temos

$$\langle \Delta x \rangle = \sum_{j=1}^N \langle \Delta s_j \rangle = 0. \quad (39)$$

Da mesma forma, temos

$$(\Delta x)^2 = \left( \sum_{j=1}^N \Delta s_j \right) \left( \sum_{k=1}^N \Delta s_k \right) = \sum_{j=1}^N (\Delta s_j)^2 + \sum_{j \neq k} (\Delta s_j)(\Delta s_k). \quad (40)$$

Portanto,

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \sum_{j=1}^N \langle (\Delta s_j)^2 \rangle + \sum_{j \neq k} \langle \Delta s_j \Delta s_k \rangle. \quad (41)$$

Porém  $\langle \Delta s_j \Delta s_k \rangle = \langle \Delta s_j \rangle \langle \Delta s_k \rangle = 0$ , para  $j \neq k$ , pois os passos são estatisticamente independentes. Então, temos

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \sum_{j=1}^N \langle (\Delta s_j)^2 \rangle = N \langle (\Delta s)^2 \rangle, \quad (42)$$

onde

$$\langle (\Delta s)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta s)^2 w(s) ds. \quad (43)$$

Finalmente, podemos obter o desvio relativo

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}}{\langle x \rangle} = \frac{\sqrt{\langle (\Delta s)^2 \rangle}}{\langle s \rangle} \frac{1}{\sqrt{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (44)$$

Novamente, para  $N$  grande, supondo que  $w(s)$  seja uma função bem-comportada, anulando-se de maneira suficientemente rápida para  $s \rightarrow \pm\infty$ , a distribuição  $p(x; N)$  deve ser localizada nas vizinhanças do valor esperado. Na próxima seção, vamos obter uma forma integral para  $p(x; N)$  e mostrar que ela realmente se transforma numa gaussiana no limite de  $N$  grande. De certa forma, isso explica porque as distribuições gaussianas ocorrem com tanta freqüência em situações físicas envolvendo um número grande de eventos independentes (associados a uma forma arbitrária de probabilidade).

### \*1.5 DISTRIBUIÇÃO PARA O PROBLEMA DO CAMINHO ALEATÓRIO GENERALIZADO. LIMITE GAUSSIANO

Como os passos no problema do caminho aleatório generalizado são estatisticamente independentes, a probabilidade de uma determinada seqüência é dada por um simples produto, de maneira análoga ao que foi feito no caso do problema discreto. Vamos considerar de novo uma seqüência de  $N$  passos supondo que o deslocamento no  $j$ -ésimo passo tenha o comprimento aleatório  $s_j$ , ocorrendo com a probabilidade  $w(s_j)ds_j$ . A probabilidade de encontrar o caminhante entre  $x$  e  $x+dx$ , onde

$$x = \sum_{j=1}^N s_j ,$$

é dada por

$$p(x; N)dx = \int_{x < s_1 + s_2 + \dots + s_N < x+dx} w(s_1)ds_1 \cdots w(s_N)ds_N , \quad (45)$$

onde as integrações devem ser realizadas de  $-\infty$  a  $+\infty$ , com a restrição indicada. Para remover essa restrição, podemos utilizar a função  $\delta$  de Dirac, que admite uma representação da forma (ver apêndice A.3)

$$\delta(x) = \begin{cases} 1/\gamma, & \text{para } -\gamma/2 < x < \gamma/2 , \\ 0 & \text{para } |x| > \gamma/2 , \end{cases} \quad (46)$$

com  $\gamma \rightarrow 0$ . Portanto, temos

$$p(x; N)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} w(s_1)ds_1 \cdots w(s_N)ds_N dx \delta\left(x - \sum_{j=1}^N s_j\right) . \quad (47)$$

Utilizando agora uma representação integral da função  $\delta$  (ver apêndice A.3),

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ikx) dk , \quad (48)$$

temos

$$p(x; N) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} w(s_1) ds_1 \cdots w(s_N) ds_N \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -ik \left( x - \sum_{j=1}^N s_j \right) \right] dk . \quad (49)$$

Agora é fácil perceber que a integração nas variáveis  $s_1, \dots, s_N$  se fatoriza, levando finalmente à forma integral

$$p(x; N) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ikx) [\hat{w}(k)]^N dk , \quad (50)$$

onde a função característica  $\hat{w}(k)$  é a transformada de Fourier de  $w(s)$ ,

$$\hat{w}(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(iks) w(s) ds . \quad (51)$$

A título de mero exercício, vamos verificar que, de fato, esse formalismo reproduz a distribuição binomial no caso do caminho aleatório em uma dimensão com passos de mesmo comprimento  $l$ . Nesse caso,  $w(s)$  é dada por

$$w(s) = p \delta(s - l) + q \delta(s + l) .$$

Então,

$$\hat{w}(k) = p \exp(ikl) + q \exp(-ikl) ,$$

de onde vem que

$$[\hat{w}(k)]^N = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} (pe^{ikl})^n (qe^{-ikl})^{N-n} .$$

Portanto, temos

$$\begin{aligned} p(x; N) &= \frac{1}{2\pi} \int \exp(-ikx) \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \exp[iknl - \\ &\quad - ikl(N-n)] dk = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \delta(x - 2nl + Nl) . \end{aligned}$$

Então,  $p(x)$  se anula a não ser que  $x = (2n - N) l$ , com  $n = 0, 1, \dots, N$ . Para obter a forma discreta da distribuição binomial, temos de integrar  $p(x)$  num intervalo infinitesimal no entorno de  $x = (2n - N) l$ . Assim, temos, finalmente,

$$P_N(n) = \int_{(2n-N)l-\varepsilon}^{(2n-N)l+\varepsilon} p(x; N) dx = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} .$$

Também podemos obter  $p(x; N)$ , de forma simples e direta, por meio de uma equação estocástica de diferenças, como já foi feito na seção 1.1 para o caso do caminho aleatório com passos iguais. Generalizando a equação (3), temos a relação de recorrência

$$p(x; N+1) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(x-s; N) w(s) ds , \quad (52)$$

cujo lado direito tem a forma de uma integral de convolução. Introduzindo as transformadas de Fourier,

$$\hat{p}(k; N) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(ikx) p(x; N) dx , \quad (53)$$

e  $\hat{w}(k)$ , dada pela equação (51), temos

$$\hat{p}(k; N+1) = \hat{p}(k; N) \hat{w}(k) . \quad (54)$$

Levando em conta que no instante inicial (isto é, para  $N=0$ ) o caminhante está na origem, ou seja, que  $p(x; 0) = \delta(x)$ , essa equação nos fornece

$$\hat{p}(k; N) = [\hat{w}(k)]^N . \quad (55)$$

A distribuição  $p(x; N)$  será dada pela transformada inversa de Fourier,

$$p(x; N) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ikx) [\hat{w}(k)]^N dk , \quad (56)$$

que não poderia deixar de coincidir com a equação (50)!

Vamos agora obter uma expressão para  $p(x; N)$  no limite de  $N$  muito grande. Devido ao fator oscilante  $\exp(iks)$ , a função  $\hat{w}(k)$  só é apreciável nas vizinhanças de  $k = 0$ . Isso é ainda mais acentuado no caso de  $[\hat{w}(k)]^N$ , com  $N$  grande. Vamos, então, escrever a expansão

$$\begin{aligned}\hat{w}(k) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(iks) w(s) ds = \int_{-\infty}^{+\infty} w(s) \left\{ 1 + iks - \frac{1}{2} k^2 s^2 + \dots \right\} ds = \\ &= 1 + ik\langle s \rangle - \frac{1}{2} k^2 \langle s^2 \rangle + \dots .\end{aligned}\tag{57}$$

Portanto, temos

$$\begin{aligned}[\hat{w}(k)]^N &= \exp[N \ln \hat{w}(k)] = \\ &= \exp\left\{ N \left[ ik\langle s \rangle + \frac{1}{2} k^2 \left( \langle s^2 \rangle - \langle s^2 \rangle \right) + O(k^3) \right] \right\}.\end{aligned}\tag{58}$$

Abandonando os termos de ordem superior a  $k^2$ , temos a integral

$$p(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[ -ikx + Nk\langle s \rangle - \frac{1}{2} N \langle (\Delta s)^2 \rangle k^2 \right] dk,\tag{59}$$

que fornece a forma gaussiana

$$p(x) = \left( 2\pi\sigma^2 \right)^{1/2} \exp\left[ -\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \right],\tag{60}$$

onde  $\mu = N\langle s \rangle$  e  $\sigma^2 = N\langle (\Delta s)^2 \rangle$ . Novamente, encontramos uma distribuição gaussiana com o mesmo valor esperado e a mesma variância da distribuição original: Na realidade, a distribuição gaussiana, nesse caso, é uma manifestação particular do famoso *teorema do limite central* da teoria das probabilidades. Isso tudo funciona desde que: (i) os passos sejam estatisticamente independentes; (ii) a função  $w(s)$  diminua de maneira suficientemente rápida com  $s \rightarrow \pm\infty$  e (iii)  $N$  seja suficientemente grande. Condições dessa natureza podem ser identificadas numa grande

variedade de fenômenos de interesse físico, justificando a utilização e a importância da distribuição gaussiana.

## EXERCÍCIOS

1. Qual a probabilidade de fazer pelo menos seis pontos numa jogada de três dados?
2. Considere uma distribuição binomial para o caminho aleatório em uma dimensão com  $N = 60$ ,  $p = 2/3$  e  $q = 1 - p = 1/3$ .
  - (a) Trace um gráfico de  $P_N(N_1)$  contra  $N_1/N$ .
  - (b) Obtenha a distribuição gaussiana correspondente,  $p_G(N_1)$  (isto é, com os mesmos valores de  $\langle N_1 \rangle$  e  $\langle N_1^2 \rangle$  da binomial). Trace um gráfico de  $p_G(N_1)$  contra  $N_1/N$ . Compare com os resultados do item anterior.
  - (c) Repita os itens (a) e (b) com  $N = 30$  e  $N = 15$ . Há modificações sensíveis?
3. Obtenha expressões para o terceiro e o quarto momentos de uma distribuição binomial. Como é que se comportam esses momentos para  $N$  grande?
4. Dois bêbados começam a caminhar sobre uma linha reta, a partir da origem, dando passos de mesmo comprimento para a direita ou para a esquerda, com a mesma probabilidade. Suponha que os passos dos dois sejam simultâneos. Ache a probabilidade de que eles se encontrem novamente depois de dar  $N$  passos.
5. A probabilidade de que um evento caracterizado pela probabilidade  $p$  ocorra  $n$  vezes num total de  $N$  tentativas é dada pela distribuição binomial,

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}.$$

Considere uma situação em que  $p$  seja pequeno ( $p \ll 1$ ) e que, portanto,  $W(n)$  seja apreciavelmente diferente de zero apenas para  $n \ll N$ . Nessas circunstâncias, mostre que

$$W(n) \sim \frac{\lambda^n}{n!} \exp(-\lambda),$$

onde  $\lambda = Np$  é o número médio de eventos. Esta é a chamada distribuição de Poisson. Formule um problema estatístico que poderia ser resolvido em termos dessa distribuição.

6. Num caminho aleatório em uma dimensão, depois de  $N$  passos a partir da origem, a posição é dada por

$$x = \sum_{j=1}^N s_j ,$$

onde  $\{s_j\}$  é um conjunto de variáveis aleatórias independentes, identicamente distribuídas, dadas pela distribuição de probabilidades

$$w(s) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(s-l)^2}{2\sigma^2}\right],$$

onde  $\sigma$  e  $l$  são constantes positivas. Depois de  $N$  passos, qual o deslocamento médio a partir da origem? Qual o valor do desvio quadrático médio da variável aleatória  $x$ ? Para  $N$  grande, qual a forma da distribuição gaussiana associada a esse problema? Como é que seus resultados se modificariam se em cada passo o deslocamento fosse sempre positivo, com probabilidades iguais de se situar em qualquer ponto no intervalo entre  $l-b$  e  $l+b$ , com  $0 < b < l$ ?

7. Considere novamente o problema anterior com uma distribuição da forma

$$w(s) = \frac{1}{\pi} \frac{a}{s^2 + a^2} ,$$

com  $a > 0$ . Obtenha uma expressão para a distribuição de probabilidades associada à variável aleatória  $x$ . Essa distribuição se transforma numa gaussiana para  $N$  grande? Por quê?

## DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DE UM SISTEMA FÍSICO

Os ingredientes básicos da análise mecânico-estatística de um sistema físico em *equilíbrio* podem ser resumidos nas seguintes etapas:

1. especificação dos estados microscópicos do sistema (que formam um conjunto, denominado *ensemble estatístico*);
2. estabelecimento de um postulado estatístico básico e utilização da teoria das probabilidades. No caso de um sistema com energia total fixa, utilizamos a hipótese simplificadora das *probabilidades iguais a priori*, que conduz à definição do *ensemble microcanônico*;
3. estabelecimento de uma *conexão com a termodinâmica*, ou seja, com as variáveis visíveis do mundo macroscópico.

Um sistema físico de partículas é governado pelas leis da mecânica (clássica ou quântica, dependendo do nível e dos interesses da nossa análise) que fornecem os meios para a especificação de um estado microscópico. No entanto, dependendo do fenômeno analisado, podemos construir modelos específicos, às vezes de caráter semiclássico, em que a dinâmica microscópica é drasticamente simplificada. Nesses casos, levam-se em conta apenas os mecanismos essenciais que seriam responsáveis pelas manifestações físicas estudadas. Por exemplo, para analisar as propriedades magnéticas de um cristal iônico isolante, é conveniente considerar uma rede cristalina rígida, desprezando o movimento vibracional dos íons magnéticos. Em modelos magnéticos dessa natureza, normalmente estamos interessados somente nos momentos magnéticos (isto é, spins) da capa eletrônica,

separando o efeito dos demais graus de liberdade (inclusive dos spins nucleares). Por razões de ordem técnica, às vezes é interessante introduzir um modelo discreto para um gás de  $N$  partículas num volume  $V$ : no chamado modelo do “gás de rede”, o volume é dividido em  $V$  células discretas que podem estar vazias ou ocupadas por, no máximo, uma partícula, simulando o efeito de impenetrabilidade produzido por um potencial intermolecular de caroço duro. Nesse caso, a especificação microscópica do sistema consiste na identificação das configurações de  $N$  partículas em  $V$  células. O ensemble estatístico é constituído pelo conjunto dos estados microscópicos, aos quais serão associados determinados pesos probabilísticos.

Neste capítulo, vamos utilizar uma série de exemplos para ilustrar a especificação dos estados microscópicos de modelos estatísticos. Também vamos enunciar o postulado fundamental da mecânica estatística, construir o ensemble microcanônico e apresentar uma discussão sucinta das bases da teoria. A conexão com o mundo macroscópico será postergada para um próximo capítulo, aguardando a discussão das idéias básicas da termodinâmica gibbsiana.

## 2.1 ESPECIFICAÇÃO DO ESTADO MICROSCÓPICO DE UM SISTEMA: EXEMPLOS QUÂNTICOS

Na mecânica quântica, um sistema estacionário é caracterizado pela função de onda  $\Psi(q_1, q_2, \dots)$ . Em geral, essa função de onda pode ser escrita em termos de uma base ortonormal completa de autofunções de um operador, como o hamiltoniano do sistema. Assim, temos

$$\Psi = \sum_n c_n \phi_n , \quad (1)$$

$$\mathcal{H} \phi_n = E_n \phi_n ,$$

onde  $\mathcal{H}$  é o operador hamiltoniano. Os auto-estados  $\phi_n$ , caracterizados pelo conjunto de  $n$  números quânticos, fornecem uma maneira simples de contar os “estados microscópicos” do sistema. Mais adiante, vamos voltar a essa questão a fim de mostrar que a própria mecânica quântica já tem um caráter estatístico intrínseco, distinto da estatística necessária devido à distribuição de estados microscópicos do sistema.

Exemplo (1): partícula localizada de spin 1/2.

Há dois auto-estados,

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

correspondentes a “spin para cima ou  $\uparrow$ ” e a “spin para baixo ou  $\downarrow$ ”, respectivamente. Na presença de um campo magnético  $\vec{H}$ , a energia (hamiltoniano) é dada por

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_z H = \begin{cases} +\mu_o H, & \text{com spin } \downarrow, \\ -\mu_o H, & \text{com spin } \uparrow, \end{cases} \quad (3)$$

onde  $\vec{\mu}$  é o momento magnético, com projeção  $\mu_z$  ao longo do campo, podendo assumir os valores  $+\mu_o$  ou  $-\mu_o$ .

Exemplo (2): três partículas localizadas de spin 1/2, não-interagentes (ou, talvez, muito fracamente interagentes), na presença de um campo aplicado  $\vec{H}$ .

Nesse caso o hamiltoniano é dado pela soma

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_1 \cdot \vec{H} - \vec{\mu}_2 \cdot \vec{H} - \vec{\mu}_3 \cdot \vec{H}.$$

Temos, então, oito auto-estados que são dados pelos seguintes produtos: (i)  $\uparrow \uparrow \uparrow$  ou  $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ , com energia  $-3\mu_o H$ ; (ii)  $\uparrow \uparrow \downarrow$ , (iii)  $\uparrow \downarrow \uparrow$  e (iv)  $\downarrow \uparrow \uparrow$ , com energia  $-\mu_o H$ ; (v)  $\uparrow \downarrow \downarrow$ , (vi)  $\downarrow \uparrow \downarrow$  e (vii)  $\downarrow \downarrow \uparrow$ , com energia  $+\mu_o H$ , e (viii)  $\downarrow \downarrow \downarrow$ , com energia  $+3\mu_o H$ . Os auto-estados com energias  $\pm \mu_o H$  são triplamente degenerados.

Exemplo (3):  $N$  partículas localizadas de spin 1/2, não-interagentes, na presença de um campo  $\vec{H}$ .

Nesse caso, o hamiltoniano é dado pela soma

$$\mathcal{H} = -\sum_{j=1}^N \vec{\mu}_j \cdot H = -\mu_o H \sum_{j=1}^N \sigma_j, \quad (4)$$

onde o conjunto de “variáveis de spin”,  $\{\sigma_j; j = 1, \dots, N\}$ , com  $\sigma_j$  podendo assumir os valores  $\pm 1$  para qualquer  $j$ , designa cada um dos microestados acessíveis ao sistema. Dada a energia  $E$ , temos grande degenerescência nesse sistema. De fato, a energia pode ser escrita em termos do número de spins para cima,  $N_1$ , e do número de spins para baixo,  $N_2 = N - N_1$ . Assim, temos

$$E = -\mu_0 H N_1 + \mu_0 H (N - N_1) . \quad (5)$$

Portanto,

$$N_1 = \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\mu_0 H} \right); \quad \text{e} \quad N_2 = N - N_1 = \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\mu_0 H} \right). \quad (6)$$

Como a energia depende apenas de  $N_1$  e de  $N$ , podemos utilizar as mesmas noções combinatórias que já foram empregadas no problema do caminho aleatório para obter o número de auto-estados acessíveis ao sistema com uma dada energia  $E$ ,

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{\left[ \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\mu_0 H} \right) \right]! \left[ \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\mu_0 H} \right) \right]!} . \quad (7)$$

Mais adiante vamos ver que, dada a energia  $E$ , o postulado fundamental da mecânica estatística estabelece que todos esses microestados são igualmente prováveis. A conexão com a termodinâmica se dá por meio da função entropia, que deve ser identificada com o logaritmo natural de  $\Omega(E, N)$ , no chamado limite termodinâmico, em que  $E, N \rightarrow \infty$ , com a razão  $E/N$  fixa. Esse modelo de spins não-interagentes representa muito bem o comportamento térmico de um paramagneto ideal. A introdução de interações entre os spins, que torna o problema estatístico extremamente complicado, é capaz de produzir um modelo para a explicação dos fenômenos de ordenamento magnético, como o ferromagnetismo.

**Exemplo (4): oscilador harmônico unidimensional de freqüência  $\omega$ .**

Nesse caso, os auto-estados são dados pelos polinômios de Hermite, correspondendo aos autovalores de energia

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega , \quad (8)$$

com  $n = 0, 1, 2, \dots$ .

**Exemplo (5): dois osciladores harmônicos unidimensionais localizados e independentes, com a mesma freqüência fundamental  $\omega$ .**

Como no caso dos spins localizados e não-interagentes, em problemas quânticos dessa natureza o hamiltoniano é somável,  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$ , os auto-estados se mul-

tiplicam,  $\phi = \phi_1 \phi_2$ , e as auto-energias correspondentes também se somam,  $E = E_1 + E_2$ . Portanto, as auto-energias são dadas por

$$E_{n_1, n_2} = \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega + \left( n_2 + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = (n_1 + n_2 + 1) \hbar \omega , \quad (9)$$

onde o par  $(n_1, n_2)$  designa um auto-estado quântico. O auto-estado  $(0,0)$  tem energia  $\hbar \omega$ ; os auto-estados  $(0,1)$  e  $(1,0)$  têm energia  $2\hbar \omega$ ; os auto-estados  $(0,2)$ ,  $(2,0)$  e  $(1,1)$  têm a mesma energia  $3\hbar \omega$ , e assim por diante.

Exemplo (6): conjunto de Osciladores harmônicos unidimensionais, localizados e não-interagentes, com a mesma freqüência fundamental  $\omega$ .

Essa generalização do exemplo anterior, que dá origem a um problema combinatório ligeiramente mais sofisticado, constitui o famoso modelo de Einstein, proposto em 1906 para explicar a variação do calor específico dos sólidos com a temperatura. As auto-energias são dadas por

$$\begin{aligned} E_{n_1, \dots, n_N} &= \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega + \dots + \left( n_N + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \\ &= \left( n_1 + \dots + n_N + \frac{N}{2} \right) \hbar \omega , \end{aligned} \quad (10)$$

onde o conjunto de números quânticos  $(n_1, \dots, n_N)$ , com  $n_j = 0, 1, 2, \dots$ , para qualquer  $j$ , designa o auto-estado correspondente. Podemos escrever essa energia na forma

$$E_{n_1, \dots, n_N} = M \hbar \omega + \frac{N}{2} \hbar \omega , \quad (11)$$

onde o inteiro  $M = n_1 + \dots + n_N$  representa o número total de quanta de energia no sistema. Para encontrar a degenerescência dos auto-estados correspondentes a essa energia, basta descobrir o número de maneiras de distribuir  $M = E/\hbar \omega - N/2$  quanta de energia entre  $N$  osciladores localizados. O problema combinatório é análogo ao cálculo da distribuição de  $M$  bolas idênticas dentro de  $N$  caixas dispostas ao longo de uma determinada direção. A figura abaixo auxilia o nosso raciocínio:



Na primeira caixa há três bolas, na segunda caixa, quatro bolas, na terceira, uma bola, e assim por diante, até a última caixa, que tem duas bolas. Para descobrir todas as configurações possíveis, devemos calcular todas as permutações de  $M + N - 1$  elementos (isto é, das bolas mais as divisórias que definem as caixas) e dividir o número obtido por  $M!$  (pois as bolas são idênticas) e por  $(N-1)!$  (pois as divisórias também são idênticas). Assim, temos o número de auto-estados acessíveis ao sistema com energia  $E$ ,

$$\Omega(E, N) = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!} = \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right)!}{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right)!(N-1)!}. \quad (12)$$

No capítulo 4 vamos utilizar  $\Omega(E, N)$  para estabelecer a conexão com a termodinâmica e obter a famosa lei de Einstein da variação do calor específico dos sólidos com a temperatura.

Exemplo (7): partícula livre de massa  $m$ , em uma dimensão, dentro de uma “caixa de potencial” de lado  $L$  (ou seja, tal que  $0 \leq x \leq L$ , com potencial nulo dentro da caixa e infinito fora dela).

O hamiltoniano desse sistema será dado por

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} p_x^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}. \quad (13)$$

Portanto, temos a equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = E\phi(x), \quad (14)$$

cuja solução pode ser escrita na forma

$$\phi(x) = A \sin kx + B \cos kx, \quad (15)$$

com as constantes  $A$  e  $B$  reais e a energia dada por

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (16)$$

As condições de contorno,  $\phi(0) = \phi(L) = 0$ , fornecem o espectro discreto de auto-estados e respectivos autovalores de energia desse sistema,

$$\begin{aligned} \phi(x) &= A \operatorname{sen} k_n x ; \\ E_n &= \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}, \end{aligned} \tag{17}$$

com

$$k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad \text{onde} \quad n = 1, 2, 3, \dots . \tag{18}$$

Mais adiante, neste texto, vamos preferir escrever a função de onda de partícula única na forma complexa

$$\phi_k(x) = C \exp(ikx) \tag{19}$$

e utilizar condições periódicas de contorno,  $\phi(0) = \phi(L)$ , tal que

$$k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm 2\frac{2\pi}{L}, \pm 3\frac{2\pi}{L}, \dots . \tag{20}$$

É importante notar que, no limite termodinâmico,  $L \rightarrow \infty$ , condições de contorno distintas devem conduzir aos mesmos resultados termodinâmicos.

Exemplo (8): sistema de  $N$  partículas livres e não-interagentes de massa  $m$ , em uma dimensão, dentro de uma “caixa de potencial” de lado  $L$  (ou seja, tal que  $0 \leq x_1 \leq L, 0 \leq x_2 \leq L, \dots, 0 \leq x_N \leq L$ , com potencial nulo dentro da caixa e infinito fora dela).

O hamiltoniano desse sistema será dado por

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N p_j^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \frac{d^2}{dx_j^2}. \tag{21}$$

Portanto, temos a equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \frac{d^2}{dx_j^2} \Phi(x_1, \dots, x_N) = E\Phi(x_1, \dots, x_N), \quad (22)$$

cuja solução é dada pelo produto

$$\Phi(x_1, \dots, x_N) = \phi_{k_1}(x_1) \dots \phi_{k_N}(x_N), \quad (23)$$

onde as funções de partícula única podem ser escritas na forma  $\phi_k(x) = C \exp(ikx)$ , como na equação (19). A energia é dada por

$$E = E_{k_1, \dots, k_N} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( k_1^2 + \dots + k_N^2 \right), \quad (24)$$

e a imposição de condições periódicas de contorno fornece a quantização dos números de onda,

$$k_1 = n_1 \frac{2\pi}{L}, \dots, k_N = n_N \frac{2\pi}{L}, \quad (25)$$

onde  $n_1, \dots, n_N = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . Um particular estado microscópico do sistema seria designado pelo conjunto de números quânticos  $\{k_1, \dots, k_N\}$ . No entanto, as funções de onda de partículas quânticas idênticas devem ser simétricas (no caso de bósons) ou anti-simétricas (no caso de férmiões) diante da permutação de duas variáveis de posição. A análise dos microestados do sistema quântico de  $N$  partículas idênticas é, portanto, bem mais complicada; vamos postergá-la para um capítulo específico deste texto.

## 2.2 ESPECIFICAÇÃO DO ESTADO MICROSCÓPICO DE UM SISTEMA CLÁSSICO DE PARTÍCULAS

Em mecânica clássica, um sistema de  $n$  graus de liberdade fica perfeitamente especificado quando conhecemos as  $n$  coordenadas generalizadas de posição,  $q_1, \dots, q_n$ , e as  $n$  coordenadas generalizadas de momento,  $p_1, \dots, p_n$ . Por exemplo, no caso de  $N$  partículas livres no espaço euclidiano, precisamos conhecer  $3N$  coordenadas de posição e  $3N$  momentos, isto é,  $x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1}, \dots, p_{x_N}, p_{y_N}, p_{z_N}$ . É conveniente introduzir o espaço de fase, constituído por  $2n$  eixos, tal que cada estado microscópico do sistema de  $n$  graus de liberdade seja representado por um único ponto nesse espaço. Veja a figura 2.1, em que o par  $(q, p)$  designa o conjunto de variáveis  $q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n$ . Podemos representar no espaço

de fase todos os pontos (estados microscópicos) compatíveis com as condições macroscópicas de um sistema (energia, volume, número de partículas). Ao contrário dos exemplos quânticos, agora vamos ter de realizar uma contagem de estados microscópicos num espaço contínuo. Portanto, é conveniente introduzir a função densidade  $\rho(q, p)$ , tal que  $\rho dq dp$  dê o número de estados microscópicos com coordenadas generalizadas dentro da célula  $dq dp$ .

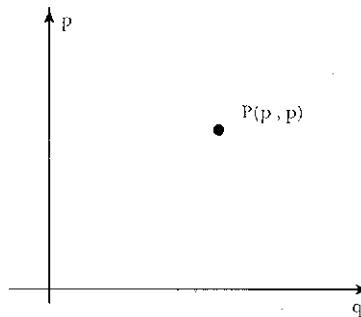


Figura 2.1 Representação bidimensional de um espaço de fase clássico.

Exemplo (1): partícula livre de massa  $m$ , em uma dimensão, com energia  $E$ , dentro de uma caixa de comprimento  $L$  (isto é, com  $0 \leq x \leq L$ ).

Como a energia tem a forma  $E = p^2/2m$ , o momento será dado por  $p = \pm \sqrt{2mE}$ . Na figura 2.2 representamos o espaço de fase associado a esse sistema. Todos os pontos situados sobre os dois segmentos da figura são acessíveis à partícula com energia  $E$ .

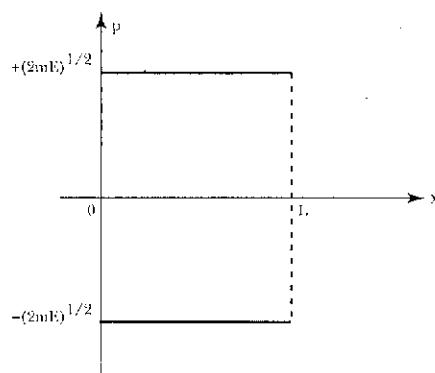


Figura 2.2 Os segmentos indicam as regiões acessíveis a uma partícula de energia  $E$  com posição  $0 \leq x \leq L$ .

Nesse caso, o espaço de fase é bidimensional, mas a região de pontos acessíveis ao sistema, constituída pelos dois segmentos da figura, é unidimensional. Isso

introduz algumas dificuldades técnicas. Seria interessante que a região acessível ao sistema tivesse a mesma dimensão do espaço de fase (isto é, que fosse uma área em duas dimensões, um volume em três dimensões, um hipervolume de dimensão  $d$  num espaço de fase  $d$ -dimensional). Para resolver essa questão, em vez de definir uma energia fixa  $E$ , vamos dizer que a energia está entre  $E$  e  $E + \delta E$ , onde  $\delta E$  é uma grandeza macroscopicamente pequena, mas de valor fixo (mais adiante vamos ver que, no limite termodinâmico, esse artifício facilita os cálculos e não tem qualquer efeito sobre a conexão com a termodinâmica). Na figura 2.3 representamos as regiões do espaço de fase que são acessíveis ao sistema (as duas faixas hachuradas, com  $\delta p = \sqrt{m/2E} \delta E$ ). Portanto, o volume do espaço de fase acessível ao sistema será dado por

$$\Omega(E, L, \delta E) = 2L\delta p = \left(\frac{2m}{E}\right)^{1/2} L\delta E . \quad (26)$$

Mais adiante vamos ver que, de acordo com o postulado fundamental da física estatística, a densidade de pontos é constante na região hachurada (com valor normalizado dado por  $\rho = 1/\Omega$ ) e se anula fora dela. A entropia clássica (embora não tenha qualquer sentido falar de entropia para um sistema de uma única partícula!) seria dada pelo logaritmo natural de  $\Omega$ .

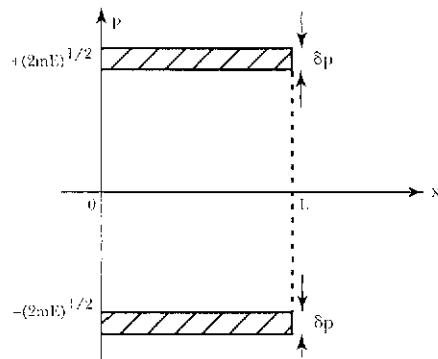


Figura 2.3 Regiões acessíveis a uma partícula livre em uma dimensão com energia entre  $E$  e  $E + \delta E$  e posição  $0 \leq x \leq L$ . Os segmentos da figura 2.2 são substituídos pelas áreas hachuradas.

Exemplo (2): oscilador harmônico unidimensional com energia entre  $E$  e  $E + \delta E$ . O hamiltoniano clássico desse sistema é dado por

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kq^2 , \quad (27)$$

onde  $m$  é a massa e  $k > 0$  é a constante de mola. Portanto, dada uma energia  $E$ , a região de pontos acessíveis no espaço de fase é definida pela elipse

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{2E} = 1 . \quad (28)$$

Com a energia entre  $E$  e  $E + \delta E$ , a região acessível é uma coroa elíptica (ver figura 2.4), cuja área é dada pela expressão

$$\Omega(E, \delta E) = 2\pi \left( \frac{m}{k} \right)^{1/2} \delta E . \quad (29)$$

Nesse caso muito simples, o volume do espaço de fase acessível ao sistema (isto é, a área  $\Omega$ ) é uma função independente da energia!

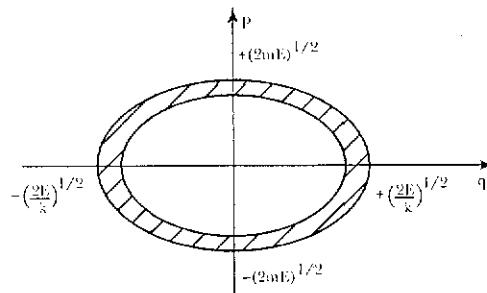


Figura 2.4 Região do espaço de fase acessível a um oscilador harmônico unidimensional com energia entre  $E$  e  $E + \delta E$ .

Poderíamos agora propor vários outros exemplos. Só que acima de duas dimensões começa a ficar difícil desenhar no papel o espaço de fase! Além disso, nem sempre é fácil calcular hipervolumes de regiões limitadas nesse espaço. Vamos, portanto, apresentar apenas um exemplo adicional, de enorme interesse físico.

**Exemplo (3):** gás ideal clássico de  $N$  partículas monoatômicas e não-interagentes (ou seja, desprezando quaisquer interações entre as partículas), de massa  $m$ , dentro do volume  $V$ , com energia entre  $E$  e  $E + \delta E$ .

O hamiltoniano desse sistema é dado por

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2m} \vec{p}_j^2 . \quad (30)$$

As coordenadas de posição,  $\{\vec{r}_j; j = 1, \dots, N\}$ , variam irrestritamente dentro do volume  $V$ . Cada componente das coordenadas de momento pode assumir valores entre  $-\infty$  e  $+\infty$ , com a restrição de que a energia total esteja entre  $E$  e  $E + \delta E$ . Portanto, o volume do espaço de fase acessível ao sistema,  $\Omega = \Omega(E, V, N; \delta E)$ , será dado por

$$\Omega = \int_V \dots \int d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N \int_{2mE \leq \vec{p}_1^2 + \dots + \vec{p}_N^2 \leq 2m(E+\delta E)} \dots \int d^3 \vec{p}_1 \dots d^3 \vec{p}_N = \\ V^N \int_{2mE \leq \vec{p}_1^2 + \dots + \vec{p}_N^2 \leq 2m(E+\delta E)} \dots \int d^3 \vec{p}_1 \dots d^3 \vec{p}_N . \quad (31)$$

Para calcular essa última integral, em primeira ordem em  $\delta E$ , vamos recorrer à fórmula para o hipervolume de uma hipercorona esférica de raio  $R$  e espessura  $\delta R$  num espaço  $n$ -dimensional (ver apêndice A.4),

$$\Omega_n(R; \delta R) = C_n R^{n-1} \delta R , \quad (32)$$

onde  $C_n$  é uma constante que depende apenas da dimensão  $n$ . No nosso caso, com  $n = 3N$  e  $R = (2mE)^{1/2}$ , temos

$$\Omega_n(E, V, N; \delta E) = \left(\frac{m}{2}\right)^{1/2} C_{3N}(2m)^{\frac{3N-1}{2}} V^N E^{\frac{3N-1}{2}} \delta E , \quad (33)$$

onde a constante  $C_{3N}$  pode ser obtida por meio das fórmulas do apêndice. Sistemas dessa natureza, em que o volume e a energia, no limite de  $N$  grande, comparecem na expressão de  $\Omega$  na forma de potências de uma fração de  $N$ , constituem exemplos importantes de fluidos ideais, que vamos chamar de “sistemas normais”.

### \*2.3 ENSEMBLE ESTATÍSTICO, HIPÓTESE ERGÓDICA, POSTULADO FUNDAMENTAL DA MECÂNICA ESTATÍSTICA

O conjunto dos auto-estados de um modelo quântico, ou o conjunto dos pontos do espaço de fase clássico, acessíveis a um determinado sistema (ou seja, compatíveis com certos vínculos macroscópicos) constituem um ensemble estatístico.

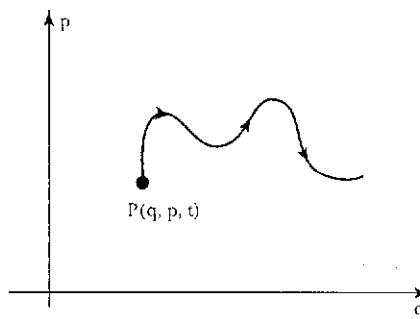


Figura 2.5 Trajetória de um ponto no espaço de fase clássico.

Para dar uma ilustração do que vem a ser a hipótese ergódica, que fornece as bases para o estabelecimento do postulado fundamental da física estatística, vamos considerar a trajetória no espaço de fase, a partir de certo instante  $t_0$ , de um sistema clássico de  $n$  graus de liberdade (ver figura 2.5). Na formulação hamiltoniana da mecânica clássica, em que o hamiltoniano  $\mathcal{H}$  é função das variáveis independentes  $q$ ,  $p$ , e  $t$  (e onde  $q$  e  $p$  são parametrizadas pelo tempo  $t$ ), a trajetória no espaço de fase é governada pelas equações de Hamilton,

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} = \frac{dq}{dt} = \dot{q} \quad \text{e} \quad -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} = \frac{dp}{dt} = \dot{p} . \quad (34)$$

Dadas as condições iniciais, as soluções dessas equações são unívocas. Portanto, as trajetórias, embora muito complicadas, não devem se cruzar no espaço de fase. Vamos agora considerar um conjunto (macroscopicamente denso) de pontos em certa região do espaço de fase. O número de pontos nessa região, no tempo  $t$ , pode ser caracterizado pela densidade  $\rho = \rho(q, p, t)$ . Assim,  $\rho(q, p, t) dq dp$  representa o número de pontos, no instante de tempo  $t$ , com coordenadas entre  $q$  e  $q + dq$  e  $p$  e  $p + dp$ . Agora é fácil estabelecer uma equação para a evolução temporal da densidade,

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial \rho}{\partial q} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} - \frac{\partial \rho}{\partial p} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} + \frac{\partial \rho}{\partial t} . \quad (35)$$

Definindo os parênteses de Poisson de  $\rho$  com  $\mathcal{H}$ ,

$$\{\rho, \mathcal{H}\} = \frac{\partial \rho}{\partial q} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} - \frac{\partial \rho}{\partial p} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} , \quad (36)$$

podemos escrever a equação diferencial

$$\frac{d\rho}{dt} = \{\rho, \mathcal{H}\} + \frac{\partial \rho}{\partial t} . \quad (37)$$

Como o número de pontos no espaço de fase se conserva, isto é, os pontos representativos de um sistema físico não podem ser criados ou destruídos, pois as trajetórias nunca se cruzam, temos uma equação de conservação,

$$\oint_S \vec{J} \cdot d\vec{S} = - \frac{d}{dt} \int_{V(s)} \rho dV , \quad (38)$$

em que  $S$  é uma hipersuperfície fechada que engloba o hipervolume  $V$ , e o fluxo é dado por  $\vec{J} = \rho \vec{v}$ , em que o vetor  $\vec{v} = (\dot{q}, \dot{p})$  é uma velocidade generalizada. Utilizando o teorema de Gauss, a equação integral (38) se transforma na equação diferencial

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = - \frac{\partial \rho}{\partial t} , \quad (39)$$

em que  $\vec{\nabla} = (\partial/\partial q, \partial/\partial p)$ . Explicitando a forma do divergente generalizado, podemos escrever

$$\frac{\partial}{\partial q}(\rho \dot{q}) + \frac{\partial}{\partial p}(\rho \dot{p}) = - \frac{\partial \rho}{\partial t} . \quad (40)$$

Utilizando as equações de Hamilton, temos

$$\frac{\partial}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial}{\partial p} \dot{p} = + \frac{\partial}{\partial q} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} - \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} = 0 . \quad (41)$$

Portanto, a equação (40) pode ser escrita na forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial q} \dot{q} + \dot{p} \frac{\partial \rho}{\partial p} = \{\rho, \mathcal{H}\} = - \frac{\partial \rho}{\partial t} . \quad (42)$$

Comparando as equações (37) e (42), obtemos o famoso *teorema de Liouville*,

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad \rho = \text{constante} , \quad (43)$$

que funciona como ponto de partida para várias formulações da física estatística dos sistemas fora do equilíbrio (como será discutido bem mais adiante no capítulo 15). O teorema de Liouville garante que  $\rho$  é uma constante, ou seja, que os pontos no espaço de fase se movem como um fluido incompressível. Numa situação de *equilíbrio*, isto é, *estacionária*, quando a densidade  $\rho$  não deve ser uma função explícita do tempo, temos

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \Rightarrow \{\rho, \mathcal{H}\} = 0 , \quad (44)$$

ou seja, a função  $\rho = \rho(q, p)$  só deve depender das coordenadas generalizadas  $q$  e  $p$  por meio de uma função do hamiltoniano do sistema,  $\mathcal{H} = \mathcal{H}(q, p)$ . Logo adiante vamos ver que esse resultado fornece uma justificativa para o estabelecimento do postulado fundamental da mecânica estatística em equilíbrio.

Após todos esses preliminares, vamos voltar à hipótese ergódica. Para calcular uma média temporal de certa grandeza  $f$  no laboratório, normalmente tomamos a média de vários valores de  $f$  num tempo grande  $\tau$ . Assim, temos o valor médio

$$\langle f \rangle_{lab} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f(t) dt . \quad (45)$$

A hipótese ergódica consiste em supor que esse mesmo valor, no equilíbrio, pode ser obtido por meio de uma média no espaço de fase,

$$\langle f \rangle_{est} = \frac{\int f(q, p) \rho(q, p) dq dp}{\int \rho(q, p) dq dp} , \quad (46)$$

onde o ensemble é constituído por todos os estados microscópicos acessíveis ao sistema. A média temporal é substituída por uma média sobre o ensemble estatístico. Estamos supondo que os pontos do ensemble sejam cópias fiéis do sistema macroscópico e que, no decorrer do tempo, a trajetória do sistema físico no espaço de fase deve visitar todos os pontos do ensemble. Justifica-se, portanto, a substituição da média temporal por uma média instantânea no ensemble. Vamos usar implicitamente a hipótese ergódica, como um instrumento de trabalho, que se justifica por meio das suas consequências. No entanto, desde o início do século (a hipótese ergódica já foi proposta e utilizada por Boltzmann), há longas discussões sobre a validade da hipótese ergódica, cujo estudo acabou dando origem

a um ramo da matemática. A hipótese ergódica na sua forma mais forte somente pode ser verificada para sistemas extremamente simples (como um oscilador harmônico). No entanto, formas mais fracas da hipótese ergódica, que teriam validade em “quase” todos os pontos do espaço de fase (ou seja, exceto em regiões de medida nula), têm sido analisadas na literatura. O leitor interessado nessas questões deve-se referir a um excelente artigo de revisão, publicado por Joel Lebowitz e Oliver Penrose em *Physics Today* (fev. 1973, p. 23).

Agora estamos preparados para enunciar o *postulado fundamental da mecânica estatística em equilíbrio* (ou *postulado das probabilidades iguais a priori*), que será justificado *a posteriori*, por meio de suas consequências. *Em um sistema estatístico fechado, com energia fixa, todos os microestados acessíveis são igualmente prováveis.* Essa suposição de probabilidades iguais, *a priori*, de certa forma representa um reconhecimento da nossa ignorância sobre o estado microscópico do sistema. No caso do espaço de fase clássico, a densidade  $\rho$  deve ser constante na região acessível ao sistema e nula fora dela (em concordância com o teorema de Liouville). Nesse caso, podemos construir uma densidade *devidamente normalizada* por meio da definição

$$\rho = \begin{cases} 1/\Omega & \text{para } E \leq H(q, p) \leq E + \delta E, \\ 0; & \text{de outra forma.} \end{cases} \quad (47)$$

No caso de sistemas quânticos ou de modelos discretos, a probabilidade é dada simplesmente pelo inverso do número  $\Omega$  de microestados acessíveis ao sistema. Definida a distribuição de probabilidades associada ao ensemble estatístico, que nesse caso específico se denomina *ensemble microcanônico*, podemos aplicar os métodos usuais da teoria de probabilidades.

#### \*2.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A FORMULAÇÃO DA MECÂNICA ESTATÍSTICA DOS SISTEMAS QUÂNTICOS

Em mecânica quântica, um sistema é caracterizado pela função de onda  $\Psi$ , que pode ser expandida em termos de um conjunto completo  $\{\phi_n\}$  de autofunções ortonormalizadas de um determinado operador. O processo de medida de certa grandeza pode ser descrito pela chamada redução do pacote de onda. Assim, adotando o ponto de vista mais tradicional da mecânica quântica, a cada grandeza física  $o$  está associado um operador  $\hat{O}$  tal que

$$\hat{O} \psi_n = o_n \psi_n, \quad (48)$$

em que  $\{\psi_n\}$  é um conjunto completo e ortonormalizado de autofunções e  $o_n$  é o autovalor correspondente a  $\psi_n$ . A função de onda do sistema pode ser escrita na forma

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n , \quad (49)$$

O processo de medida da grandeza física  $o$ , efetuado pela interação com um objeto clássico, pode produzir um particular valor  $o_k$ , passando o sistema quântico a ficar no estado  $\psi_k$ . No entanto, *a priori*, podemos dizer apenas que há certa probabilidade, dada por  $|c_k|^2$ , de obter o valor  $o_k$ . Se dispusermos de um número muito grande de sistemas, todos idênticos, devidamente preparados no mesmo estado  $\Psi$  (por exemplo, por meio de uma seleção efetuada por medidas anteriores de outra grandeza física), obteremos uma distribuição de valores da grandeza física  $o$ , com o valor médio, ou valor esperado, dado por

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle \psi_m | \hat{O} | \psi_n \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n o_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_n |c_n|^2 o_n . \quad (50)$$

Até agora o processo descrito envolve apenas o caráter estatístico intrínseco da mecânica quântica. Não há qualquer referência a respeito da possível ignorância sobre o estado microscópico do sistema. O que aconteceria então se não soubéssemos exatamente a função de onda  $\Psi$ ? Isto é, se o sistema pudesse ser encontrado num conjunto grande de funções de onda  $\Psi$ , todas elas compatíveis com as condições macroscópicas. Nesse caso, deve ser efetuada uma média estatística extrínseca, devido à nossa ignorância sobre o sistema, muito semelhante ao que se faz em mecânica estatística clássica.

Vamos considerar novamente o valor esperado do operador  $\hat{O}$ , utilizando agora uma expansão de  $\Psi$  em termos das autofunções  $\phi_n$  do operador hamiltoniano,

$$\Psi = \sum_n a_n \phi_n , \quad (51)$$

onde conhecemos todos os coeficientes  $a_n$ . Então, temos o valor médio intrínseco da mecânica quântica,

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \langle \hat{O} \rangle = \sum_{m,n} a_m^* a_n \langle \phi_m | \hat{O} | \phi_n \rangle . \quad (52)$$

Se não conhecermos exatamente a função  $\Psi$ , devemos fazer uma média estatística sobre todos os seus valores, ou seja, sobre todos os valores dos coeficientes  $a_n$ . Vamos designar por  $\langle \dots \rangle_{est}$  essa segunda média. Assim, temos

$$\langle\langle \hat{O} \rangle\rangle_{est} = \sum_{m,n} \langle a_m^* a_n \rangle_{est} \langle \phi_m | \hat{O} | \phi_n \rangle = \sum_{m,n} \langle a_m^* a_n \rangle_{est} \hat{O}_{mn} . \quad (53)$$

A média estatística  $\langle a_m^* a_n \rangle_{est}$  pode ser muito difícil de calcular. Vamos simplesmente definir uma *matriz densidade*,

$$\rho_{nm} = \langle a_m^* a_n \rangle_{est} . \quad (54)$$

Então, temos

$$\langle\langle \hat{O} \rangle\rangle_{est} = \sum_{m,n} \rho_{nm} \hat{O}_{mn} = \sum_n \langle \rho \mathbf{O} \rangle_{nn} = \text{Tr } \rho \mathbf{O} = \text{Tr } \mathbf{O} \rho . \quad (55)$$

Quando  $\hat{O}$  for diagonal na representação  $\{\phi_n\}$ , isto é, quando  $\hat{O}_{mn} = o_m \delta_{m,n}$ , teremos

$$\langle\langle \hat{O} \rangle\rangle_{est} = \sum_n \rho_{nn} \hat{O}_n , \quad (56)$$

onde a soma é sobre os auto-estados quânticos definidos pelo conjunto  $\{\phi_n\}$ .

Essas últimas expressões devem ser comparadas com a média no espaço de fase clássico, utilizando uma densidade normalizada,

$$\langle f(q,p) \rangle = \int f(q,p) \rho(q,p) dq dp . \quad (57)$$

A matriz  $\rho$  desempenha, portanto, o mesmo papel da densidade clássica normalizada,  $\rho(q,p)$ . Nossa postulado fundamental, no caso quântico, significa que os elementos de matriz  $\rho_{nn}$  devem ser iguais a uma mesma constante para todos os auto-estados com a mesma energia  $E$  (ou com energia entre  $E$  e  $E + \delta E$ , se for mais conveniente).

## EXERCÍCIOS

1. Os núcleos dos átomos de certos sólidos cristalinos têm spin  $S=1$ . De acordo com a teoria quântica, cada núcleo pode ter três estados quânticos de spin

(com  $m = +1, 0$  ou  $-1$ ). Esse número quântico mede a projeção do spin nuclear ao longo do eixo cristalino do sólido. Como a distribuição de carga nuclear não é esfericamente simétrica, a energia do núcleo depende da orientação do seu spin em relação ao campo elétrico local. Assim, um núcleo nos estados  $m=\pm 1$  tem energia  $D > 0$  e um núcleo no estado  $m=0$  tem energia nula. O hamiltoniano de spin desse sistema de  $N$  núcleos localizados pode ser escrito na forma

$$\mathcal{H} = D \sum_{j=1}^N S_j^2 ,$$

onde a variável de spin  $S_j$  pode assumir os valores  $\pm 1$  ou  $0$ . Obtenha o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema com energia total  $U$ .

2. Calcule o número de estados microscópicos acessíveis a um sistema constituído por dois osciladores harmônicos quânticos, localizados mas independentes, com freqüências fundamentais  $\omega_0$  e  $2\omega_0$ , respectivamente, e energia total  $E$ .
3. Considere um sistema unidimensional clássico constituído por duas partículas não-interagentes de mesma massa  $m$ . O movimento dessas partículas está restrito a uma região do eixo  $x$  entre  $x = 0$  e  $x = L > 0$ . Sejam  $x_1$  e  $x_2$  as coordenadas de posição das partículas e  $p_1$  e  $p_2$  os momentos canonicamente conjugados. A energia total desse sistema está entre  $E$  e  $E + \delta E$ . Desenhe a projeção do espaço de fase no plano definido pelas coordenadas de posição. Indique a região desse plano que é acessível ao sistema. Repita agora seus desenhos no plano definido pelas coordenadas de momento.
4. A posição de um oscilador harmônico unidimensional é dada pela equação

$$x = A \cos(\omega t + \varphi) ,$$

onde  $A$ ,  $\omega$  e  $\varphi$  são constantes positivas. Calcule  $p(x) dx$ , isto é, a probabilidade de encontrar o oscilador com posição entre  $x$  e  $x + dx$ . Note que basta calcular  $dT/T$ , onde  $T$  é o período de oscilação e  $dT$  é o intervalo de tempo, dentro de um período, em que a amplitude permanece entre  $x$  e  $x + dx$ . Desenhe um gráfico de  $p(x)$  contra  $x$ .

Raciocine agora em termos do espaço de fase clássico e de um ensemble de osciladores harmônicos unidimensionais com energia  $E$ . A região acessível do espaço de fase é uma elipse. Mostre que a densidade de probabilidade  $p(x)$

também pode ser obtida por meio da razão entre o comprimento do segmento de elipse definido pelo intervalo  $dx$  e o perímetro total da elipse. Este é um dos poucos exemplos em que podemos verificar a validade da hipótese ergódica e do postulado das probabilidades iguais *a priori*.

5. Considere um sistema clássico de  $N$  osciladores harmônicos unidimensionais, localizados e muito fracamente interagentes, cujo hamiltoniano pode ser escrito na forma

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \left( \frac{1}{2m} p_j^2 + \frac{1}{2} kx_j^2 \right) ,$$

onde  $m$  é a massa e  $k$  é uma constante elástica. Obtenha uma expressão para o volume do espaço de fase acessível ao sistema quando  $E \leq \mathcal{H} \leq E + \delta E$ , com  $\delta E \ll E$ . Este modelo clássico para as vibrações elásticas de um sólido produz um calor específico constante com a temperatura (lei de Dulong e Petit). O sólido de Einstein, que é a versão quântica desse modelo, é capaz de produzir um calor específico que diminui com a temperatura, em concordância qualitativa com os dados experimentais.

6. Desprezando toda a complexidade do espaço de fase clássico, considere um sistema de  $N$  partículas distinguíveis, muito fracamente interagentes, que podem ser encontradas em dois estados, com energia nula ou com energia  $\varepsilon > 0$ , respectivamente. Dada a energia total  $U$  desse sistema, obtenha uma expressão para o número de estados microscópicos correspondentes.
7. Em um modelo muito simplificado para um gás de partículas, o volume do sistema é dividido em  $V$  células de volume unitário. Encontre o número de maneiras de distribuir  $N$  partículas distinguíveis (com  $0 \leq N \leq V$ ) entre  $V$  células de modo que cada célula possa estar vazia ou ocupada por uma única partícula. Como seria sua resposta se as partículas fossem indistinguíveis?
8. Os átomos de um sólido cristalino podem ocupar uma posição de equilíbrio, com energia nula, ou uma posição deslocada, com energia  $\varepsilon > 0$ . A cada posição de equilíbrio corresponde uma única posição deslocada. Dados o número  $N$  de átomos e a energia total  $U$ , calcule o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema.

## ROTEIRO PARA UMA REVISÃO DA TERMODINÂMICA

A termodinâmica sistematiza as leis empíricas sobre o comportamento térmico da matéria macroscópica. Ao contrário da mecânica estatística, ela prescinde de qualquer hipótese sobre a constituição microscópica dos corpos materiais. A termodinâmica de equilíbrio, que será objeto de estudo deste capítulo, fornece uma descrição completa das propriedades térmicas de um sistema cujos parâmetros macroscópicos não estejam variando com o tempo.

Nessa revisão vamos considerar como conhecidas certas noções como energia interna, volume, ou número de moles, que são parâmetros macroscópicos extensivos, proporcionais ao tamanho do sistema. Também deve constituir uma noção conhecida a “lei da conservação da energia”, com todas as suas consequências: o calor é uma forma de energia que pode ser transformada em trabalho mecânico.

### 3.1 POSTULADOS DA TERMODINÂMICA DE EQUILÍBRIO

Antes de introduzir os postulados da termodinâmica de equilíbrio, vamos definir um *sistema simples*. Os sistemas simples são macroscopicamente homogêneos, isotrópicos, descarregados, quimicamente inertes e suficientemente grandes. Por economia de linguagem, vamos considerar neste capítulo um *fluído puro*, isto é, um sistema simples com um único componente e na ausência de campos externos (elétricos, magnéticos ou gravitacionais). O estado termodinâmico desse fluido puro vai ser caracterizado por um número muito reduzido

de variáveis macroscópicas (que podem ser facilmente aumentadas para descrever sistemas mais complicados).

*Primeiro postulado:* “o estado macroscópico de um fluido puro é completamente caracterizado pela energia interna  $U$ , pelo volume  $V$  e pela quantidade de matéria (que pode ser dada pelo número de moles  $n$ )”. Para facilitar a conexão com a mecânica estatística, em vez de utilizar o número de moles, vamos exprimir a quantidade de matéria pelo número de partículas  $N$ . No caso mais geral de um fluido com  $r$  componentes, teríamos de dar o conjunto  $\{N_j; j = 1, \dots, r\}$ , correspondente ao número de partículas de cada componente.

Um *sistema composto* é constituído por um conjunto de sistemas simples separados por *paredes* ou vínculos. As paredes são divisórias ideais que podem ser restritivas a certas variáveis: paredes adiabáticas são restritivas à troca de energia na forma de calor (caso contrário são diatérmicas), paredes fixas são restritivas às alterações de volume, paredes impermeáveis impedem a passagem de partículas de um ou de mais componentes do fluido.

O problema fundamental da termodinâmica, que será respondido pelos dois postulados seguintes, consiste na determinação do estado final de equilíbrio atingido após a remoção de vínculos internos de um sistema composto. Por exemplo, qual seria o estado final de equilíbrio quando uma parede adiabática se transforma em diatérmica (ou quando uma parede fixa é liberada para se movimentar)?

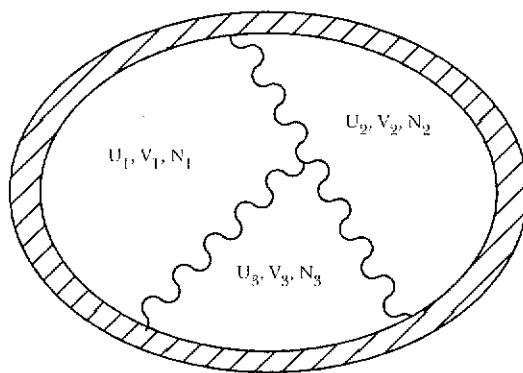


Figura 3.1 Sistema composto constituído por três fluidos simples separados por paredes adiabáticas, fixas e impermeáveis.

*Segundo postulado:* “há uma função de todos os parâmetros extensivos de um sistema composto, denominada entropia,  $S = S(U_1, V_1, N_1, U_2, V_2, N_2, \dots)$ , que é definida

para todos os estados de equilíbrio. Na remoção de um vínculo interno, os parâmetros extensivos assumem valores que maximizam a entropia". A entropia, como função dos parâmetros extensivos, constitui uma *equação fundamental* de um dado sistema, contendo todo o conhecimento termodinâmico sobre esse sistema.

*Terceiro postulado:* "a entropia de um sistema composto é aditiva sobre cada um dos seus componentes. A entropia é uma função contínua, diferenciável e monotonicamente crescente da energia".

No caso de um sistema composto constituído, por exemplo, por dois fluidos puros, devemos ter

$$S(U_1, V_1, N_1, U_2, V_2, N_2) = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2). \quad (1)$$

Além disso, dado  $S = S(U, V, N)$ , o terceiro postulado garante-nos que  $(\partial S / \partial U) > 0$  (na realidade, vamos ver que essa desigualdade implica a positividade da temperatura). Portanto, podemos inverter a forma funcional de  $S$  e escrever  $U = U(S, V, N)$ , que também é uma equação fundamental, em pé de igualdade com a entropia, encerrando toda a informação termodinâmica sobre o sistema considerado.

A aditividade da entropia significa que  $S = S(U, V, N)$  é uma função homogênea de primeiro grau das suas variáveis, isto é, que

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N), \quad (2)$$

para qualquer valor de  $\lambda$  (para  $\lambda = 2$ , dobrando a energia, o volume e o número de partículas, a entropia também deve dobrar). Em particular, fazendo  $\lambda = 1/N$ , temos

$$\frac{1}{N} S(U, V, N) = S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) = s(u, v), \quad (3)$$

onde definimos as *densidades*  $u = U/N$ ,  $v = V/N$  e  $s = S/N$ .

*Quarto postulado:* "a entropia se anula num estado em que  $(\partial U / \partial S)_{V,N} = 0$ ". Mais tarde vamos ver que este é o enunciado da lei de Nernst, ou terceira lei da termodinâmica, que estabelece que a entropia é nula no zero absoluto (resultado que pode ser violado pela mecânica estatística clássica!).

### 3.2 PARÂMETROS INTENSIVOS DA TERMODINÂMICA

Na *representação da energia*, a equação fundamental de um fluido puro é dada pela relação  $U = U(S, V, N)$ . Temos, então, a forma diferencial

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN , \quad (4)$$

que descreve um processo termodinâmico ou quase-estático (isto é, uma sucessão infinitesimal de estados termodinâmicos de equilíbrio). Comparando com a expressão usual da lei da conservação da energia,

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta Q + \Delta W_{\text{mecânico}} + \Delta W_{\text{químico}} \\ &= T\Delta S - p\Delta V + \mu\Delta N , \end{aligned} \quad (5)$$

temos as seguintes definições dos *parâmetros intensivos* ou *campos da termodinâmica*:

$$\begin{aligned} \text{temperatura: } \quad T &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} ; \\ \text{pressão: } \quad p &= - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} ; \\ \text{potencial químico: } \quad \mu &= \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} . \end{aligned} \quad (6)$$

As funções  $T = T(S, V, N)$ ,  $p = p(S, V, N)$  e  $\mu = \mu(S, V, N)$  fornecem as *equações de estado* na representação da energia. O conhecimento de uma única equação de estado não é suficiente para construir uma equação fundamental. No entanto, duas equações de estado já seriam suficientes, pois é fácil demonstrar que  $T = T(S, V, N)$ ,  $p = p(S, V, N)$  e  $\mu = \mu(S, V, N)$  são funções homogêneas de grau zero das suas variáveis, isto é,  $T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = T(S, V, N)$ , e assim por diante. Note que estamos utilizando uma notação deliberadamente complicada para as derivadas parciais, fazendo questão de manter os índices a fim de indicar as variáveis que devem permanecer fixas no processo de diferenciação. Esse procedimento é muito útil em termodinâmica, diante da possibilidade muito freqüente de trabalhar com diferentes representações, caracterizadas por diferentes conjuntos de variáveis independentes)

Na representação da entropia, temos

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,S} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} dN = \sum_{k=1}^3 F_k dX_k , \quad (7)$$

onde  $X_1 = U$ ,  $X_2 = V$  e  $X_3 = N$ . Portanto, utilizando a equação (5), temos as seguintes equações de estado na representação da entropia:

$$F_1 = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} , \quad (8)$$

$$F_2 = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{p}{T} \quad (9)$$

e

$$F_3 = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T} . \quad (10)$$

Como  $U(S, V, N) = Nu(s, v)$ , também podemos escrever uma forma diferencial em termos das densidades

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv = Tds - pdv , \quad (11)$$

pois

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = T , \quad (12)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = -p .$$

Identicamente, temos

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv . \quad (13)$$

Como exemplo, vamos considerar um gás monoatômico clássico, definido pelas equações de estado  $pV = Nk_B T$  (lei de Boyle) e  $U = (3/2) Nk_B T$  (expressando o fato de que num gás ideal a energia por partícula deve ser função apenas da temperatura, ou seja, o calor específico deve ser constante), onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Essas equações de estado podem ser facilmente colocadas na forma entrópica:

$$\frac{p}{T} = \frac{Nk_B}{V}; \quad \text{ou seja,} \quad \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_u = \frac{k_B}{v}, \quad (14)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{3Nk_B}{2U}; \quad \text{ou seja,} \quad \left( \frac{\partial s}{\partial u} \right)_v = \frac{3k_B}{2u}, \quad (15)$$

Integrando cada uma das equações (14) e (15), temos

$$s(u, v) = k_B \ln v + f(u) \quad (16)$$

e

$$s(u, v) = \frac{3}{2} k_B \ln u + g(v), \quad (17)$$

onde  $f(u)$  e  $g(v)$  são funções arbitrárias de  $u$  e  $v$ , respectivamente. Comparando essas duas expressões, temos, finalmente,

$$s(u, v) = \frac{3}{2} k_B \ln u + k_B \ln v + k_B c, \quad (18)$$

onde  $c$  é uma constante. Então,

$$S(U, V, N) = Ns\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}\right) = \frac{3}{2} Nk_B \ln \frac{U}{N} + Nk_B \ln \frac{V}{N} + Nk_B c, \quad (19)$$

onde a entropia clássica é dada a menos de uma constante.

### 3.3 EQUILÍBRIO ENTRE DOIS SISTEMAS TERMODINÂMICOS

Como exemplo de *equilíbrio térmico*, vamos considerar um sistema composto constituído por dois fluidos puros. O sistema global está fechado. Inicialmente,

os fluidos estão separados por uma parede adiabática, fixa e impermeável. Em um determinado instante é alterado um vínculo interno: a parede se torna diatérmica, mas permanece fixa e impermeável (ver figura 3.2). Passado algum tempo, atinge-se novo estado termodinâmico de equilíbrio. Esse novo estado de equilíbrio será dado pela maximização da entropia, que pode ser escrita na forma

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2), \quad (20)$$

onde  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $N_1$  e  $N_2$  são parâmetros fixos, e

$$U_1 + U_2 = U_0 = \text{constante}, \quad (21)$$

onde  $U_0$  é a energia total do sistema (que também está fixa). Então, temos

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0. \quad (22)$$

Portanto, no equilíbrio,  $T_1 = T_2$ , correspondendo à expectativa comum de equalização das temperaturas dos dois subsistemas.

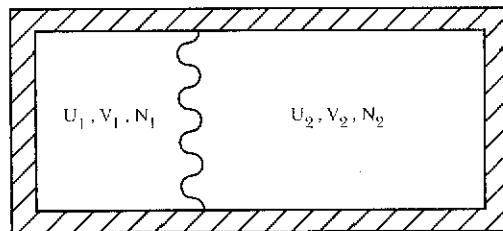


Figura 3.2 Sistema composto constituído por dois fluidos simples separados por uma parede adiabática, fixa e impermeável.

Agora, temos de considerar a derivada segunda,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} = \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} - \frac{\partial}{\partial U_1} \left( \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) = \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2}. \quad (23)$$

Utilizando a equação de estado para o inverso da temperatura, temos

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} = \frac{\partial}{\partial U_1} \left( \frac{1}{T_1} \right) + \frac{\partial}{\partial U_2} \left( \frac{1}{T_2} \right) = -\frac{1}{T_1^2} \frac{\partial T_1}{\partial U_1} - \frac{1}{T_2^2} \frac{\partial T_2}{\partial U_2}. \quad (24)$$

Para que essa derivada segunda seja negativa, é preciso que

$$\left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} > 0 \quad (25)$$

para o fluido puro. Invertendo a derivada da função implícita, temos

$$\left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \right]^{-1} = \frac{1}{Nc_V}, \quad (26)$$

onde

$$c_V = \frac{T}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (27)$$

é o calor específico a volume constante. Portanto, o postulado de maximização da entropia está intimamente ligado a uma propriedade fundamental de *estabilidade térmica* da matéria. Num sistema termicamente estável, o calor específico (que é proporcional à razão entre a quantidade de calor injetado no sistema e a consequente variação da temperatura) não pode ser negativo. Observando novamente a equação (23), podemos reescrever a condição de estabilidade na forma

$$\left( \frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} < 0, \quad (28)$$

ou seja, a entropia deve ser uma função *côncava* da energia. Nesse ponto, é interessante fazer algumas considerações sobre funções *convexas* (ou côncavas). Uma função diferenciável  $f(x)$  é convexa quando sua derivada segunda for positiva para qualquer valor de  $x$ ; caso a derivada segunda seja negativa, a função é côncava. Por exemplo, a função  $f(x) = \exp(x)$  é convexa e a função  $f(x) = \ln x$  é côncava. Na realidade, poderíamos ter usado uma definição mais geral, possibilitando que a função  $f(x)$  fosse não-diferenciável em certos pontos (como vamos ver que ocorre nas transições de fases). Mais adiante vamos ver que para assegurar a esta-

bilidade térmica e mecânica de um sistema é necessário que a densidade de entropia,  $s = s(u, v)$ , seja côncava em relação às variáveis independentes  $u$  e  $v$ . Por outro lado, a densidade de energia,  $u = u(s, v)$ , deve ser convexa em relação às variáveis independentes  $s$  e  $v$ .

Vamos agora dar um exemplo de equilíbrio térmico e mecânico. Considerando a mesma situação anterior, mas com uma parede que pode-se tornar diatérmica e móvel a partir de um determinado instante, podemos escrever a entropia na forma da equação (20),

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2), \quad (29)$$

onde agora  $N_1$  e  $N_2$  são parâmetros fixos, mas

$$U_1 + U_2 = U_0 = \text{constante} \quad (30)$$

e

$$V_1 + V_2 = V_0 = \text{constante}, \quad (31)$$

onde  $V_0$  é o volume total (fixo) do sistema composto. Na nova situação de equilíbrio, devemos ter

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \quad (32)$$

e

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0. \quad (33)$$

A partir dessas equações, temos as expectativas usuais no equilíbrio,

$$T_1 = T_2 \quad \text{e} \quad p_1 = p_2, \quad (34)$$

ou seja, as temperaturas e as pressões se equalizam. Para continuar esta análise, precisamos considerar as segundas derivadas da entropia em relação à energia e ao volume. Como o número de moles é sempre constante, basta analisar o sinal da forma quadrática

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} (du)^2 + \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} du dv + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} (dv)^2 . \quad (35)$$

Essa forma quadrática é negativa definida quando a densidade de entropia,  $s = s(u, v)$ , for uma função côncava das variáveis independentes  $u$  e  $v$ . Vamos deixar como exercício a verificação de que as condições de estabilidade térmica e mecânica estão relacionadas à positividade dos calores específicos e da compressibilidade isotérmica (notando que a derivada  $(\partial p / \partial v)_T$  tem de ser negativa em qualquer sistema físico!).

### 3.4 RELAÇÕES DE EULER E DE GIBBS-DUHEM

Já vimos que a propriedade de aditividade pode ser expressa na forma

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N) . \quad (36)$$

Derivando os dois lados em relação a  $\lambda$ , temos

$$\begin{aligned} & \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial (\lambda S)} S + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial (\lambda V)} V + \\ & + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial (\lambda N)} N = U(S, V, N) . \end{aligned} \quad (37)$$

Fazendo  $\lambda = 1$ , obtemos a *relação de Euler* da termodinâmica,

$$TS - pV + \mu N = U . \quad (38)$$

Tomando a forma diferencial dessa relação, podemos escrever

$$TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu = dU , \quad (39)$$

ou seja,

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 , \quad (40)$$

que também pode ser colocada na forma

$$d\mu = vdp - sdT , \quad (41)$$

que é conhecida como *relação de Gibbs-Duhem*. Essa forma diferencial mostra que o potencial químico como função da temperatura e da pressão é uma equação fundamental do fluido puro. Por outro lado, as densidades  $v$  e  $s$  como funções da temperatura e da pressão não passam de equações de estado.

### 3.5 DERIVADAS TERMODINÂMICAS DE INTERESSE FÍSICO

Há determinadas derivadas termodinâmicas de fácil acesso experimental e, portanto, de grande interesse físico. Muitas vezes, é conveniente exprimir as grandezas termodinâmicas que estão sendo estudadas em termos dessas derivadas mais importantes (que, em geral, são tabeladas em compêndios sobre dados termodinâmicos).

No caso de um fluido puro, as seguintes derivadas apresentam maior interesse:

- (a) coeficiente de expansão térmica,

$$\alpha = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left( \frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_{p,N} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} , \quad (42)$$

que mede a dilatação relativa de um sistema a pressão constante.

- (b) compressibilidade isotérmica,

$$K_T = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} -\frac{1}{V} \left( \frac{\Delta V}{\Delta p} \right)_{T,N} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} , \quad (43)$$

que mede a variação relativa do volume com a pressão a temperatura fixa.

Às vezes, é interessante medir a compressibilidade adiabática,  $\kappa_S$ , que é definida com a entropia fixa (em vez de temperatura constante).

- (c) calor específico a pressão constante,

$$c_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{N} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{p,N} = \frac{T}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} , \quad (44)$$

que corresponde a uma experiência em que se mede a razão entre o calor injetado num sistema fechado, a pressão constante, e a consequente variação de temperatura.

(d) calor específico a volume constante,

$$c_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{N} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{V,N} = \frac{T}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (45)$$

Para assegurar a estabilidade térmica, devemos ter  $c_p, c_V \geq 0$ . A estabilidade mecânica será garantida por  $\kappa_T, \kappa_S \geq 0$  (notar o sinal na definição da compressibilidade!). O coeficiente  $\alpha$ , por outro lado, não precisa ter um sinal bem definido (é conhecida a contração de volume com o aumento da temperatura da água, por exemplo, nas vizinhanças de  $4^\circ C$ ). Podemos verificar que  $c_p \geq c_V$  por meio de uma relação famosa para fluidos,

$$c_p = c_V + \frac{TV\alpha^2}{NK_T}, \quad (46)$$

que será demonstrada mais adiante.

É interessante observar que  $\alpha, \kappa_T$  e  $c_p$  são funções das variáveis  $T$  e  $p$ . No caso de fluidos, não deve haver dúvidas de que essas variáveis são bem mais práticas e convenientes do que  $S, V$  e  $N$ . Isso sugere a utilidade de construir representações alternativas da termodinâmica, objetivo que será conseguido logo a seguir, mediante o emprego do formalismo das transformadas de Legendre.

### 3.6 POTENCIAIS TERMODINÂMICOS

Em vez de trabalhar na representação da energia, em que  $S, V$  e  $N$  são as variáveis independentes, ou na representação da entropia, em que  $U, V$  e  $N$  são independentes, pode ser muito mais conveniente trabalhar com variáveis independentes de acesso experimental mais fácil, como a temperatura  $T$  ou a pressão  $p$  (note que a temperatura  $T$ , por exemplo, é uma derivada parcial de  $U$  com relação a  $S$ ). Para resolver esse tipo de problema, vamos considerar uma função  $y = y(x)$ , com derivada  $p = dy/dx$ . Teríamos de encontrar uma outra função, da forma  $\psi = \psi(p)$ , que fosse equivalente a  $y = y(x)$ . Isso é conseguido por meio de uma transformação de Legendre.

Uma função  $y = y(x)$  pode ser construída mediante uma tabela dos pares de valores  $(y, x)$ . Consideremos agora uma tabela de pares  $(y, p)$ . Cada par desse tipo corresponde a uma família de retas paralelas no plano  $x - y$ , sem qualquer possibilidade de definir a função  $y = y(x)$ . Na realidade, a relação  $y = y(p)$ , que pode ser escrita na forma  $y = y(dy/dx)$ , não passa de uma equação diferencial,

cuja solução pode ser encontrada a menos de uma constante. No entanto, podemos construir uma tabela diferente, envolvendo o valor da tangente ( $p$ ) e da intersecção da reta tangente à curva  $y = y(x)$  com o eixo  $y$  (que será chamada  $\psi$ ). Veja, por exemplo, a figura 3.3. Dessa forma, estamos construindo no plano  $x - y$  uma família de tangentes à curva  $y = y(x)$ . No caso de uma função com uma convexidade bem definida, como é o caso das equações fundamentais da termodinâmica, podemos construir o “envelope convexo” da curva  $y = y(x)$  e determiná-la completamente. Observando a figura 3.3, a transformada de Legendre da função  $y = y(x)$  é dada pela função  $\psi = \psi(p)$ , tal que

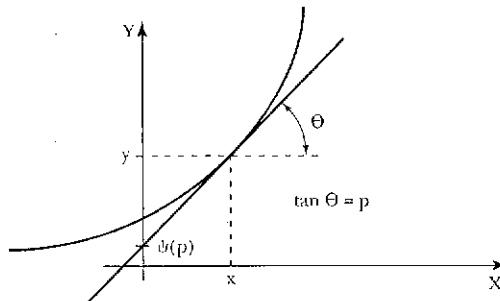


Figura 3.3 Transformada de Legendre da função  $y = y(x)$ . No gráfico estão indicados o valor da tangente no ponto  $(x, y)$  e a intersecção  $\psi(p)$  da reta tangente com o eixo  $y$ .

$$\psi = \psi(p) = y(x) - px, \quad (47)$$

onde a variável  $x$  deve ser eliminada por meio da equação

$$p = \frac{dy}{dx}. \quad (48)$$

Poderíamos também ter utilizado uma definição mais abrangente (que continuaria válida, mesmo quando a derivada  $p$  não fosse definida em alguns pontos),

$$\psi(p) = \inf_x \{y(x) - px\}, \quad (49)$$

onde inf significa o menor valor em relação a  $x$ .

Exemplo: transformada de Legendre de uma função quadrática.

Vamos calcular a transformada de Legendre da função  $y = y(x) = ax^2 + bx + c$ . Utilizando a equação (47), a transformada de Legendre pode ser escrita como

$$\psi(p) = ax^2 + bx + c - px ,$$

onde

$$p = \frac{dy}{dx} = 2ax + b .$$

Portanto,

$$x = \frac{p - b}{2a}$$

e

$$\psi(p) = -\frac{1}{4a}p^2 + \frac{b}{2a}p - \frac{b^2}{4a} + c .$$

Note que se a função  $y(x)$  for convexa, então a função  $\psi(p)$  será côncava ou vice-versa (isto é, a transformação de Legendre é uma operação que inverte a convexidade de uma função).

**Exemplo:** formulação hamiltoniana da mecânica clássica.

Na formulação lagrangiana da mecânica clássica, a função de Lagrange, dada por  $\mathcal{L} = \mathcal{L}(q, \dot{q}, t)$ , em termos das variáveis  $q$ ,  $\dot{q}$  e  $t$ , é uma equação fundamental. O momento generalizado é definido pela relação

$$p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} .$$

Na formulação hamiltoniana, que contém exatamente a mesma informação física, a função de Hamilton é dada pela transformada de Legendre

$$-\mathcal{H}(q, p, t) = \mathcal{L}(q, \dot{q}, t) - p\dot{q} .$$

No caso de um oscilador harmônico unidimensional, temos

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}kx^2 .$$

Então,

$$-\mathcal{H} = \mathcal{L} - \dot{x} p_x ,$$

onde

$$p_x = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} = m \dot{x} .$$

Portanto,

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} kx^2 .$$

Vamos agora construir as diversas transformadas de Legendre da energia,  $U = U(S, V, N)$ . Lembrando que

$$\begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} ; \\ p &= - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \quad \text{e} \\ \mu &= \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} , \end{aligned} \tag{50}$$

temos os seguintes *potenciais termodinâmicos*:

- (i) *energia livre de Helmholtz*,

$$U[T] = F(T, V, N) = U - TS , \tag{51}$$

onde a variável  $S$  foi substituída pela temperatura  $T$ ;

- (ii) *entalpia*,

$$U[p] = H(S, p, N) = U + pV , \tag{52}$$

onde o volume  $V$  foi substituído pela pressão  $p$ ;

- (iii)

$$U[\mu] = f_1(S, V, \mu) = U - \mu N , \tag{53}$$

onde  $N$  foi substituída pelo potencial químico  $\mu$ , e que não tem uma denominação especial;

- (iv) *energia livre de Gibbs*,

$$U[T, p] = G(T, p, N) = U - TS + pV , \quad (54)$$

onde foi realizada uma dupla transformada de Legendre, em relação às variáveis  $S$  e  $V$ ;

- (v) *grande potencial termodinâmico*,

$$U[T, \mu] = \Phi(T, V, \mu) = U - TS - \mu N , \quad (55)$$

onde a transformada foi realizada em relação às variáveis  $S$  e  $N$ , e

- (vi)  $U[p, \mu] = f_2(S, p, \mu) = U + pV - \mu N , \quad (56)$

que também não é conhecida por nenhuma denominação especial.

Como  $U = U(S, V, N)$  é uma função homogênea de primeiro grau das suas variáveis, tomando a transformada de Legendre em relação às três variáveis independentes, obtemos uma função identicamente nula,

$$U[T, p, \mu] = U - TS + pV - \mu N = 0 , \quad (57)$$

que torna a fornecer a relação de Euler da termodinâmica. Então, também podemos escrever

$$G(T, p, N) = N\mu = N\mu(T, p) , \quad (58)$$

ou seja, o potencial químico como função da temperatura e da pressão é a energia livre de Gibbs por partícula, com o *status* de uma equação fundamental, como já havíamos visto por meio da dedução da equação de Gibbs-Duhem. Além disso, ainda temos

$$\Phi(T, V, \mu) = -Vp = -Vp(T, \mu) , \quad (59)$$

ou seja, a pressão, como função da temperatura e do potencial químico, é uma equação fundamental para o fluido puro, correspondente à razão entre o grande potencial termodinâmico e o volume.

Poderíamos construir uma série análoga de potenciais termodinâmicos a partir das transformações de Legendre da função entropia,  $S = S(U, V, N)$ , em relação às suas variáveis. Esses potenciais, que são chamados de funções de Massicu, têm, no entanto, menor interesse físico.

### 3.7 RELAÇÕES DE MAXWELL

Na representação de Helmholtz, a energia livre é dada por  $F = U - TS$ . Portanto, temos a forma diferencial

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN , \quad (60)$$

ou seja,

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

$$-p = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}$$

e

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} . \quad (61)$$

Então,  $S = S(T, V, N)$ ,  $p = p(T, V, N)$  e  $\mu = \mu(T, V, N)$  são equações de estado na representação de Helmholtz (observe que a entropia só é uma equação fundamental para um fluido puro quando expressa em termos da energia, do volume e do número de partículas). A partir da equação (61), tomando as derivadas cruzadas, obtemos três relações de Maxwell,

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} , \quad (62)$$

$$-\left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (63)$$

e

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}. \quad (64)$$

Em cada representação da termodinâmica, podemos obter um conjunto de relações de Maxwell. Há um esquema mnemônico (os quadrados de Born) para se lembrar de todas elas. No entanto, talvez seja mais fácil deduzi-las em caso de necessidade. Como poderá ser notado por meio de alguns exercícios, as relações de Maxwell são muito úteis para relacionar o comportamento de grandezas físicas, à primeira vista, profundamente distintas.

Na representação de Gibbs, usando a energia livre  $G = U - TS + \mu V$ , temos

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN. \quad (65)$$

Portanto,

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N},$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N}$$

e

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}, \quad (66)$$

de onde vêm as relações de Maxwell,

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}, \quad (67)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,N} \quad (68)$$

e

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,N}. \quad (69)$$

Exemplo: gás ideal monoatômico clássico.

Segundo a equação (19), na representação da entropia a equação fundamental do gás ideal monoatômico clássico é dada pela expressão

$$S = \frac{3}{2} N k_B \ln \frac{U}{N} + N k_B \frac{V}{N} + N k_B c ,$$

onde  $c$  é uma constante. Então, na representação da energia, temos

$$U = N \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} \exp \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{S}{N k_B} - c \right) \right] .$$

A energia livre de Helmholtz será dada por

$$F = U - TS = N \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} \exp \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{S}{N k_B} - c \right) \right] - TS ,$$

com a entropia  $S$  eliminada por meio da equação

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{2}{3 k_B} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} \exp \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{S}{N k_B} - c \right) \right] .$$

Assim, temos

$$F = -k_B T N \ln \frac{N}{V} - \frac{3}{2} k_B T N \ln \frac{3 k_B T}{2} + N k_B T \left( \frac{3}{2} - c \right) .$$

Na representação de Helmholtz, podemos escrever as seguintes equações de estado:

$$(i) \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B N \ln \frac{N}{V} + \frac{3}{2} k_B N \ln \frac{3 k_B T}{2} + N k_B c ,$$

que é uma conhecida expressão para a entropia clássica, onde a constante  $c$  será determinada mediante o limite clássico da entropia de um gás ideal monoatômico quântico;

$$(ii) \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{k_B T N}{V} ,$$

que é a famosa lei de Boyle para um gás perfeito;

$$(iii) \quad \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \ln \frac{V}{N} - \frac{3}{2} k_B T \ln \frac{3k_B T}{2} + k_B T \left( \frac{5}{2} - c \right),$$

indicando que o potencial químico cresce monotonicamente com a densidade  $\rho = N/V$ .

\*Exemplo: concavidade da energia livre de Gibbs.

Já nos referimos ao fato de que a densidade de entropia,  $s = s(u, v)$ , é uma função côncava das suas variáveis. Por outro lado, a densidade de energia,  $u = u(s, v)$ , deve ser uma função convexa das variáveis  $s$  e  $v$ . A energia livre de Gibbs por partícula,  $g = g(T, p) = G/N$ , pode ser obtida por meio de uma dupla transformada de Legendre da densidade de energia,  $g = u - Ts + pv$ . Portanto, a densidade de energia livre de Gibbs deve ser uma função côncava em relação à temperatura e à pressão. De fato, podemos mostrar que a forma quadrática

$$d^2g = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right) (dT)^2 + \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} \right) dT dp + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right) (dp)^2,$$

é sempre negativa. Como  $dg = -sdT + vd\bar{p}$ , temos

$$s = - \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p \quad \text{e} \quad v = \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T.$$

Portanto, podemos verificar que

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} = - \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{T} c_p < 0,$$

onde utilizamos a definição do calor específico a pressão constante, e

$$\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} = \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -v\kappa_T < 0,$$

onde utilizamos a definição da compressibilidade isotérmica. Também temos

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = v\alpha,$$

onde utilizamos a definição do coeficiente de dilatação. Para mostrar que a forma quadrática  $d^2g$  é sempre negativa, completando a prova da concavidade da densidade de energia livre de Gibbs, não basta obter o sinal das derivadas segundas de  $g$  em relação a  $T$  e a  $p$ . Ainda temos que mostrar que

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} - \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} \right)^2 \geq 0 ,$$

onde

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} - \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} \right)^2 = \frac{1}{T} c_p v \kappa_T - v^2 \alpha^2 = \frac{v \kappa_T}{T} \left[ c_p - \frac{T v \alpha^2}{\kappa_T} \right] .$$

Para estabelecer o significado do termo entre colchetes (ver equação 46), vamos calcular uma expressão para o calor específico a volume constante. Assim, temos

$$\frac{1}{T} c_V = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial(s, v)}{\partial(T, v)} = \frac{\partial(s, v)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, v)} ,$$

ou seja,

$$\frac{1}{T} c_V = \left[ \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T ,$$

onde recorremos fartamente às propriedades dos jacobianos discutidas no apêndice A.5. Utilizando uma das relações de Maxwell na representação de Gibbs, ainda podemos escrever:

$$\left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -v\alpha .$$

Portanto, temos

$$\frac{1}{T} c_V = \left[ -\frac{1}{T} v c_p K_T + v^2 \alpha^2 \right] \frac{-1}{v \kappa_T} ,$$

ou seja,

$$c_V = c_p - \frac{Tv\alpha^2}{K_T} ,$$

que é uma fórmula que já havia sido escrita anteriormente (ver equação 46). Assim, temos

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} - \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} \right)^2 = \frac{v}{T} K_T C_V \geq 0 ,$$

completando a prova da concavidade da energia livre de Gibbs. Além disso, como  $(Tv\alpha^2)/K_T \geq 0$ , onde a igualdade pode valer em alguns casos extremos, ainda podemos mostrar que  $c_p \geq c_V$ .

### 3.8 PRINCÍPIOS VARIACIONAIS DA TERMODINÂMICA

O segundo postulado da termodinâmica estabelece um princípio variacional que dá origem a vários desdobramentos. De acordo com esse postulado, após a remoção de um vínculo interno, os parâmetros extensivos assumem um valor no equilíbrio que maximiza a entropia de um sistema composto fechado. Isso significa que, com a energia total fixa, a entropia deve ser maximizada. Como a entropia a que nos referimos é uma função monotonicamente crescente da energia (estamos considerando temperaturas positivas!), podemos mostrar que, para a entropia total fixa, a energia é que deve ser mínima. Esta é uma formulação alternativa, na representação da energia, do segundo postulado da termodinâmica. Há um famoso problema de geometria plana que também pode ser expresso por meio de um duplo princípio variacional: dado um perímetro, o círculo é a figura geométrica plana de área máxima; dada uma área, o círculo é a figura geométrica plana de perímetro mínimo.

Podemos utilizar o segundo postulado para estabelecer princípios variacionais de grande utilidade nas diversas representações da termodinâmica. Por exemplo, vamos mostrar que para um sistema em contato com um reservatório térmico (isto é, a temperatura fixa) a remoção de um vínculo interno conduz a um estado de equilíbrio em que a energia livre de Helmholtz deve ser mínima. Na figura 3.4 indicamos um determinado sistema, com energia  $U$  e entropia  $S$ , e um reservatório térmico, com energia  $U_R$  e entropia  $S_R$  (e temperatura fixa  $T$ ). O sistema composto está fechado, mas pode haver troca de energia, na forma de calor, entre o sistema em consideração e o reservatório térmico. Portanto, no equilíbrio devemos ter

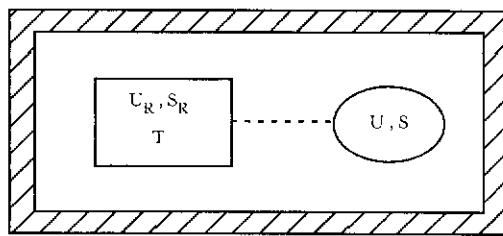


Figura 3.4 Sistema com energia  $U$  e entropia  $S$  em contato com um reservatório térmico (com energia  $U_R$ , entropia  $S_R$  e temperatura  $T$ ). O sistema composto está isolado.

$$U + U_R = U_0 , \quad (70)$$

$$d(S + S_R) = 0 \quad (71)$$

e

$$d^2(S + S_R) < 0 , \quad (72)$$

onde  $U_0$  é uma constante e todos os outros parâmetros macroscópicos (volume, número de partículas) que caracterizam o estado do reservatório e do sistema considerado estão fixos. O reservatório térmico é descrito pelas equações

$$\begin{aligned} dU_R &= TdS_R , \\ d^2U_R &= 0 \quad \text{e} \quad d^2S_R = 0 , \end{aligned} \quad (73)$$

pois, por definição, a temperatura  $T$  é uma constante. A partir da equação (70), temos  $dU = -dU_R$  e  $d^2U = -d^2U_R$ . Então, lançando mão das equações (73) e (71), temos

$$dU = -dU_R = -TdS_R = TdS \quad (74)$$

e

$$d^2U = -d^2U_R = 0 . \quad (75)$$

Utilizando essas últimas equações, podemos escrever

$$d(U - TS) = dU - TdS = 0 \quad (76)$$

e

$$d^2(U - TS) = d^2U - Td^2S = -Td^2S . \quad (77)$$

Mas, como  $d^2S_R = 0$ , a equação (72) nos garante que

$$d^2(U - TS) = -Td^2S > 0 . \quad (78)$$

Portanto, a energia livre de Helmholtz do sistema,  $F = U - TS$ , deve ser mínima.

No caso de um sistema em contato com um reservatório térmico (temperatura fixa) e de trabalho mecânico (pressão fixa), podemos mostrar que a energia livre de Gibbs deve ser minimizada. Em uma situação a pressão fixa, como em diversas reações químicas de interesse, a entalpia é que deve ser minimizada. Para temperatura e potencial químico fixos, o grande potencial termodinâmico deve ser minimizado.

Cabem agora alguns comentários sobre sistemas mais complicados. Com maior ou menor grau de facilidade, todos os princípios termodinâmicos que vêm sendo discutidos neste capítulo podem ser generalizados para sistemas mais complexos do que um fluido puro mediante a introdução de variáveis extensivas adicionais associadas aos seus respectivos campos. Basta incluir essas variáveis extensivas adicionais na definição da função entropia de equilíbrio (ou na correspondente função energia). A partir daí, continuarão sendo produzidas outras equações fundamentais por meio dos mecanismos usuais das transformações de Legendre. Por exemplo, no caso de um fluido simples com vários componentes, a forma diferencial na representação da energia pode ser escrita como

$$dU = TdS - pdV + \sum_j \mu_j dN_j , \quad (79)$$

onde  $\mu_j$  é o potencial químico do  $j$ -ésimo componente. Para descrever um sólido na presença de tensões anisotrópicas, os elementos do tensor deformação desempenham o papel das variáveis extensivas adicionais. Na presença de campos elétricos ou magnéticos, podemos introduzir a polarização (elétrica ou magnética) como variável extensiva adicional. Nesse caso, há manciras diferentes, porém perfeitamente equivalentes, de estabelecer as equações termodinâmicas do sistema, dependendo da forma de tratamento da energia associada ao campo (vamos voltar a essa questão no contexto dos modelos estatísticos).

## EXERCÍCIOS

1. O potencial químico de um fluido simples com um único componente é dado pela expressão

$$\mu = \phi_0(T) + k_B T \ln \frac{p}{p_0(T)},$$

onde  $T$  é a temperatuta,  $p$  é a pressão,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e as funções  $\phi_o(T)$  e  $p_o(T)$  são bem-comportadas. Mostre que o sistema obedece a lei de Boyle,  $pV = Nk_B T$ . Obtenha uma expressão para o calor específico a pressão constante. Quais as expressões da compressibilidade isotérmica, do calor específico a volume constante e do coeficiente de dilatação? Obtenha uma forma para a energia livre de Helmholtz por partícula,  $f = f(T, v)$ .

2. Para um fluido puro, mostre que

$$\left( \frac{\partial c_V}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$$

Utilize esse resultado para mostrar que o calor específico de um gás ideal é independente do volume. Mostre também que

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_{T,N} = - \left( \frac{\partial \kappa_T}{\partial T} \right)_{p,N}$$

3. Considere um fluido puro caracterizado pelo grande potencial termodinâmico

$$\Phi = Vf_0(T) \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right),$$

onde  $f_0(T)$  é uma função bem-comportada. Escreva as equações de estado nessa representação da termodinâmica. Obtenha uma expressão para a energia interna em função de  $T$ ,  $V$  e  $N$ . Obtenha uma expressão para a energia livre de Helmholtz desse sistema. Calcule as derivadas termodinâmicas  $\kappa_T$  e  $\alpha$  em função da temperatura e da pressão.

4. Obtenha uma expressão para a energia livre de Helmholtz por partícula,  $f = f(T, v)$ , para um sistema puro que obedece as equações de estado

$$u = \frac{3}{2} p v \quad \text{e} \quad p = A v T^4 ,$$

onde  $A$  é uma constante.

5. Obtenha uma expressão para a energia livre de Gibbs por partícula,  $g = g(T, p)$ , para um sistema puro caracterizado pela equação

$$\left( \frac{S}{N} - s_0 \right)^4 = A \frac{V U^2}{N^3} ,$$

onde  $s_0$  e  $A$  são constantes.

6. Considere uma tira elástica de comprimento  $L$  submetida a uma tensão  $f$ . Num processo quase-estático, podemos escrever

$$dU = T dS + f dL + \mu dN .$$

Suponha agora que a tensão seja aumentada rapidamente, de  $f$  para  $f + \Delta f$ , mantendo a temperatura  $T$  constante. Calcule uma expressão para a variação da entropia logo após o restabelecimento do equilíbrio. Qual a variação da entropia por mol para uma tira elástica que obedece a equação de estado  $L/N = cf/T$ , onde  $c$  é uma constante?

7. Considere um material magnético que obedece a lei de Curie,  $m = CH/T$ , onde  $C$  é uma constante positiva,  $H$  é o campo magnético aplicado (corrigido por possíveis efeitos de superfície),  $m$  é a magnetização por partícula e  $T$ , a temperatura. Num processo quase-estático, podemos escrever

$$du = T ds + H dm ,$$

onde  $u = u(s, m)$  desempenha o papel de uma energia interna. Mostre que num processo infinitesimal adiabático temos a relação

$$\Delta T = \frac{CH}{c_H T} \Delta H ,$$

onde  $c_H$  é o calor específico a campo magnético constante.

8. Mostre que a entalpia de um fluido simples é uma função convexa em relação à entropia e côncava em relação à pressão.
9. Mostre que a entropia por mol,  $s = s(u, v)$ , é uma função côncava das suas variáveis. Note que isso pode ser estabelecido por meio do cálculo do sinal da forma quadrática

$$d^2s = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} (du)^2 + \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} du dv + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} (dv)^2 .$$

## ENSEMBLE MICROCANÔNICO

O postulado fundamental da mecânica estatística estabelece que *todos os estados microscópicos acessíveis a um sistema fechado em equilíbrio são igualmente prováveis*. O número de estados microscópicos de um fluido termodinâmico, com energia  $E$ , volume  $V$  e número de partículas  $N$ , na presença de um conjunto  $\{X_i\}$  de vínculos internos, é dado pela função  $\Omega = \Omega(E, V, N; \{X_i\})$ . Por exemplo, no capítulo anterior já trabalhamos com uma situação desse tipo, considerando um sistema constituído por dois fluidos simples separados pelos vínculos representados por uma parede adiabática, fixa e impermeável (ver figura 4.1). A probabilidade  $P(\{X_i\})$  de encontrar o sistema sujeito ao conjunto de vínculos  $\{X_i\}$  deve ser proporcional a  $\Omega(E, V, N; \{X_i\})$ , ou seja,

$$P(\{X_i\}) \propto \Omega(E, V, N; \{X_i\}). \quad (1)$$

Nessa linha de raciocínio, podemos utilizar a distribuição de probabilidades  $P(\{X_i\})$  para tratar estatisticamente um processo termodinâmico, provocado pela remoção de um determinado conjunto de vínculos internos (dando origem à interpretação estatística da termodinâmica). Neste capítulo vamos dar alguns exemplos da utilização de técnicas estatísticas, mostrando que num processo de remoção de vínculos internos os valores mais prováveis dos novos parâmetros devem ser identificados com grandezas termodinâmicas no equilíbrio. Certamente existem flutuações em torno dos valores mais prováveis. No entanto, a não ser em certos casos excepcionais, os desvios relativos tornam-se extremamente pequenos no *limite ter-*

modinâmico de um sistema físico suficientemente grande. Também vamos apresentar uma série de argumentos para justificar a definição da entropia como o logaritmo do número de estados microscópicos acessíveis ao sistema (segundo postulado da mecânica estatística em equilíbrio). Nas duas últimas seções, o formalismo do *ensemble microcanônico* será utilizado para calcular as propriedades termodinâmicas de alguns modelos estatísticos, incluindo o gás ideal clássico.

#### 4.1 INTERAÇÃO TÉRMICA ENTRE DOIS SISTEMAS MACROSCÓPICOS

Vamos utilizar a linguagem estatística para repetir o tipo de análise que já foi realizada no capítulo 3, no contexto da termodinâmica clássica, sobre o processo de equilíbrio entre dois fluidos simples em contato térmico. Inicialmente, os fluidos (1) e (2) estão dentro de um recipiente fechado, devidamente separados por uma parede adiabática, fixa e impermeável (ver figura 4.1).

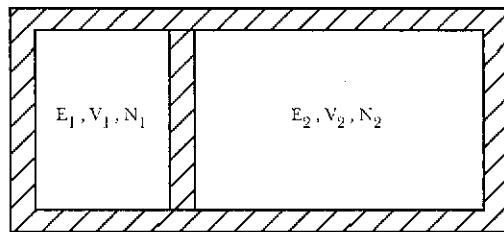


Figura 4.1 Dois fluidos simples separados por uma parede adiabática, fixa e impermeável.

O número de estados microscópicos acessíveis ao sistema (1) é dado por  $\Omega_1(E_1, V_1, N_1)$  e ao sistema (2), por  $\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$ . Portanto, o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema composto, constituído pelos dois sistemas simples totalmente independentes, é dado pelo produto

$$\Omega = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \Omega_2(E_2, V_2, N_2). \quad (2)$$

Vamos supor que, num determinado instante, a parede divisória interna se torna diatérmica. A energia total permanece constante, mas as energias de cada sistema,  $E_1$  e  $E_2$ , podem flutuar à vontade, contanto que  $E_1 + E_2 = E_o$ , onde  $E_o$  é a energia total constante. Note que os outros parâmetros macroscópicos dos dois subsistemas ( $V_1, V_2, N_1, N_2$ ) permanecem constantes. Note também que continuamos utilizando o conceito de parede ideal, cuja energia interna pode ser

desprezada. Eliminando os parâmetros constantes para simplificar a notação, o número de estados microscópicos do sistema composto, numa situação em que o sistema (1) tenha energia  $E_1$  e o sistema (2) tenha energia  $E_2 = E_o - E_1$ , pode ser escrito na forma

$$\Omega(E_1; E_0) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1). \quad (3)$$

Portanto, utilizando o postulado fundamental da mecânica estatística, a probabilidade de encontrar o sistema composto num estado microscópico em que a energia do subsistema (1) seja dada por  $E_1$  (com a energia do subsistema (2) dada por  $E_2 = E_o - E_1$ ) pode ser escrita como

$$P(E_1) = c \Omega(E_1; E_0) = c \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1), \quad (4)$$

onde o inverso da constante  $c$  é o número total de estados microscópicos acessíveis ao sistema composto global,

$$\frac{1}{c} = \Omega_C = \sum_{E_1=0}^{E_0} \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1). \quad (5)$$

Nessa argumentação heurística, vamos sempre nos referir à situação mais simples de um modelo com energias discretizadas, embora não seja difícil reelaborar os argumentos para sistemas com parâmetros contínuos.

Em geral,  $\Omega(E)$  deve crescer com o aumento da energia  $E$  (pois devem aparecer mais estados microscópicos disponíveis à medida que a energia aumenta). Portanto,  $\Omega_1(E_1)$  cresce enquanto  $\Omega_2(E_o - E_1)$  decresce com a energia  $E_1$ , indicando que a função  $P(E_1)$  deve apresentar um máximo. Por conveniência, vamos tomar o logaritmo da probabilidade e escrever

$$f(E_1) = \ln P(E_1) = \ln c + \ln \Omega_1(E_1) + \ln \Omega_2(E_0 - E_1). \quad (6)$$

Na situação de probabilidade máxima, temos

$$\frac{\partial \ln P(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} = 0, \quad (7)$$

onde  $E_2 = E_o - E_1$ . Introduzindo agora a definição de entropia,

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E), \quad (8)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann, recuperamos a condição termodinâmica de equilíbrio térmico,  $T_1 = T_2$ . Portanto, com a definição (8), a maximização da probabilidade corresponde diretamente à maximização da entropia termodinâmica!

Exemplo: contato térmico entre dois gases ideais clássicos.

No capítulo 2 obtivemos uma expressão para o volume do espaço de fase acessível a um gás ideal monoatômico clássico (ver exemplo (3) da seção 2.2). Para  $N$  muito grande, podemos utilizar a expressão do capítulo 2 para escrever

$$\Omega(E) = CE^{\frac{3N}{2}},$$

onde a constante  $C$  incorpora a dependência nos parâmetros fixos  $N$  e  $V$ . Portanto, temos

$$\ln P(E_1) = \text{constante} + \frac{3}{2} N_1 \ln E_1 + \frac{3}{2} N_2 \ln E_2,$$

onde  $E_2 = E_0 - E_1$ . Calculando a primeira derivada em relação a  $E_1$ ,

$$\frac{\partial \ln P(E_1)}{\partial E_1} = \frac{3}{2} \frac{N_1}{E_1} - \frac{3}{2} \frac{N_2}{E_2},$$

obtemos a condição de extremo,

$$\frac{\tilde{E}_1}{N_1} = \frac{\tilde{E}_2}{N_2}$$

Utilizando a definição de entropia, dada pela equação (8), e identificando os valores mais prováveis da energia com a própria energia interna termodinâmica, ou seja, fazendo  $U = \tilde{E}$ , obtemos

$$\frac{1}{k_B T_1} = \frac{3N_1}{2U_1} = \frac{1}{k_B T_2} = \frac{3N_2}{2U_2},$$

de onde decorrem a equalização das temperaturas,  $T_1 = T_2 = T$ , e a equação de estado de um gás ideal monoatômico,

$$U = \frac{3}{2} N k_B T .$$

Vamos agora considerar a derivada segunda,

$$\frac{\partial^2 \ln P(E_1)}{\partial E_1^2} = -\frac{3N_1}{2E_1^2} - \frac{3N_2}{2E_2^2} .$$

No ponto extremo, fazendo

$$E_1 = U_1 = \frac{3}{2} N_1 k_B T$$

c

$$E_2 = U_2 = \frac{3}{2} N_2 k_B T ,$$

temos

$$\left( \frac{\partial^2 \ln P(E_1)}{\partial E_1^2} \right)_{\max} = -\frac{2}{3} \frac{N_1 + N_2}{k_B^2 T^2 N_1 N_2} < 0 ,$$

garantindo a condição de máximo da probabilidade. Nas vizinhanças desse máximo, podemos escrever a expansão de Taylor

$$\ln P(E_1) = \text{constante} - \frac{1}{3} \frac{N_1 + N_2}{k_B^2 T^2 N_1 N_2} \left( E_1 - \frac{3}{2} N_1 k_B T \right)^2 + \dots .$$

Portanto, temos a aproximação gaussiana (ver capítulo 1),

$$p_G(E_1) = A \exp \left[ -\frac{1}{3} \frac{N_1 + N_2}{k_B^2 T^2 N_1 N_2} \left( E_1 - \frac{3}{2} N_1 k_B T \right)^2 \right] ,$$

onde  $A$  é uma constante de normalização. Utilizando essa distribuição gaussiana, podemos calcular o valor médio,

$$\langle E_1 \rangle_G = \frac{3}{2} N_1 k_B T ,$$

e o desvio quadrático em relação à média,

$$\left\langle (\Delta E_1)^2 \right\rangle_G = \frac{3}{2} \frac{k_B^2 T^2 N_1 N_2}{N_1 + N_2}.$$

Temos, então, o desvio relativo

$$\frac{\sqrt{\left\langle (\Delta E_1)^2 \right\rangle_G}}{\langle E_1 \rangle_G} = \left[ \frac{2}{3} \frac{N_2}{N_1(N_1 + N_2)} \right]^{1/2} \rightarrow 0,$$

que se torna muito pequeno para um sistema suficientemente grande (com  $N_1, N_2 \rightarrow \infty$ ). Portanto, nesse limite termodinâmico, as flutuações em torno do valor médio, que coincide com o valor mais provável, são extremamente pequenas, justificando a identificação entre a média probabilística da energia e a própria energia interna termodinâmica.

## 4.2 INTERAÇÃO TÉRMICA E MECÂNICA ENTRE DOIS SISTEMAS

Vamos considerar de novo o sistema representado na figura 4.1. Inicialmente, a parede interna impede qualquer contato entre os dois fluidos simples (é adiabática, fixa e impermeável). A partir de um determinado instante ela se torna diatérmica e móvel. Portanto, a partir desse instante, embora  $N_1$  e  $N_2$  permaneçam fixos, a energia e o volume de cada sistema podem flutuar, mantendo os vínculos globais

$$E_1 + E_2 = E_0 \quad \text{e} \quad V_1 + V_2 = V_0, \quad (9)$$

onde  $E_0$  e  $V_0$  são constantes. No equilíbrio, o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema composto, quando o sistema simples (1) tem energia  $E_1$  e volume  $V_1$ , será dado por

$$\Omega(E_1, V_1; E_0, V_0) = \Omega_1(E_1, V_1) \Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1), \quad (10)$$

onde estamos omitindo a dependência com os parâmetros fixos  $N_1$  e  $N_2$ . A probabilidade de encontrar o sistema composto num estado em que o sistema (1) seja caracterizado pelos parâmetros macroscópicos  $E_1$ ,  $V_1$  e  $N_1$  será dada por

$$P(E_1, V_1) = c \Omega_1(E_1, V_1) \Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1), \quad (11)$$

onde o prefator constante é obtido por meio da expressão

$$\frac{1}{c} = \sum_{E_1=0}^{E_0} \sum_{V_1=0}^{V_0} \Omega_1(E_1, V_1) \Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1). \quad (12)$$

Maximizando o logaritmo da probabilidade  $P(E_1, V_1)$ , temos

$$\frac{\partial \ln P(E_1, V_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1, V_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2, V_2)}{\partial E_2} = 0 \quad (13)$$

e

$$\frac{\partial \ln P(E_1, V_1)}{\partial V_1} = \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1, V_1)}{\partial V_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2, V_2)}{\partial V_2} = 0. \quad (14)$$

Com a definição de entropia, estabelecida pela equação (8), obtemos as condições usuais de equilíbrio da termodinâmica,

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad \text{e} \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}, \quad (15)$$

ou seja,  $T_1 = T_2$  e  $p_1 = p_2$ . Dessa forma, podemos construir novamente toda a termodinâmica de equilíbrio: a maximização das probabilidades é idêntica à maximização da entropia. No limite de um sistema muito grande, esperamos que as flutuações em torno do equilíbrio sejam muito pequenas, permitindo a identificação dos valores médios (ou mais prováveis) com as grandezas macroscópicas da termodinâmica.

Para enfatizar o papel desempenhado pelo *limite termodinâmico*, vamos verificar as condições em que a entropia estatística de um sistema composto é igual à soma das entropias estatísticas dos seus componentes mais simples. A fim de não sobre-carregar a notação com uma somatória dupla, é mais interessante voltar ao exemplo da seção anterior, em que dois subsistemas estão em contato térmico, separados por uma parede divisória fixa e impermeável. Utilizando a definição (8), a entropia do sistema composto deve ser escrita como

$$S_C = k_B \ln \Omega_C = k_B \ln \left\{ \sum_{E_1=0}^{E_0} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_0 - E_1) \right\}. \quad (16)$$

Vamos agora considerar a somatória na energia. Certamente, essa soma de números positivos deve ser maior do que seu termo máximo. Por outro lado, deve ser menor do que o termo máximo multiplicado pelo número total de termos. Trabalhando com uma energia discretizada, o número total de termos é da ordem de  $E_0/\delta E$ , onde  $\delta E$  é um valor pequeno mas fixo. Então, podemos trivialmente escrever a desigualdade

$$\begin{aligned} \Omega_1(U_1) \Omega_2(E_0 - U_1) &\leq \sum_{E_1=0}^{E_0} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_0 - E_1) \leq \\ &\leq \frac{E_0}{\delta E} \Omega_1(U_1) \Omega_2(E_0 - U_1). \end{aligned} \quad (17)$$

Como todos os termos são positivos, também vale a mesma desigualdade para os logaritmos,

$$\begin{aligned} \ln \Omega_1(U_1) + \ln \Omega_2(E_0 - U_1) &\leq \ln \left\{ \sum_{E_1=0}^{E_0} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_0 - E_1) \right\} \leq \\ &\leq \ln \Omega_1(U_1) + \ln \Omega_2(E_0 - U_1) + \ln E_0 - \ln \delta E. \end{aligned} \quad (18)$$

Portanto, temos

$$\begin{aligned} S_1(U_1) + S_2(U_2) &\leq S_C \leq S_1(U_1) + S_2(U_2) + \\ &+ k_B \ln E_0 - k_B \ln \delta E. \end{aligned} \quad (19)$$

No limite termodinâmico, devemos tomar  $N_1, N_2 \rightarrow \infty$ ,  $U_1, U_2 \rightarrow \infty$ , mas fixando o valor das razões  $N_1/N, N_2/N, U_1/N, U_2/N$  (esse limite pode ser visualizado como uma coleção de sistemas idênticos, colocados lado a lado, de tal forma que os parâmetros extensivos se adicionem, mas as densidades permaneçam fixas). Então, as entropias  $S_1, S_2$  e  $S_C$  devem ser da ordem de  $N$ , enquanto  $\ln E_0$  é da ordem de  $\ln N$  e  $\ln \delta E$  é independente de  $N$ . Conseqüentemente, é nesse limite termodinâmico que vamos ter a estrita observância da aditividade da entropia,

$$S_C \rightarrow S_1(U_1) + S_2(U_2). \quad (20)$$

Na década de 60 houve um esforço considerável para colocar esses argumentos heurísticos em bases matemáticas rigorosas. Mais adiante vamos voltar a essa questão, no contexto do ensemble canônico. Atualmente, é possível provar a existência da função entropia, no limite termodinâmico, com as propriedades corretas de convexidade, para todos os sistemas de partículas clássicas ou quânticas envolvendo interações de natureza física.

### 4.3 CONEXÃO ENTRE O ENSEMBLE MICROCANÔNICO E A TERMODINÂMICA

O primeiro postulado da mecânica estatística de equilíbrio estabelece que todos os estados microscópicos de um sistema fechado, com energia fixa, são igualmente prováveis, definindo o ensemble microcanônico. *O segundo postulado é a definição de entropia, dada pelo logaritmo do número de microestados acessíveis ao sistema, possibilitando a conexão entre o ensemble microcanônico e a termodinâmica.* No caso de um fluido puro, em que o estado termodinâmico é caracterizado pela energia  $E$ , pelo volume  $V$  e pela quantidade de matéria representada pelo número de partículas  $N$ , a entropia é definida por

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N), \quad (21)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\Omega(E, V, N)$  é o número de microestados (ou o volume do espaço de fase, no caso de um modelo clássico) acessíveis ao sistema. No entanto, essa conexão deve ser feita no limite termodinâmico, ou seja, para  $E, V, N \rightarrow \infty$ , com densidades fixas,  $E/N = u$ ,  $V/N = v$ , onde  $u$  e  $v$  são constantes. Apenas nesse limite é que se eliminam os efeitos das condições de contorno e que a entropia de um modelo matemático, obtida por meio da definição (21), deve ser uma função homogênea de primeiro grau das suas variáveis extensivas, de acordo com as exigências da termodinâmica clássica. Do ponto de vista físico, não deve haver dúvidas sobre a importância do limite termodinâmico: as derivadas termodinâmicas de interesse experimental, como os calores específicos, os coeficientes de dilatação ou as compressibilidades, são sempre medidas e tabeladas por mol (ou por partícula), sem qualquer referência ao tamanho do sistema (desde que ele seja suficientemente grande!). As propriedades termodinâmicas sempre se referem ao material como um todo (ao que se chama em inglês de *bulk*), implicitamente utilizando a noção de limite termodinâmico. Do ponto de vista mate-

mático, já apresentamos algumas ilustrações para mostrar que o limite termodinâmico é essencial, a fim de permitir a conexão de valores médios ou mais prováveis com os valores macroscópicos das grandezas termodinâmicas. Mais adiante vamos ver que a equivalência entre os diversos ensembles da mecânica estatística somente se verifica nesse limite. Portanto, o segundo postulado, representado pela definição (21), deveria ser reformulado como

$$s(u, v) = \lim \frac{1}{N} S(E, V, N) = \lim \frac{1}{N} k_B \ln \Omega(E, V, N), \quad (22)$$

onde o limite é tomado para  $E, V, N \rightarrow \infty$ , com  $E/N = u$ ,  $V/N = v$ , onde  $u$  e  $v$  estão fixos. Vamos, agora, retomar os exemplos do capítulo 2.

### Exemplo (1): paramagneto ideal de spin 1/2

Retomando o exemplo (3) da seção 2.1, vamos considerar  $N$  partículas localizadas, de spin 1/2, na presença de um campo magnético. Como já vimos, o hamiltoniano do sistema é dado pela expressão

$$\mathcal{H} = -\mu_0 H \sum_{j=1}^N \sigma_j, \quad (23)$$

onde o conjunto de variáveis de spin,  $\{\sigma_j\}$ , com  $\sigma_j = \pm 1$ , para  $j = 1, \dots, N$ , caracteriza os estados microscópicos do sistema. No capítulo 2 realizamos um trabalho de contagem para mostrar que o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema, com energia fixa  $E$ , é dado por

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{\left[ \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\mu_0 H} \right) \right]! \left[ \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\mu_0 H} \right) \right]!}. \quad (24)$$

Portanto,

$$\ln \Omega(E, N) = \ln N! - \ln \left[ \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\mu_0 H} \right) \right]! - \ln \left[ \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\mu_0 H} \right) \right]!.$$

Como estamos interessados na entropia no limite termodinâmico (isto é, para  $E, N \rightarrow \infty$ , com  $E/N = u$  fixo), podemos utilizar a expansão de Stirling para escrever

$$\begin{aligned}\ln \Omega(E, N) = & N \ln N - \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\mu_0 H} \right) \ln \left[ \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\mu_0 H} \right) \right] - \\ & - \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\mu_0 H} \right) \ln \left[ \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\mu_0 H} \right) \right] + O(\ln N, \ln E).\end{aligned}$$

Então, temos

$$\begin{aligned}\lim_{E, N \rightarrow \infty; \frac{E}{N} = u} \frac{1}{N} \ln \Omega(E, N) = & \ln 2 - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) \ln \left( 1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) - \\ & - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) \ln \left( 1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right),\end{aligned}$$

onde a densidade de energia está sendo tratada como uma variável contínua. A entropia por partícula do paramagneto ideal será dada por

$$\begin{aligned}s(u) = & k_B \ln 2 - \frac{1}{2} k_B \left( 1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) \ln \left( 1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) - \\ & - \frac{1}{2} k_B \left( 1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) \ln \left( 1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right). \tag{25}\end{aligned}$$

A partir dessa equação fundamental podemos obter todas as propriedades termodinâmicas do paramagneto ideal de spin 1/2. Por exemplo, a temperatura é dada pela equação de estado

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u} = \frac{k_B}{2\mu_0 H} \ln \left( 1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) - \frac{k_B}{2\mu_0 H} \ln \left( 1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right). \tag{26}$$

Na figura 4.2 esboçamos um gráfico de  $s(u)$  contra a energia por partícula  $u$ . Note que a densidade de entropia é uma função côncava da energia e que a região física, correspondente a temperaturas positivas, se verifica apenas para  $u < 0$ . Para  $u = -\mu_0 H$ , todos os spins devem estar alinhados com o campo, há um único estado microscópico acessível ao sistema e a entropia deve ser nula. Quando  $u = 0$ , a entropia é máxima (nessa situação, metade dos spins estão orientados para cima e a outra metade, para baixo). Mais adiante vamos ver que por meio de um artifício

físico engenhoso é possível atingir a região de temperaturas negativas que, no entanto, deve corresponder a energias sempre maiores.

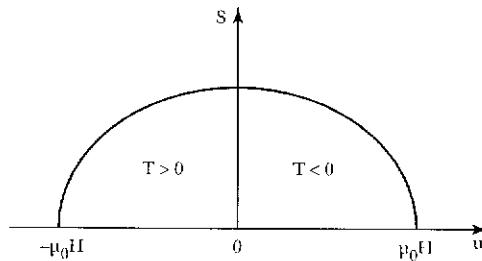


Figura 4.2 Gráfico da entropia contra a energia por partícula para o paramagneto ideal de spins localizados.

Invertendo a equação do estado na representação da entropia, obtemos uma expressão para a energia por partícula do paramagneto ideal como função da temperatura,

$$u = -\mu_0 H \tanh\left(\frac{\mu_0 H}{k_B T}\right). \quad (27)$$

Observando que a energia pode ser escrita na forma

$$E = -\mu_0 H N_1 + \mu_0 H N_2 ,$$

onde  $N_1$  e  $N_2$  são, respectivamente, o número de spins para cima e o número de spins para baixo, e definindo a magnetização por partícula,

$$m = \frac{M}{N} = \frac{\mu_0 N_1 - \mu_0 N_2}{N} ,$$

obtemos a relação

$$u = -H m ,$$

de onde vem a famosa equação de estado para a magnetização de um paramagneto ideal,

$$m = \mu_0 \tanh\left(\frac{\mu_0 H}{k_B T}\right). \quad (28)$$

Na figura 4.3 esboçamos um gráfico da magnetização adimensional por partícula contra o campo magnético em unidades de  $\mu_0 H / k_B T$ . Para  $\mu_0 H \gg k_B T$ , ou seja, para campos altos ou temperaturas baixas, o sistema fica saturado ( $m/\mu_0 \rightarrow \pm 1$ , dependendo do sinal do campo  $H$ ). De acordo com o comportamento característico dos cristais paramagnéticos, para  $\mu_0 H \ll k_B T$ , a magnetização varia linearmente com o campo.

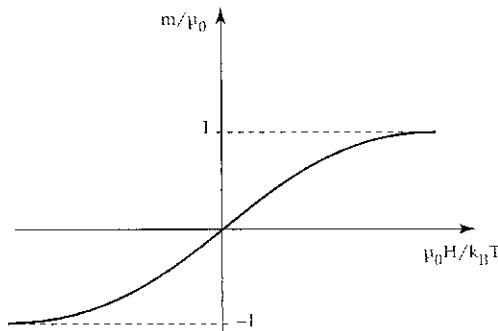


Figura 4.3 Magnetização (adimensional) por partícula contra o campo aplicado para o paramagneto ideal de spins localizados.

A partir da equação de estado para a magnetização,  $m = m(T, H)$ , podemos obter a suscetibilidade magnética (que é o análogo da compressibilidade isotérmica dos fluidos),

$$\chi(T, H) = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = \frac{\mu_0^2}{k_B T} \cosh^{-2} \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T} \right). \quad (29)$$

A campo nulo, temos

$$\chi_0(T) = \chi(T, H=0) = \frac{C}{T}, \quad (30)$$

onde  $C = \mu_0^2 / k_B > 0$ . Esta é a expressão da conhecida lei de Curie para o paramagnetismo, verificada experimentalmente para grande variedade de sais paramagnéticos (e servindo algumas vezes como um termômetro secundário a baixas temperaturas). Geralmente os dados experimentais são colocados num gráfico em que as coordenadas são o inverso da suscetibilidade a campo nulo e a temperatura absoluta. O coeficiente linear da reta experimental fornece informações sobre o valor do momento dos íons magnéticos do sistema. Vamos voltar a esse problema mais tarde, no contexto muito mais conveniente do ensemble canônico.

**Exemplo (2): sólido de Einstein.**

No exemplo (6) da seção 2.1 consideramos um sistema constituído por  $N$  osciladores harmônicos unidimensionais quânticos, localizados e não-interagentes, oscilando com a mesma freqüência fundamental  $\omega$ . Para simular as vibrações elásticas de um cristal tridimensional, bastaria localizar os osciladores nos sítios da rede cristalina, considerando oscilações independentes ao longo das três direções. Certamente, este ainda é um modelo muito simplificado, com uma única freqüência fundamental de oscilação, não levando em conta as interações entre os osciladores. Em um de seus trabalhos pioneiros, aplicando as idéias de quantização da energia que haviam sido recentemente utilizadas por Planck, Einstein mostrou que esse modelo muito simples de osciladores quantizados é capaz de prever a diminuição do calor específico dos sólidos com a temperatura. No capítulo 2, os estados microscópicos do modelo de  $N$  osciladores eram caracterizados pelo conjunto de números quânticos  $(n_1, \dots, n_N)$ , onde  $n_j = 0, 1, 2, \dots$  designa o número de quanta de energia do  $j$ -ésimo oscilador. Portanto, a energia total do sistema era escrita na forma

$$E_{n_1, \dots, n_N} = M\hbar\omega + \frac{1}{2}N\hbar\omega, \quad (31)$$

e o problema estatístico se resume na contagem do número de possibilidades de distribuir  $M$  quanta de energia entre  $N$  osciladores. No ensemble microcanônico, essa contagem, que só pode ser feita de maneira exata em casos muito simples, é sempre a parte mais difícil do problema. No capítulo 2, dada a energia total  $E$  e o número de osciladores  $N$ , já tínhamos obtido o número de auto-estados acessíveis,

$$\Omega(E, N) = \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right)!}{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right)!(N-1)!}. \quad (32)$$

Portanto, utilizando a expansão de Stirling, podemos escrever

$$\begin{aligned} \ln \Omega(E, N) &= \left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right) \ln \left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right) - \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right) \ln \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right) - \\ &\quad - (N-1) \ln(N-1) + O(\ln N, \ln E). \end{aligned}$$

No limite termodinâmico, temos a expressão da entropia por oscilador

$$\begin{aligned}
s(u) &= \lim_{E, N \rightarrow \infty; \frac{E}{N} = u} \frac{1}{N} k_B \ln \Omega(E, N) = \\
&= k_B \left( \frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) - k_B \left( \frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right), \tag{33}
\end{aligned}$$

a partir da qual podemos descrever o comportamento termodinâmico do sólido de Einstein.

A equação de estado para a temperatura é dada por

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u} = \frac{k_B}{\hbar\omega} \left[ \ln \left( \frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) - \ln \left( \frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \right].$$

Invertendo essa expressão, podemos obter uma equação de estado para a energia por oscilador em termos da temperatura,

$$u = \frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \tag{34}$$

No limite de baixas temperaturas (ou seja, para  $k_B T \ll \hbar\omega$ ), obtemos a energia quântica de ponto zero,  $u \rightarrow \hbar\omega/2$ . No limite de altas temperaturas ( $k_B T \gg \hbar\omega$ ), recuperamos o famoso resultado clássico,  $u \rightarrow k_B T$ . O calor específico desse modelo é dado por

$$c = \frac{\partial u}{\partial T} = k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2}, \tag{35}$$

com a forma esboçada na figura 4.4. No limite de altas temperaturas, para  $T \gg T_E = \hbar\omega/k_B$ , onde a temperatura de Einstein  $T_E$  é da ordem de 100K para os cristais mais comuns, recuperamos o resultado clássico,  $c \rightarrow k_B$ , conhecido como lei de Dulong e Petit. A baixas temperaturas, para  $T \ll T_E = \hbar\omega/k_B$ , o calor específico se anula exponencialmente com a temperatura,

$$c \rightarrow k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right).$$

Alguns anos depois do trabalho pioneiro de Einstein, foram feitas medidas bem mais precisas da variação do calor específico dos sólidos com a temperatura. Em vez de um decaimento exponencial, muitos sólidos apresentam um calor específico que varia assintoticamente com  $T^3$  para  $T \rightarrow 0$ . Esse comportamento foi posteriormente explicado por Debye, incluindo interações entre os osciladores quânticos do modelo de Einstein.

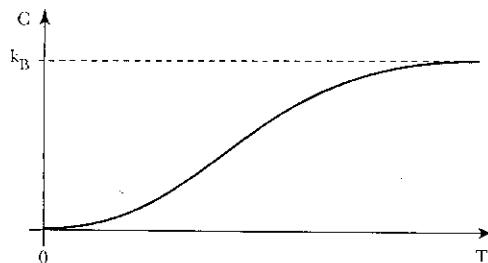


Figura 4.4 Calor específico contra a temperatura para o sólido de Einstein.

**Exemplo (3): sistema de partículas com dois níveis de energia.**

Antes de considerar o problema mais realista (e muito mais difícil) de um gás de partículas no espaço de fase clássico, vamos discutir um modelo drasticamente simplificado constituído por  $N$  partículas que podem ser encontradas em dois estados, com energias 0 ou  $\varepsilon > 0$ . A especificação do estado microscópico desse sistema requer o conhecimento da energia de cada partícula. Estamos, portanto, diante de um problema combinatório análogo ao do modelo de íons localizados de spin 1/2, que já foi tratado no primeiro exemplo dessa seção. Considerando uma situação com  $N_1$  partículas no estado de energia nula e  $N_2 = N - N_1$  partículas no estado com energia  $\varepsilon > 0$ , o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema é dado pelo fator combinatório

$$\Omega = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}.$$

Dada a energia total  $E = \varepsilon(N - N_1)$ , ficam definidos os valores de  $N_1$  e de  $N_2$ . Portanto,

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{\left(N - \frac{E}{\varepsilon}\right)!\left(\frac{E}{\varepsilon}\right)!}.$$

Para obter a entropia, vamos escrever a expansão de Stirling,

$$\begin{aligned}\ln \Omega(E, N) &= N \ln N - \left( N - \frac{E}{\varepsilon} \right) \ln \left( N - \frac{E}{\varepsilon} \right) - \\ &- \frac{E}{\varepsilon} \ln \left( \frac{E}{\varepsilon} \right) + O(\ln N, \ln E).\end{aligned}$$

No limite termodinâmico,  $N, E \rightarrow \infty$ , com  $E/N = u$  constante, temos

$$s(u) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} k_B \ln \Omega(E, N) = -k_B \left( 1 - \frac{u}{\varepsilon} \right) \ln \left( 1 - \frac{u}{\varepsilon} \right) - k_B \frac{u}{\varepsilon} \ln \left( \frac{u}{\varepsilon} \right). \quad (36)$$

Na figura 4.5 esboçamos um gráfico da densidade de entropia  $s$  contra a densidade de energia  $u$ . Note que a entropia é uma função côncava da energia. Para  $u = 0$ , a entropia deve ser nula, pois todas as partículas encontram-se no estado fundamental, com energia nula (e a tangente da curva vai a infinito, pois a temperatura é nula). A entropia é máxima para  $u = \varepsilon/2$ , que corresponde a uma situação de temperatura infinita, em que os dois níveis de energia das partículas são praticamente idênticos ( $k_B T \gg \varepsilon$ ), com metade das partículas em cada nível. Para  $u > \varepsilon/2$  teríamos uma região não-física, correspondente a temperaturas negativas.

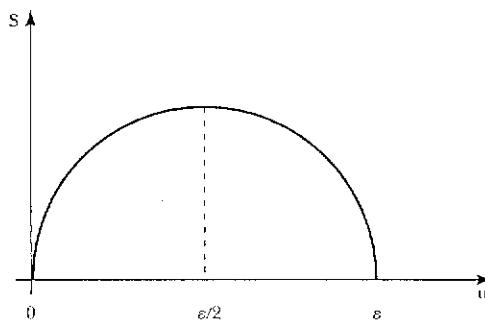


Figura 4.5 Gráfico da entropia contra a energia por partícula para o sistema de partículas com dois níveis de energia.

A equação de estado na representação da entropia é dada por

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u} = \frac{k_B}{\varepsilon} \left[ \ln \left( 1 - \frac{u}{\varepsilon} \right) - \ln \frac{u}{\varepsilon} \right],$$

de onde temos

$$\frac{\partial^2 s}{\partial u^2} = -\frac{k_B}{u(\varepsilon - u)},$$

indicando que a função entropia,  $s = s(u)$ , é côncava para  $0 \leq u \leq \varepsilon$ . A partir da equação de estado na representação da entropia, podemos obter uma expressão para a energia em função da temperatura,

$$u = \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}}, \quad (37)$$

onde estamos utilizando a notação  $\beta = 1/(k_B T)$ . Essa fórmula já se presta a uma interpretação probabilística muito simples, que vai ficar clara mais adiante, no contexto do ensemble canônico. Considerando uma partícula isolada, poderíamos atribuir as probabilidades

$$P_1 = \frac{1}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} \quad \text{e} \quad P_2 = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}}, \quad (38)$$

respectivamente, de que os níveis com energia nula ou energia  $\varepsilon > 0$  estejam ocupados. Estes são os famosos *fatores de Boltzmann*, que definem as probabilidades de ocupação dos estados de partícula única num sistema de partículas não-interagentes a uma determinada temperatura  $T$ . A média probabilística, representada pela equação (37), também pode ser obtida por meio da fórmula do valor médio,  $u = 0 \times P_1 + \varepsilon \times P_2$ . Na figura 4.6 apresentamos um esboço de  $u$  contra a temperatura  $T$  (como  $P_1 \geq P_2$ , verificando-se a igualdade apenas para  $T \rightarrow \infty$ , a energia varia entre o valor nulo do estado fundamental e o valor máximo  $\varepsilon/2$ , quando os dois níveis ficam igualmente populados). Por curiosidade, também estamos incluindo o ramo de temperaturas negativas: note que qualquer temperatura negativa corresponde a uma situação mais energética, com energias maiores do que as situações com temperaturas positivas. Pensando em termos dos fatores de Boltzmann,  $P_1$  e  $P_2$ , numa situação com temperaturas negativas, devemos ter  $P_1 < P_2$ , ou seja, devemos inverter a população dos dois níveis. Certamente isso poderia ser conseguido invertendo o sinal de  $\varepsilon$ . Por exemplo, no caso do modelo magnético com íons de spin  $1/2$ , o espaçamento entre os níveis de energia de cada partícula é dado por  $\varepsilon = 2\mu_o H$ , podendo ser invertido mediante uma simples mudança de sinal do campo magnético externo produzido por um eletroímã. Após a inversão do campo, a rede magnética ficaria com muita energia, em desequilíbrio com a rede cristalina e o meio ambiente. Foram efetivamente realizadas experiências dessa natureza em determinados cristais magnéticos com tempos

de relaxação spin-rede suficientemente longos; o leitor interessado poderá consultar o trabalho pioneiro de N. F. Ramsey, em *Phys. Rev.* **103**, 20 (1956).

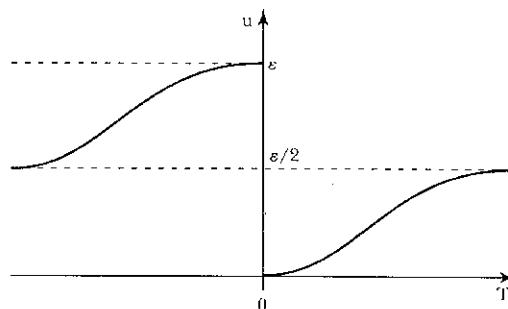


Figura 4.6 Gráfico da energia por partícula contra a temperatura para o sistema de partículas com dois níveis de energia. Note que a região de temperaturas negativas corresponde sempre a valores mais altos de energia.

A partir da equação (37), para a energia em função da temperatura, podemos obter uma expressão para o calor específico,

$$c = \frac{\partial u}{\partial T} = k_B (\beta \varepsilon)^2 \frac{e^{-\beta \varepsilon}}{\left(1 + e^{-\beta \varepsilon}\right)^2}. \quad (39)$$

É fácil observar que o calor específico tende a zero nos limites de baixas ou altas temperaturas, para  $\beta \varepsilon \rightarrow 0$  ou  $\beta \varepsilon \rightarrow \infty$ . Na figura 4.7 esboçamos um gráfico do calor específico contra a temperatura. Nesse gráfico, há um máximo arredondado para  $\beta \varepsilon \sim 1$ , ou seja, para uma temperatura da ordem de  $\varepsilon/k_B$ . Este é o conhecido efeito Schottky, marca registrada dos sistemas em que as partículas podem ocupar apenas alguns níveis discretos de energia.

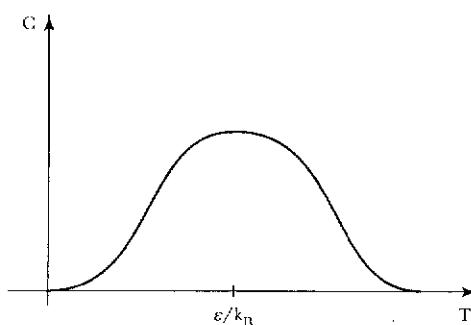


Figura 4.7 Calor específico contra a temperatura para o sistema de dois níveis.

**Exemplo (4): gás de Boltzmann.**

Caberiam agora algumas considerações sobre uma generalização do modelo de dois níveis. Com o objetivo de ressaltar o papel dos argumentos probabilísticos na definição da entropia, Boltzmann propôs um modelo em que as partículas de um gás poderiam ser encontradas num conjunto discreto de valores de energia,  $\{\varepsilon_j; j = 1, 2, 3, \dots\}$ . O modelo de dois níveis seria um caso particular, com  $\varepsilon_1 = 0$  e  $\varepsilon_2 = \varepsilon > 0$ . O estado microscópico do gás de Boltzmann é especificado fornecendo a energia de cada uma das partículas. Vamos, então, definir o conjunto de “números de ocupação”,  $\{N_j\}$ , em que  $N_1$  designa o número de partículas com energia  $\varepsilon_1$ ,  $N_2$  designa o número de partículas com energia  $\varepsilon_2$ , e assim por diante. Portanto, dados o conjunto de números de ocupação  $\{N_j\}$ , a energia total  $E$  e o número total de partículas  $N$ , podemos escrever o número total de microestados acessíveis ao sistema na forma

$$\Omega(\{N_j\}; E, N) = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}, \quad (40)$$

com as restrições

$$N = \sum_j N_j \quad \text{e} \quad E = \sum_j \varepsilon_j N_j. \quad (41)$$

A probabilidade de encontrar o sistema nessas condições será proporcional a  $\Omega(\{N_j\}; E, N)$ , com as restrições impostas pelas equações (41). Então, para encontrar os números de ocupação em equilíbrio, podemos maximizar  $\Omega(\{N_j\}; E, N)$  em relação ao conjunto  $\{N_j\}$ , respeitando as condições (41). Utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange, vamos construir a função

$$f(\{N_j\}, \lambda_1, \lambda_2) = \ln \Omega(\{N_j\}; E, N) + \\ + \lambda_1 \left( N - \sum_j N_j \right) + \lambda_2 \left( E - \sum_j \varepsilon_j N_j \right). \quad (42)$$

A extremização em relação aos multiplicadores de Lagrange  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  fornece as equações (41). Utilizando a expansão de Stirling, também podemos escrever

$$\frac{\partial f}{\partial N_k} = -\ln N_k - \lambda_1 - \lambda_2 \varepsilon_k = 0. \quad (43)$$

Eliminando o multiplicador de Lagrange  $\lambda_1$ , temos a distribuição de equilíbrio

$$\frac{N_k}{N} = \frac{\exp(-\lambda_2 \varepsilon_k)}{Z_1}, \quad (44)$$

onde o fator de normalização  $Z_1$  é dado por

$$Z_1 = \sum_j \exp(-\lambda_2 \varepsilon_j). \quad (45)$$

A expressão para  $N_k/N$  já tem a forma de um fator de Boltzmann e pode ser interpretada como uma probabilidade de ocupação do nível de energia  $\varepsilon_k$ . O multiplicador de Lagrange  $\lambda_2$ , que deve ser inversamente proporcional à temperatura, pode ser encontrado impondo que a energia total  $E$  seja dada pela expressão clássica,  $(3/2)Nk_B T$ . Então, temos

$$E = \sum_k \varepsilon_k N_k = N \frac{\sum_k \varepsilon_k \exp(-\lambda_2 \varepsilon_k)}{\sum_j \exp(-\lambda_2 \varepsilon_j)} = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (46)$$

que pode ser escrita na forma mais compacta

$$-\frac{\partial}{\partial \lambda_2} \ln Z_1 = \frac{3}{2} k_B T. \quad (47)$$

De fato, no limite contínuo, dado por

$$\varepsilon_k \rightarrow \frac{1}{2} m \bar{v}^2, \quad (48)$$

podemos escrever

$$Z_1 \rightarrow \int d^3 \bar{v} \exp\left(-\lambda_2 \frac{1}{2} m \bar{v}^2\right) = \left(\frac{2\pi}{\lambda_2 m}\right)^{3/2} \quad (49)$$

Utilizando as equações (49) e (47) podemos, finalmente, estabelecer a identificação

$$\lambda_2 = \frac{1}{k_B T}. \quad (50)$$

Nesse limite contínuo, também recuperamos a famosa distribuição de Maxwell-Boltzmann das velocidades moleculares,

$$\frac{N_k}{N} \rightarrow p(\vec{v}) d^3 \vec{v}, \quad (51)$$

onde

$$p(\vec{v}) = \left( \frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{-3/2} \exp \left( -\frac{m \vec{v}^2}{2k_B T} \right). \quad (52)$$

O gás de Boltzmann representa uma tentativa pioneira, anterior ao trabalho de Planck, de introduzir um modelo com níveis discretos de energia. No entanto, embora servindo para ilustrar o papel da teoria de probabilidades e reproduzindo certos resultados físicos, o gás de Boltzmann não passa do que se costuma chamar de um “modelo de brinquedo”. Uma discussão mais adequada do gás clássico vai ser feita logo a seguir, utilizando o espaço de fase da mecânica clássica. Por outro lado, a discretização da energia de um gás de partículas somente pode ser feita de maneira correta no contexto da mecânica quântica. Mais adiante vamos ver que o modelo de Boltzmann, acrescido de alguns esclarecimentos e determinadas correções, pode ser realmente obtido no limite clássico dos gases ideais quânticos.

#### 4.4 GÁS IDEAL MONOATÔMICO CLÁSSICO

O hamiltoniano de um gás clássico de  $N$  partículas pode ser escrito na forma

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + \sum_{i < j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (53)$$

onde o potencial entre pares  $V(r)$  deve ter um caroço duro, refletindo a impenetrabilidade da matéria, e uma pequena parte atrativa, anulando-se de maneira suficientemente rápida para  $r \rightarrow \infty$ . Uma forma realística de  $V(r)$ , para a qual se pode mostrar a existência do limite termodinâmico, é dada pelo famoso potencial de Lennard-Jones. Modelos realistas, no entanto, só podem ser tratados de maneira aproximada e somente vão ser considerados bem mais adiante neste texto. Vamos, por enquanto, limitar-nos à análise do gás ideal, simplificando drasticamente a equação (53), mediante a eliminação do termo de interação entre as partículas.

No exemplo (3) da seção 2.2 já tínhamos considerado um gás clássico ideal, com  $N$  partículas monoatômicas de massa  $m$ , dentro de um recipiente de volume  $V$ , com energia total entre  $E$  e  $E + \delta E$ . O volume do espaço de fase clássico acessível ao sistema era dado pela expressão

$$\Omega(E, V, N, \delta E) = \left(\frac{m}{2}\right)^{1/2} C_{3N} (2m)^{\frac{3N}{2}-1} V^N E^{\frac{3N}{2}-1} \delta E, \quad (54)$$

onde  $C_{3N}$  é um prefator dependente apenas do número de partículas  $N$  (uma expressão para  $C_{3N}$  é dada no apêndice A.4). Preparando-se para tomar o limite termodinâmico, podemos escrever  $E/N = u$  e  $V/N = v$ . Então, temos

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \ln \Omega(E, V, N, \delta E) &= \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{N}\right) \ln u + \ln v + \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{N}\right) \ln(2m) + \\ &+ \frac{1}{N} \ln C_{3N} + \ln N + \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{N}\right) \ln N + \frac{1}{2N} \ln\left(\frac{m}{2}\right) + \frac{1}{N} \ln \delta E. \end{aligned} \quad (55)$$

É importante observar que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \delta E = 0,$$

pois  $\delta E$  é uma grandeza pequena mas fixa (justificando a conveniência da escolha de um ensemble em que a energia pode variar entre  $E$  e  $E + \delta E$ ). Portanto, no limite termodinâmico,  $E, V, N \rightarrow \infty$ , com  $E/N = u$  e  $V/N = v$  fixos, recuperamos o conhecido resultado para a entropia do gás ideal monoatômico,

$$s(u, v) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} k_B \ln \Omega(E, V, N, \delta E) = \frac{3}{2} k_B \ln u + k_B \ln v + s_0, \quad (56)$$

onde  $s_0$  é uma constante, *desde que* o prefator  $C_{3N}$  tenha um comportamento assintótico para  $N$  grande da forma

$$C_{3N} \rightarrow N^{-\frac{5}{2}} a^N, \quad (57)$$

onde  $a$  é uma constante, como pode ser visto por meio de uma mera inspeção da equação (55). A partir da equação fundamental (56), obtemos as equações de estado na representação da entropia,

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u} = \frac{3k_B}{2u}$$

e

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial s}{\partial u} = \frac{k_B}{v},$$

que podem ser reescritas na forma mais comum

$$u = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{e} \quad p v = k_B T \quad . \quad (58)$$

Do ponto de vista clássico, não há nenhuma possibilidade de obter a constante  $s_0$ , pois a própria escolha das coordenadas generalizadas do espaço de fase não é unívoca (e o volume  $\Omega$  é uma grandeza dimensional).

Vamos fazer alguns comentários sobre esses resultados. A existência da função entropia,  $s = s(u, v)$ , no limite termodinâmico, foi estabelecida supondo uma dependência bem definida do prefator  $C_{3N}$  com o número de partículas  $N$  (veja de novo a equação 57). No entanto, nem seria necessário lançar mão do limite termodinâmico para obter as duas equações de estado do gás ideal. De fato, utilizando a equação (54), podemos escrever

$$\begin{aligned} S(E, V, N; \delta E) &= k_B \ln \Omega(E, V, N; \delta E) = \\ &= \frac{3}{2} k_B N \ln E + k_B N \ln V + f(N; \delta E), \end{aligned}$$

onde  $f(N; \delta E)$  é uma função de  $N$  e  $\delta E$ . Portanto, temos as expressões

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3k_B N}{2E} \quad \text{e} \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{k_B N}{V},$$

que são idênticas às equações de estado obtidas anteriormente. No entanto, para obter o potencial químico, ou trabalhar com a entropia de uma mistura de gases, temos de analisar a dependência correta com o número de partículas. Surge, então, um problema grave, que já tinha sido percebido por Boltzmann e Gibbs. Considerando com maior cuidado as equações do apêndice A.4, verificamos que o volume de uma hipercorona esférica de raio  $R$  e espessura muito pequena  $\delta R$  num espaço  $n$ -dimensional é dado por

$$\Omega_n(R; \delta R) = C_n R^{n-1} \delta R = 2 \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} R^{n-1} \delta R . \quad (59)$$

Portanto,

$$C_{3N} = 2 \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \sim N^{-\frac{3}{2}N} b^N , \quad (60)$$

*em discordância* com o expoente de  $N$  na equação (57). Logo se percebeu que seria necessário introduzir um fator *ad-hoc* de correção das fórmulas clássicas no espaço de fase, dividindo o volume acessível  $\Omega$  por  $N!$ , a fim de obter o comportamento esperado. De fato, utilizando a forma correta de  $C_{3N}$ , dada pela equação (60), temos

$$\frac{1}{N!} C_{3N} \sim N^{-\frac{5}{2}N} a^N ,$$

com o mesmo comportamento assintótico da equação (57). Então, no caso de partículas clássicas no espaço de fase, vamos sempre fazer

$$\Omega \rightarrow \frac{1}{N!} \Omega , \quad (61)$$

garantindo a existência do limite termodinâmico. Esse *fator de contagem correta de Boltzmann* vai-nos acompanhar durante todas as nossas manipulações com a mecânica estatística clássica de um gás de partículas. Embora a divisão por  $N!$  esteja refletindo o caráter distingível das partículas clássicas, a introdução desse fator não passa de um mero artifício para assegurar que a definição estatística de entropia produza, de fato, uma função aditiva, com as propriedades de homogeneidade da entropia termodinâmica. Mais tarde vamos ver que esse artifício acaba sendo justificado por meio do estabelecimento do limite clássico da entropia de um gás ideal quântico. Neste limite clássico é que surgem tanto o fator correto como todas as constantes que nos permitem calcular univocamente a entropia de um gás de partículas.

## EXERCÍCIOS

1. Considere um modelo de  $N$  íons magnéticos localizados, definido pelo hamiltoniano de spin

$$\mathcal{H} = D \sum_{j=1}^N S_j^2 ,$$

onde a variável  $S_j$  pode assumir os valores  $-1, 0$  ou  $+1$ , para qualquer  $j$  (ver exercício (1) do capítulo 2). Dada a energia total  $E$ , utilize a expressão do número de estados microscópicos acessíveis ao sistema,  $\Omega(E, N)$ , para obter a entropia por partícula,  $s = s(u)$ , onde  $u = E/N$ . Obtenha uma expressão para o calor específico  $c$  em função da temperatura  $T$ . Esboce um gráfico de  $c$  contra  $T$ , verificando o máximo arredondado característico do efeito Schottky. Escreva agora uma expressão para a entropia como função da temperatura. Quais os valores limites da entropia para  $T \rightarrow 0$  e para  $T \rightarrow \infty$ ?

2. No modelo do sólido de Einstein, poderíamos introduzir uma coordenada de volume supondo, de maneira fenomenológica, que a freqüência fundamental  $\omega$  seja uma função de  $v = V/N$  da forma

$$\omega = \omega(v) = \omega_0 - A \ln\left(\frac{v}{v_0}\right) ,$$

onde  $\omega_0, A$  e  $v_0$  são constantes positivas. Obtenha expressões para o coeficiente de dilatação e a compressibilidade isotérmica desse modelo.

3. A exemplo do que foi feito no problema anterior, podemos introduzir o volume no modelo do gás de partículas com dois níveis de energia supondo que

$$\epsilon = \epsilon(v) = \frac{a}{v^\gamma} ,$$

onde  $a$  e  $\gamma$  são constantes positivas. Obtenha uma equação de estado para a pressão, da forma  $p = p(T, v)$  e uma expressão da compressibilidade isotérmica (note que a constante  $\gamma$  desempenha o papel do parâmetro de Grüneisen de um sólido).

4. O número total de estados microscópicos acessíveis ao gás de Boltzmann, com energia  $E$  e número de partículas  $N$ , pode ser escrito na forma

$$\Omega(E, N) = \sum_{N_1, N_2, \dots}'' \frac{N!}{N_1! N_2! \dots},$$

com as restrições

$$\sum_j N_j = N \quad \text{e} \quad \sum_j \varepsilon_j N_j = E.$$

Escreva uma expressão formal para a entropia, no limite termodinâmico, em termos da distribuição de valores dos números de ocupação no equilíbrio. Mostre que a entropia depende da temperatura de acordo com um termo do tipo  $-k_B T \ln T$ .

5. Considere um gás de rede constituído por  $N$  partículas distribuídas em  $V$  células (com  $N \leq V$ ). Suponha que cada célula possa estar vazia ou ocupada por uma única partícula. O número de estados microscópicos do sistema será dado por

$$\Omega(V, N) = \frac{V!}{N!(V-N)!}.$$

Obtenha uma expressão para a entropia por partícula,  $s = s(v)$ , onde  $v = V/N$ . A partir dessa equação fundamental, obtenha uma expressão para a equação de estado  $p/T$ . Escreva uma expansão para  $p/T$  em termos da densidade  $\rho = 1/v$ . Mostre que o primeiro termo dessa expansão corresponde à conhecida lei de Boyle dos gases ideais. Esboce um gráfico de  $\mu/T$ , onde  $\mu$  é o potencial químico, contra a densidade  $\rho$ . Qual o comportamento do potencial químico nos limites  $\rho \rightarrow 0$  e  $\rho \rightarrow 1$ ?

## ENSEMBLE CANÔNICO

Na mesma linha das representações alternativas da termodinâmica, que se podem tornar convenientes dependendo das circunstâncias, na mecânica estatística também é possível trabalhar com outros ensembles, distintos do ensemble microcanônico, caracterizados por outro conjunto de parâmetros macroscópicos.

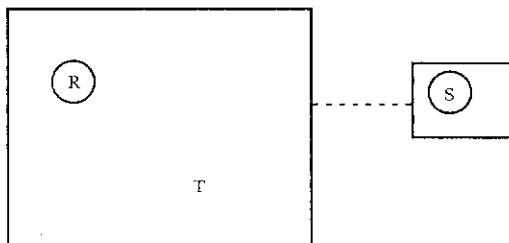


Figura 5.1 Sistema  $S$  em contato com o reservatório térmico  $R$  (a temperatura  $T$ ).

Podemos, por exemplo, considerar um sistema termodinâmico simples em contato com um reservatório térmico por meio de uma parede diatérmica, mas fixa e impermeável. Na figura 5.1, o reservatório  $R$  é muito grande em relação ao sistema de interesse  $S$  (ou seja,  $R$  deve ser caracterizado por um número muito grande de graus de liberdade em relação a  $S$ ). Quando o sistema composto ( $S + R$ ) estiver isolado, com energia total  $E_0$ , valem os postulados fundamentais da mecânica estatística de equilíbrio. Portanto, a probabilidade  $P_j$  de encontrar o sistema  $S$  num *particular estado microscópico*  $j$  será dada por

$$P_j = c \Omega_R(E_0 - E_j), \quad (1)$$

onde  $c$  é uma constante de normalização,  $E_j$  é a energia do sistema  $S$  no particular estado microscópico  $j$  e  $\Omega_R(E)$  é o número de estados microscópicos acessíveis ao reservatório térmico  $R$  com energia  $E$ . Como o reservatório é sempre muito grande, a energia  $E_j$  deve ser muito menor do que a energia total  $E_0$  para qualquer  $j$ . Então, justifica-se a expansão

$$\begin{aligned} \ln P_j &= \ln c + \ln \Omega_R(E_0) + \left[ \frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} \right]_{E=E_0} (-E_j) + \\ &+ \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 \ln \Omega_R(E)}{\partial E^2} \right]_{E=E_0} (-E_j)^2 + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Usando a definição de entropia proporcionada pelo segundo postulado da mecânica estatística, temos

$$\frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}, \quad (3)$$

onde  $T$  é a temperatura do reservatório. Também devemos ter

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega_R(E)}{\partial E^2} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{T} \right) \rightarrow 0, \quad (4)$$

no limite de um verdadeiro reservatório térmico, em que a temperatura está praticamente fixa. Portanto, a expansão (2) se reduz à forma

$$\ln P_j = \text{constante} - \frac{1}{k_B T} E_j, \quad (5)$$

ou seja,

$$P_j = \frac{\exp(-\beta E_j)}{\sum_k \exp(-\beta E_k)}, \quad (6)$$

onde usamos a notação abreviada  $\beta = 1/(k_B T)$ , muito comum em física estatística. O ensemble canônico é constituído pelo conjunto de microestados  $\{j\}$ , associados à distribuição de probabilidades dada pela equação (6), acessíveis a um sistema  $S$ , em contato com um reservatório térmico a temperatura  $T$ .

### (A) CONEXÃO COM A TERMODINÂMICA

Define-se *função de partição* (ou soma sobre estados, do alemão *Zustandsumme*) como a soma

$$Z = \sum_j \exp(-\beta E_j), \quad (7)$$

que está associada à normalização da probabilidade  $P_j$ . Deve-se notar que essa soma é efetuada sobre os estados microscópicos. Portanto, dado um certo valor da energia, pode haver vários termos iguais, correspondentes a todos os estados microscópicos com esse particular valor da energia. Levando em conta esse “fator de degenerescência”, podemos escrever

$$Z = \sum_j \exp(-\beta E_j) = \sum_E \Omega(E) \exp(-\beta E), \quad (8)$$

onde  $\Omega(E)$  é o número de estados microscópicos do sistema  $S$  com energia  $E$ . Substituindo a soma pelo seu termo máximo, de acordo com os argumentos heurísticos que já foram utilizados no capítulo anterior, no limite de um sistema grande, temos

$$Z = \sum_E \exp[\ln \Omega(E) - \beta E] \sim \exp\left[-\beta \min_E \{E - TS(E)\}\right], \quad (9)$$

onde novamente utilizamos a definição de entropia,  $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$ . Como a operação de minimização em relação à energia corresponde a uma transformação de Legendre, esse raciocínio heurístico sugere que a conexão entre o ensemble canônico e a termodinâmica seja dada pela correspondência

$$Z \rightarrow \exp(-\beta F), \quad (10)$$

onde  $F$  é a energia livre de Helmholtz. No caso de um fluido puro, os níveis de energia  $E_j$  devem ser funções do volume  $V$  e do número de partículas  $N$ . Portanto,

a função de partição  $Z$  depende de  $T$ ,  $V$  e  $N$ , ou seja,  $Z = Z(T, V, N)$ . Nesse caso, podemos escrever

$$F = F(T, V, N) \rightarrow -\frac{1}{\beta} \ln Z(T, V, N). \quad (11)$$

Com maior precisão, podemos definir a conexão com a termodinâmica por meio do limite

$$-\beta f(T, v) = \lim_{V, N \rightarrow \infty; \frac{V}{N} = v} \frac{1}{N} \ln Z(T, V, N). \quad (12)$$

## (B) ENSEMBLE CANÔNICO NO ESPAÇO DE FASE CLÁSSICO

Com pequenas modificações de linguagem, argumentos heurísticos dessa mesma natureza também poderiam ter sido apresentados no contexto do espaço de fase clássico. De fato, na mecânica estatística clássica, podemos definir a *distribuição canônica de Gibbs* mediante a densidade de probabilidade no espaço de fase,

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z} \exp\{-\beta \mathcal{H}_S(q, p)\}, \quad (13)$$

onde

$$Z = \int \exp\{-\beta \mathcal{H}_S(q, p)\} dq dp, \quad (14)$$

em que o sistema  $S$ , dado pelo hamiltoniano  $\mathcal{H}_S(q, p)$ , está em equilíbrio com um reservatório térmico infinitamente grande  $R$ , com temperatura absoluta  $T = 1/(k_B \beta)$ . A conexão entre o ensemble canônico e a termodinâmica é realizada no limite termodinâmico, expresso pela energia livre de Helmholtz por partícula, definida pela equação (12). Em determinadas circunstâncias, supondo uma forma conveniente para o reservatório  $R$ , é possível deduzir rigorosamente a distribuição canônica (13) a partir do postulado fundamental da mecânica estatística; o leitor interessado deverá consultar o capítulo 2 do texto de C. J. Thompson, *Classical Equilibrium Statistical Mechanics*, Oxford, Clarendon Press, 1988.

## (C) FLUTUAÇÕES DA ENERGIA

Certamente há flutuações da energia no ensemble canônico. Utilizando a distribuição de probabilidades  $P_j$ , dada pela equação (6), podemos obter o valor médio, ou valor esperado probabilístico, da energia do sistema  $S$ ,

$$\langle E_j \rangle = \frac{\sum_j E_j \exp(-\beta E_j)}{\sum_j \exp(-\beta E_j)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z , \quad (15)$$

onde a função de partição  $Z$  é dada pela equação (7). No limite termodinâmico, lançando mão da conexão com a termodinâmica,  $F \rightarrow -k_B T \ln Z$ , é fácil perceber que o valor esperado da energia pode ser identificado com a própria energia interna  $U$  do sistema  $S$ , ou seja, que  $U \rightarrow \langle E_j \rangle$ . Vamos agora obter uma expressão para o desvio quadrático,

$$\begin{aligned} \left\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \right\rangle &= \langle E_j^2 \rangle - \langle E_j \rangle^2 = \\ &= Z^{-1} \sum_j E_j^2 \exp(-\beta E_j) - \left[ Z^{-1} \sum_j E_j \exp(-\beta E_j) \right]^2 , \end{aligned} \quad (16)$$

ou seja,

$$\left\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \right\rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E_j \rangle . \quad (17)$$

Identificando o valor esperado da energia com a energia média termodinâmica, temos

$$\left\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \right\rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} U = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = N k_B T^2 c_v \geq 0 . \quad (18)$$

onde já se manifesta a positividade do calor específico a volume constante. Finalmente, podemos escrever o desvio relativo,

$$\frac{\left\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \right\rangle^{1/2}}{\langle E_j \rangle} = \frac{\sqrt{Nk_B T^2 c_V}}{Nu} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (19)$$

Portanto, de acordo com nossas expectativas, o desvio relativo se anula com  $1/\sqrt{N}$ , no limite  $N \rightarrow \infty$ , garantindo a conexão com a termodinâmica. No entanto, em situações especiais, o calor específico pode ser muito grande, provocando enormes flutuações da energia no ensemble canônico. Mais adiante vamos ver que isso acontece nas proximidades das transições de fases de segunda ordem, dando origem às peculiaridades do comportamento crítico da matéria.

#### (D) DEDUÇÃO ALTERNATIVA DA DISTRIBUIÇÃO CANÔNICA

Ainda dentro de uma perspectiva heurística, podemos obter a distribuição canônica a partir de um raciocínio alternativo, que se mostrou particularmente útil em certas aplicações. Escrevendo a energia livre de Helmholtz na forma

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln \sum_j \exp(-\beta E_j), \quad (20)$$

temos a entropia

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta} = k_B \ln Z + k_B \beta \frac{1}{Z} \sum_j E_j \exp(-\beta E_j). \quad (21)$$

No entanto, a partir da expressão de  $P_j$ , dada pela equação (6), temos

$$-\beta E_j = \ln(Z P_j). \quad (22)$$

Inserindo na equação (21), obtemos uma expressão para a entropia em termos da distribuição de probabilidades,

$$S = -k_B \sum_j P_j \ln P_j, \quad (23)$$

que, às vezes, é conhecida na literatura como entropia de Shannon. Na realidade, uma expressão desse tipo também é válida no ensemble microcanônico; nesse

caso,  $P_j = 1/\Omega$ , há  $\Omega$  estados acessíveis ao sistema, e a equação (23) se reduz à forma conhecida  $S = k_B \ln \Omega$ . No passado houve diversas tentativas de generalizar a equação (23). Recentemente, Constantino Tsallis, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, no Rio de Janeiro, inspirado nas equações para as dimensões generalizadas dos objetos fractais, propôs a definição alternativa

$$S_q = k_B \frac{1}{q-1} \left[ 1 - \sum_j P_j^q \right], \quad (24)$$

que se reduz à entropia de Boltzmann-Gibbs, dada pela equação (23), no limite  $q \rightarrow 1$  [ver C. Tsallis, *J. Stat. Phys.* **52**, 479 (1988)]. A entropia de Tsallis não é aditiva e não pode, portanto, ser aplicada a problemas de interesse termodinâmico. No entanto, é uma forma interessante, que dá origem a diversos desdobramentos e que talvez encontre aplicações em outros domínios da ciência.

Poderíamos agora introduzir um postulado de maximização da entropia, dada pela equação (23), para uma distribuição arbitrária de probabilidades,  $\{P_j\}$ , sujeita a determinados vínculos. No caso do ensemble canônico, temos os vínculos de normalização,

$$\sum_j P_j = 1, \quad (25)$$

e a energia média termodinâmica,

$$\sum_j E_j P_j = U. \quad (26)$$

Usando a técnica dos multiplicadores de Lagrange, devemos, então, maximizar a função

$$f(\{P_j\}, \lambda_1, \lambda_2) = -k_B \sum_j P_j \ln P_j - \\ - \lambda_1 \left( \sum_j P_j - 1 \right) - \lambda_2 \left( \sum_j E_j P_j - U \right). \quad (27)$$

Então, temos

$$\frac{\partial f}{\partial P_j} = -k_B \ln P_j - k_B - \lambda_1 - \lambda_2 E_j = 0. \quad (28)$$

Eliminando  $\lambda_1$  por meio da equação (25), vem

$$P_j = \frac{\exp(-\lambda_2 E_j / k_B)}{\sum_j \exp(-\lambda_2 E_j / k_B)}. \quad (29)$$

A equação (26) possibilita a identificação do multiplicador de Lagrange  $\lambda_2$  com o inverso da temperatura absoluta, reproduzindo a distribuição de probabilidades característica do ensemble canônico.

Por enquanto, adotamos uma linha de raciocínio puramente heurística, longe de qualquer rigor matemático. Dessa forma, conseguimos construir o ensemble canônico e estabelecer a conexão com a termodinâmica por meio da energia livre de Helmholtz. Atualmente, é possível colocar essa argumentação em bases matemáticas mais sólidas. Para uma classe muito grande de potenciais intermoleculares, pode-se provar a existência da energia livre por partícula no limite termodinâmico, com as propriedades de convexidade exigidas pela termodinâmica clássica. Pode-se também mostrar que os potenciais termodinâmicos nos ensembles canônico e microcanônico estão devidamente interligados mediante uma transformação de Legendre, proporcionando a mesma descrição termodinâmica de um sistema físico. Vamos apresentar um exemplo dessas demonstrações matemáticas no próximo capítulo. Antes disso, no entanto, vamos percorrer uma série de exemplos de utilização do formalismo canônico.

## 5.1 PARAMAGNETO IDEAL DE SPIN 1/2

Vamos novamente considerar um sistema de  $N$  partículas magnéticas localizadas, de spin 1/2, na presença de um campo magnético  $H$ , mas agora em contato com um reservatório térmico à temperatura  $T$ . O hamiltoniano do sistema é dado por

$$\mathcal{H} = -\mu_0 H \sum_{j=1}^N \sigma_j, \quad (30)$$

onde  $\sigma_j = \pm 1$ , para  $j = 1, 2, \dots, N$ . Como o estado microscópico do sistema é caracterizado pelo conjunto de valores das variáveis de spin,  $\{\sigma_j\}$ , a função canônica de partição pode ser escrita na forma

$$Z = \sum_{\{\sigma_j\}} \exp(-\beta H) = \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \exp\left(\beta \mu_o H \sum_{j=1}^N \sigma_j\right). \quad (31)$$

Agora é fácil perceber que essa soma múltipla se fatoriza, podendo ser escrita como

$$Z = \left[ \sum_{\sigma_1} \exp(\beta \mu_o H \sigma_1) \right] \dots \left[ \sum_{\sigma_N} \exp(\beta \mu_o H \sigma_N) \right] = Z_1^N, \quad (32)$$

onde

$$Z_1 = \sum_{\sigma=\pm 1} \exp(\beta \mu_o H \sigma) = 2 \cosh(\beta \mu_o H). \quad (33)$$

Portanto, torna-se muito simples calcular a função de partição sem a necessidade de lançar mão de argumentos combinatórios, em geral bem mais difíceis. Esse mesmo tipo de fatorização da soma (ou da integral, no caso do espaço de fase clássico) na expressão da função canônica de partição vai ocorrer no caso de todos os sistemas clássicos ou semiclássicos de partículas não-interagentes. Tudo se passa como se bastasse calcular a função de partição  $Z_1$  de uma única partícula!

A partir da função de partição, estabelecemos a conexão com a termodinâmica por meio da energia livre magnética por partícula,

$$g(T, H) = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z = -k_B T \ln \left[ 2 \cosh\left(\frac{\mu_o H}{k_B T}\right) \right]. \quad (34)$$

Devido à forma do hamiltoniano (que reflete a nossa escolha da energia magnética, incluindo a interação com o campo aplicado), a energia livre magnética por partícula surge como uma função de  $T$  e de  $H$ . Vamos, então, adotar a nomenclatura  $g = g(T, H)$ , em analogia com a função de Gibbs de um fluido puro, que depende dos parâmetros intensivos  $p$  e  $T$ . Agora é fácil obter todas as propriedades termodinâmicas do paramagneto ideal (que devem ser idênticas aos resultados obtidos no contexto do ensemble microcanônico). A entropia por partícula é dada por

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_H = k_B \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T} \right) \right] - k_B \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T} \right) \tanh \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T} \right), \quad (35)$$

de onde podemos calcular o calor específico a campo fixo. A magnetização por partícula é dada por

$$m = -\left(\frac{\partial g}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \tanh \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T} \right), \quad (36)$$

que é exatamente a mesma expressão obtida anteriormente no contexto do ensemble microcanônico. Pode-se também notar que esse valor termodinâmico da magnetização por partícula corresponde ao valor médio probabilístico no ensemble canônico. De fato, utilizando a distribuição canônica, temos

$$\frac{1}{N} \left\langle \mu_0 \sum_{j=1}^N \sigma_j \right\rangle = \frac{1}{N\beta} \frac{\partial}{\partial H} \ln Z = \mu_0 \tanh(\beta \mu_0 H), \quad (37)$$

que fornece a mesma expressão da magnetização por partícula da equação (36). Como já foi visto no contexto do ensemble microcanônico, a partir da expressão  $m = m(T, H)$  obtemos a suscetibilidade magnética,

$$\chi(T, H) = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = \frac{\mu_0^2}{k_B T} \cosh^{-2} \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T} \right), \quad (38)$$

de onde vem a famosa lei de Curie,

$$\chi(T, H=0) = \frac{\mu_0^2}{k_B T}. \quad (39)$$

Utilizando as equações (34) e (35), a energia interna termodinâmica por partícula pode ser calculada a partir da energia livre magnética e da entropia,

$$u = g + Ts = -\mu_0 H \tanh \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T} \right), \quad (40)$$

que também coincide com o resultado do capítulo anterior. Poderíamos igualmente ter utilizado a equação (15) a fim de obter a energia interna termodinâmica por meio do valor esperado probabilístico da energia,

$$\frac{1}{N} \left\langle E\{\sigma_j\} \right\rangle = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\mu_0 H \tanh(\beta \mu_0 H) = u . \quad (41)$$

Nesse ponto, vale a pena notar que a função de partição também poderia ter sido obtida mediante uma soma sobre os valores discretos da energia, utilizando o fator combinatório calculado no contexto do ensemble microcanônico. De fato, supondo que haja  $N_1$  spins para cima e  $N_2 = N - N_1$  spins para baixo, a energia do sistema pode ser escrita na forma

$$E(N_1) = -\mu_0 H N_1 + \mu_0 H(N - N_1) . \quad (42)$$

Portanto, a função canônica de partição é dada por

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \exp[\beta \mu_0 H N_1 - \beta \mu_0 H(N - N_1)] = \\ &= [\exp(\beta \mu_0 H) + \exp(-\beta \mu_0 H)]^N = [2 \cosh(\beta \mu_0 H)]^N , \end{aligned} \quad (43)$$

em concordância com o resultado anterior.

## 5.2 SÓLIDO DE EINSTEIN

Vamos retomar o exemplo do sólido de Einstein discutido no capítulo anterior, considerando  $N$  osciladores harmônicos unidimensionais, localizados e não-interagentes, oscilando com a mesma freqüência fundamental  $\omega$ , mas agora em contato com um reservatório térmico a temperatura  $T$ . Os estados microscópicos desse sistema são caracterizados pelo conjunto de números quânticos  $\{n_1, n_2, \dots, n_N\}$ , onde  $n_j$  designa o número de quanta de energia do  $j$ -ésimo oscilador. Dado um estado microscópico  $\{n_j\}$ , a energia desse estado pode ser escrita na forma

$$E\{n_j\} = \sum_{j=1}^N \left( n_j + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega . \quad (44)$$

Portanto, a função canônica de partição é dada por

$$Z = \sum_{\{n_j\}} \exp(-\beta E\{n_j\}) = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \exp\left[-\sum_{j=1}^N \left(n_j + \frac{1}{2}\right) \beta \hbar \omega\right]. \quad (45)$$

Novamente, como não há termos de interação, a soma múltipla se fatoriza, dando origem a uma expressão muito simples,

$$Z = \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\left(n + \frac{1}{2}\right) \beta \hbar \omega\right] \right\}^N = Z_1^N, \quad (46)$$

onde

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\left(n + \frac{1}{2}\right) \beta \hbar \omega\right] = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega\right)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)}. \quad (47)$$

De novo, tudo se passa como se estivéssemos considerando a função de partição de um único oscilador isolado.

A energia livre de Helmholtz por oscilador é dada pela expressão

$$f = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z = \frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) \right]. \quad (48)$$

A partir dessa equação fundamental podemos calcular todas as propriedades termodinâmicas do modelo. Em particular, a entropia por oscilador como função da temperatura é dada por

$$\begin{aligned} s &= -\frac{\partial f}{\partial T} = -k_B \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) \right] + \\ &\quad + k_B \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \frac{\exp(-\hbar \omega / k_B T)}{[1 - \exp(-\hbar \omega / k_B T)]}, \end{aligned} \quad (49)$$

de onde podemos obter o calor específico do sólido de Einstein,

$$(50) \quad c = T \frac{\partial s}{\partial T} = k_B \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega / k_B T)}{[\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1]^2},$$

que é exatamente a mesma expressão calculada anteriormente no contexto do ensemble microcanônico.

Utilizando a equação (15), podemos calcular a energia interna por oscilador como função da temperatura,

$$u = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1}, \quad (51)$$

que corresponde à mesma expressão obtida no capítulo anterior. Como vamos ver mais adiante, essa expressão também coincide com a energia média em função da freqüência do modelo de osciladores de Planck para explicar a radiação do corpo negro. No limite clássico ( $k_B T \gg \hbar \omega$ ), temos  $u \rightarrow k_B T$ , fornecendo um calor específico constante com a temperatura (lei de Dulong e Petit para um cristal unidimensional). No limite de baixas temperaturas ( $k_B T \ll \hbar \omega$ ),  $u \rightarrow \hbar \omega / 2$ , que é o conhecido valor da energia de ponto zero (do vácuo quântico).

### 5.3 PARTÍCULAS COM DOIS NÍVEIS DE ENERGIA

Vamos novamente considerar o gás de  $N$  partículas semiclássicas que podem ser encontradas em dois estados, com energias  $\varepsilon_1 = 0$  e  $\varepsilon_2 = \varepsilon > 0$ , respectivamente, numa situação em que a energia total do sistema pode flutuar, mas a temperatura permanece com um valor fixo  $T$ . Um estado microscópico do sistema global fica caracterizado pela atribuição do estado de energia de cada partícula. Podemos, então, introduzir uma variável  $t_j$ , associada à  $j$ -ésima partícula, com  $j = 1, 2, \dots, N$ , tal que  $t_j = 0$ , quando a partícula  $j$  tiver energia nula, e  $t_j = 1$ , quando a partícula  $j$  tiver energia  $\varepsilon > 0$ . Um estado microscópico do sistema, caracterizado pelo conjunto de valores  $\{t_j\}$ , tem energia

$$E\{t_j\} = \sum_{j=1}^N \varepsilon t_j. \quad (52)$$

Portanto, a função canônica de partição pode ser escrita na forma

$$Z = \sum_{\{t_j\}} \exp(-\beta E\{t_j\}) = \sum_{t_1, \dots, t_2} \exp\left(-\sum_{j=1}^N \beta \varepsilon t_j\right), \quad (53)$$

que novamente se fatoriza dando origem a uma expressão muito simples,  $Z = Z_1^N$ , onde

$$Z_1 = \sum_t \exp(-\beta \varepsilon t) = 1 + \exp(-\beta \varepsilon). \quad (54)$$

Também poderíamos ter obtido esta mesma expressão para a função de partição, de forma alternativa, a partir do número de estados microscópicos no ensemble canônico. De fato, bastaria ter escrito

$$Z = \sum_E \Omega(E, N) \exp(-\beta \varepsilon) = \sum_{\substack{N_1, N_2=0 \\ (N_1+N_2=N)}}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} \exp(-\beta \varepsilon N_2), \quad (55)$$

onde  $N_1$  é o número de partículas com energia  $\varepsilon_1 = 0$  e  $N_2$  é o número de partículas com energia  $\varepsilon_2 = \varepsilon > 0$ . Aplicando o teorema do binômio de Newton, recuperamos o resultado anterior.

A conexão com a termodinâmica se faz por meio da energia livre de Helmholtz por partícula,

$$f = f(T) = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z = -k_B T \ln \left[ 1 + \exp \left( -\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \right]. \quad (56)$$

A partir dessa expressão obtemos a entropia por partícula,

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = k_B \ln \left[ 1 + \exp \left( -\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \right] + \frac{\varepsilon}{T} \frac{\exp(-\varepsilon / k_B T)}{1 + \exp(-\varepsilon / k_B T)}, \quad (57)$$

e o calor específico,

$$c = T \frac{\partial s}{\partial T} = k_B \left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(-\varepsilon / k_B T)}{\left[ 1 + \exp(-\varepsilon / k_B T) \right]^2}, \quad (58)$$

que coincide com a expressão obtida anteriormente no contexto do ensemble microcanônico.

Observando que  $f = u - Ts$ , podemos utilizar as equações (56) e (57) para escrever

$$u = \frac{\varepsilon \exp(-\varepsilon / k_B T)}{1 + \exp(-\varepsilon / k_B T)}, \quad (59)$$

que já havíamos obtido na capítulo 4. A fatorização da função canônica de partição é que possibilita a interpretação probabilística dessa fórmula, apresentada no capítulo anterior. De fato, considerando uma única partícula, as probabilidades canônicas de encontrar essa partícula nos estados com energia nula ou com energia  $\varepsilon > 0$  serão dadas, respectivamente, por

$$P_1 = \frac{1}{Z_1} \quad \text{e} \quad P_2 = \frac{\exp(-\beta\varepsilon)}{Z_1}, \quad (60)$$

onde

$$Z_1 = 1 + \exp(-\beta\varepsilon), \quad (61)$$

como na equação (54). Para  $\varepsilon > 0$  (e temperaturas positivas!), temos sempre  $P_1 > P_2$ , ou seja, o nível de energia mais baixa está sempre mais populado de partículas. Para  $T \rightarrow 0$  (isto é,  $\beta \rightarrow \infty$ ),  $P_1 \rightarrow 1$  e  $P_2 \rightarrow 0$ , indicando que todas as partículas estão no estado fundamental, com energia nula. Para  $T \rightarrow \infty$  (isto é,  $\beta \rightarrow 0$ ),  $P_1 \rightarrow 1/2$  e  $P_2 \rightarrow 1/2$ , indicando que os dois níveis de energia estão igualmente populados (e que a energia interna por partícula tende a  $\varepsilon/2$ ). Já nos referimos à possibilidade de inverter o sinal de  $\varepsilon$ , simulando uma situação efetiva de temperaturas negativas, em que as populações dos dois níveis estariam invertidas.

Finalmente, gostaríamos de observar que eliminando a temperatura e substituindo na equação (57) recuperamos a mesma equação fundamental obtida no contexto do ensemble microcanônico,

$$s = s(u) = -k_B \left( 1 - \frac{u}{\varepsilon} \right) \ln \left( 1 - \frac{u}{\varepsilon} \right) - k_B \frac{u}{\varepsilon} \ln \frac{u}{\varepsilon}, \quad (62)$$

justificando a perfeita equivalência entre os dois ensembles.

## 5.4 GÁS DE BOLTZMANN

Permitindo que a energia total possa flutuar, mas mantendo o sistema em contato com um reservatório térmico a uma determinada temperatura  $T$ , é muito fácil calcular a função canônica de partição associada ao modelo do gás de Boltzmann, definido no capítulo anterior. Vamos novamente considerar o conjunto de números de ocupação,  $\{N_j; j = 1, \dots, N\}$ , em que  $N_j$  designa o número de par-

tículas com energia  $\varepsilon_j$ . Dados a energia total  $E$  e o número total de partículas  $N$ , no capítulo anterior já tínhamos estabelecido que o número total de microestados acessíveis ao sistema é dado por

$$\Omega(\{N_j\}; E, N) = \frac{N!}{\prod_j N_j!}, \quad (63)$$

com as restrições

$$N = \sum_j N_j, \quad (64)$$

e

$$E = \sum_j \varepsilon_j N_j. \quad (65)$$

A função canônica de partição pode, então, ser escrita na forma

$$Z = \sum_E \Omega(\{N_j\}; E, N) \exp(-\beta E) = \sum_{\{N_j\}} \frac{N!}{\prod_j N_j!} \exp\left(-\sum_j \beta \varepsilon_j N_j\right), \quad (66)$$

onde permanece na última soma a restrição (64), fixando o número total  $N$  de partículas. Uma aplicação direta do teorema multinomial (que é uma simples generalização do teorema do binômio de Newton) permite-nos escrever  $Z = Z_1^N$ , onde

$$Z_1 = \sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j), \quad (67)$$

fornecendo novamente uma forma fatorizada para a função de partição (e corroborando os resultados que já haviam sido obtidos no capítulo anterior por meio do ensemble microcanônico).

No contexto clássico, o gás de Boltzmann não passa de um *toy model*, pois não há possibilidade de interpretar a discretização da energia. No entanto, mais adiante vamos ver que introduzindo certas correções a expressão (67) corresponde, de fato, aos resultados do limite clássico das estatísticas quânticas para o gás ideal.

Nesse caso, o índice  $j$  deve ser interpretado como o demarcador do estado quântico de partícula única (que vamos chamar de orbital, emprestando a linguagem da química); no orbital  $j$  a partícula tem energia  $\varepsilon_j$ . Com essa interpretação, a fórmula da função canônica de partição  $Z$  deve também ser dividida pelo fator de contagem correta de Boltzmann,  $N!$ , a fim de assegurar a existência do limite termodinâmico. Todas essas questões vão ficar claras mais adiante, por meio da análise do limite clássico das expressões termodinâmicas para os gases ideais de Bose-Einstein e de Fermi-Dirac.

## EXERCÍCIOS

1. A energia de um sistema de  $N$  íons magnéticos localizados, a temperatura  $T$ , na presença de um campo  $H$ , pode ser escrita na forma

$$\mathcal{H} = D \sum_{i=1}^N S_i^2 - \mu_o H \sum_{i=1}^N S_i ,$$

onde os parâmetros  $D$ ,  $\mu_o$  e  $H$  são positivos e  $S_i = +1, 0$  ou  $-1$ , para qualquer sítio  $i$ . Obtenha expressões para a energia interna, a entropia e a magnetização por sítio. Para campo nulo ( $H = 0$ ), esboce gráficos da energia interna, da entropia e do calor específico contra a temperatura. Indique claramente o comportamento dessas grandezas nos limites  $T \rightarrow 0$  e  $T \rightarrow \infty$ . Calcule o valor esperado do “momento de quadrupolo”,

$$Q = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N S_i^2 \right\rangle ,$$

em função do campo e da temperatura.

2. Considere um sistema magnético unidimensional de  $N$  spins localizados, a temperatura  $T$ , definido pela energia

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1,3,5,\dots,N-1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - \mu_o H \sum_{i=1}^N \sigma_i ,$$

onde os parâmetros  $J$ ,  $\mu_o$  e  $H$  são positivos e  $\sigma_i = \pm 1$  para qualquer sítio  $i$ . Suponha que  $N$  seja um número par e observe que a primeira soma é sobre os valores ímpares de  $i$ .

- (a) Obtenha a função de partição canônica e calcule a energia interna por spin,  $u = u(T, H)$ . Esboce um gráfico de  $u(T, H=0)$  contra a temperatura  $T$ . Obtenha uma expressão para a entropia por spin,  $s = s(T, H)$ . Esboce um gráfico de  $s(T, H=0)$  contra  $T$ .
- (b) Obtenha expressões para a magnetização por partícula,

$$m = m(T, H) = \frac{1}{N} \left\langle \mu_0 \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle,$$

e para a suscetibilidade magnética,

$$\chi = \chi(T, H) = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_T.$$

Esboce um gráfico de  $\chi(T, H=0)$  contra a temperatura.

3. Considere um sistema de  $N$  partículas clássicas não-interagentes em contato com um reservatório térmico a temperatura  $T$ . Cada partícula pode ter energia 0,  $\epsilon > 0$  ou  $3\epsilon$ . Obtenha uma expressão para a função canônica de partição e calcule a energia interna por partícula,  $u = u(T)$ . Esboce um gráfico de  $u$  contra  $T$  (indique claramente os valores de  $u$  nos limites  $T \rightarrow 0$  e  $T \rightarrow \infty$ ). Calcule a entropia por partícula,  $s = s(T)$ , e esboce um gráfico de  $s$  contra  $T$ . Esboce um gráfico do calor específico contra a temperatura.
4. Um sistema de  $N$  osciladores quânticos localizados e independentes está em contato com um reservatório térmico à temperatura  $T$ . Os níveis de energia de cada oscilador são dados por

$$\epsilon_n = \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad \text{com } n = 1, 3, 5, 7, \dots$$

Note que  $n$  é um número inteiro e ímpar.

- (i) Obtenha uma expressão para a energia interna  $u$  por oscilador em função da temperatura  $T$ . Esboce um gráfico de  $u$  contra  $T$ . Qual a expressão de  $u$  no limite clássico ( $\hbar\omega_0 \ll k_B T$ )?
- (ii) Obtenha uma expressão para a entropia por oscilador em função da temperatura. Esboce um gráfico da entropia contra a temperatura. Qual a expressão da entropia no limite clássico?
- (iii) Qual a expressão do calor específico no limite clássico?

5. Considere um sistema de  $N$  partículas clássicas e não-interagentes. Os estados de partícula única têm energia  $\varepsilon_n = n\varepsilon$  e são  $n$  vezes degenerados ( $\varepsilon > 0$ ;  $n = 1, 2, 3, \dots$ ). Calcule a função de partição canônica desse sistema. Obtenha expressões para a energia interna e a entropia em função da temperatura. Quais os valores da entropia e do calor específico no limite de altas temperaturas?
6. Um conjunto de  $N$  osciladores clássicos em uma dimensão é definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 q_i^2 \right).$$

Utilizando o formalismo do ensemble canônico no espaço de fase clássico, obtenha expressões para a função de partição, a energia por oscilador, a entropia por oscilador e o calor específico. Compare com o limite clássico dos resultados quânticos. Calcule uma expressão para o desvio quadrático da energia em função da temperatura.

7. Considere novamente o problema anterior. A função canônica de partição pode ser escrita na forma integral

$$Z(\beta) = \int_0^\infty \Omega(E) \exp(-\beta E) dE,$$

onde  $\Omega(E)$  é o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema com energia  $E$  [tanto em  $Z(\beta)$  quanto em  $\Omega(E)$  estamos omitindo a dependência com o número  $N$  de osciladores, que permanece sempre constante]. Conhecendo  $Z(\beta)$  a partir do problema anterior, faça uma antitransformada de Laplace para obter uma forma assintótica (no limite termodinâmico) para  $\Omega(E)$ . Compare com a expressão que já foi calculada diretamente no ensemble microcanônico.

8. Um sistema de  $N$  osciladores unidimensionais localizados, a uma dada temperatura  $T$ , é definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2m} p_i^2 + V(q_i) \right],$$

onde

$$V(q) = \begin{cases} \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 & \text{para } q > 0, \\ \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 + \varepsilon & \text{para } q < 0, \end{cases}$$

com  $\varepsilon > 0$ .

- (i) Obtenha a função de partição canônica desse sistema clássico. Calcule a energia interna por oscilador,  $u = u(T)$ . Qual a forma de  $u(T)$  nos limites  $\varepsilon \rightarrow 0$  e  $\varepsilon \rightarrow \infty$ ?
- (ii) Considere agora o análogo quântico desse modelo no limite  $\varepsilon \rightarrow \infty$ . Obtenha uma expressão para a função canônica de partição. Qual a energia interna por oscilador desse análogo quântico?

## GÁS CLÁSSICO NO FORMALISMO CANÔNICO

Um sistema clássico de  $N$  partículas monoatômicas de massa  $m$  pode ser definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + \sum_{i < j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) , \quad (1)$$

onde  $V(|\vec{r}|)$  é um potencial entre pares, com a forma esboçada na figura (6.1). O potencial de um sistema realista tem um caroço duro ( $V(r) \rightarrow \infty$ ), para  $r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \rightarrow 0$ , e uma parte atrativa que se anula de maneira suficientemente rápida para  $r \rightarrow \infty$ . A função canônica de partição desse sistema clássico, em contato com um reservatório térmico a temperatura  $T$ , dentro de uma região de volume  $V$ , é dada pela integral no espaço de fase,

$$Z_c = \int_V \cdots \int d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N \int \cdots \int d^3 \vec{p}_1 \dots d^3 \vec{p}_N \exp(-\beta \mathcal{H}) , \quad (2)$$

onde há restrições sobre as integrações nas coordenadas espaciais, que devem permanecer dentro do volume  $V$ . A integração sobre as coordenadas de momento é trivial, reduzindo-se a um produto de  $3N$  integrais gaussianas da forma

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} . \quad (3)$$

Então, podemos escrever

$$Z_c = \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} Q_N , \quad (4)$$

onde a parte configuracional da função de partição é dada por

$$Q_N = \int_V \cdots \int_V d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N \exp \left[ -\beta \sum_{i < j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right] . \quad (5)$$

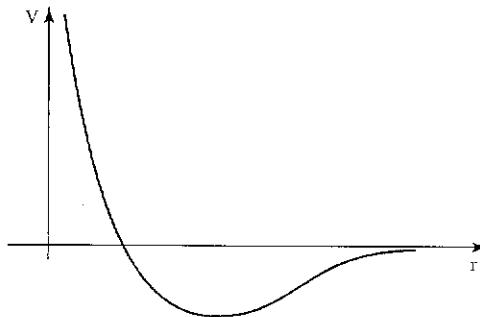


Figura 6.1 Potencial de interação entre um par de partículas clássicas.

No caso de um gás ideal (isto é, desprezando o termo de energia potencial de interação entre as partículas), a parte configuracional da função de partição se reduz à expressão trivial

$$Q_N = V^N . \quad (6)$$

Portanto, para o gás ideal monoatômico clássico, temos

$$Z_c = \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} V^N , \quad (7)$$

ou seja,

$$\frac{1}{N} \ln Z_c = \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right) + \ln V . \quad (8)$$

A exemplo do que já ocorreu no contexto do ensemble microcanônico, essa expressão tem problemas óbvios no limite termodinâmico,  $N, V \rightarrow \infty$ , com  $V/N = v$  fixo. A forma de corrigir esse problema continua sendo a mesma: basta dividir a função de partição clássica pelo *fator de contagem correta de Boltzmann*  $N!$ . Além disso, vamos também dividir  $Z_c$  por um fator  $h^{3N}$ , onde a constante  $h$  deve ter a dimensão apropriada (de comprimento  $\times$  momento), a fim de que a função de partição não dependa da escolha dimensional do espaço de fase. Mais adiante vamos ver que tudo isso se justifica no limite clássico das fórmulas obtidas para o gás ideal quântico (a constante  $h$  pode ser identificada como a própria constante universal de Planck!).

Levando em conta todos os fatores de correção, vamos de agora em diante modificar a equação (4), escrevendo sempre a função de partição do gás clássico na forma

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} Z_c = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} Q_N , \quad (9)$$

onde  $Q_N = V^N$  para o caso particular de um gás ideal.

## 6.1 GÁS IDEAL MONOATÔMICO CLÁSSICO

Para obter a energia livre do gás ideal monoatômico clássico vamos utilizar a equação (9), com  $Q_N = V^N$ . Então temos

$$\frac{1}{N} \ln Z = \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right) + \ln \frac{V}{N} + 1 + O\left( \frac{\ln N}{N} \right) . \quad (10)$$

No limite termodinâmico, dado por  $N, V \rightarrow \infty$ , com o volume específico  $v = V/N$  fixo, temos a energia livre de Helmholtz por partícula,

$$f = f(T, v) = -\frac{1}{\beta} \lim_{\substack{V, N \rightarrow \infty \\ (V/N=v)}} \frac{1}{N} \ln Z = -\frac{3}{2} k_B T \ln T - k_B T \ln v - k_B T c , \quad (11)$$

onde a constante  $c$  é dada por

$$c = \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + 1 . \quad (12)$$

As equações de estado na representação de Helmholtz são dadas por

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2}k_B \ln T + k_B \ln v + k_B c + \frac{3}{2}k_B , \quad (13)$$

que conduz à famosa expressão do calor específico clássico,

$$c_V = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2}k_B , \quad (14)$$

e

$$p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = \frac{k_B T}{v} , \quad (15)$$

que corresponde à lei de Boyle,  $p v = k_B T$ . Na figura 6.2 mostramos um esboço da entropia contra a temperatura. Para temperaturas suficientemente baixas, a entropia se torna negativa, em desacordo com as previsões da termodinâmica. Este é um defeito inerente aos cálculos clássicos: no regime de baixas temperaturas somos obrigados a utilizar a mecânica estatística quântica. As fórmulas quânticas corretas, pelo menos para modelos realistas, com um estado fundamental bem definido, sempre conduzem a uma entropia nula no zero absoluto.

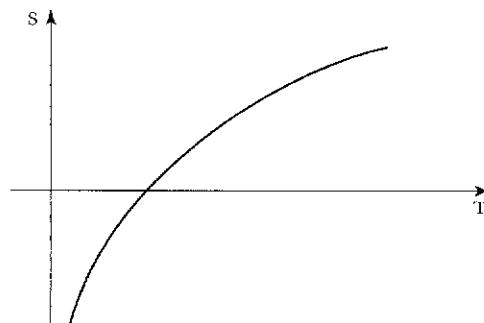


Figura 6.2 Entropia contra a temperatura para um gás ideal monoatômico clássico.

A energia interna por partícula do gás ideal clássico pode ser obtida a partir da energia média probabilística, dada por

$$\langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3 N}{2 \beta} = \frac{3}{2} N k_B T , \quad (16)$$

de onde temos

$$u = \frac{3}{2} k_B T . \quad (17)$$

Utilizando a equação de estado (13) podemos obter a temperatura em função de entropia, a fim de escrever uma equação fundamental na representação da energia,

$$u = \frac{3}{2} k_B v^{-2/3} \exp\left[\frac{2}{3}\left(\frac{s}{k_B} - c - \frac{3}{2}\right)\right], \quad (18)$$

que pode ser invertida para fornecer a entropia como função de  $u$  e  $v$ ,

$$s = s(u, v) = \frac{3}{2} k_B \ln u + k_B \ln v + \text{constante} , \quad (19)$$

em pleno acordo com a equação fundamental utilizada na seção 4.4, no contexto do ensemble microcanônico.

## 6.2 DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL-BOLTZMANN

Utilizando o formalismo canônico podemos facilmente obter a distribuição de Maxwell-Boltzmann para as velocidades moleculares do gás ideal monoatômico clássico. Como a função de partição se fatoriza, a probabilidade canônica de encontrar uma partícula do gás ideal com velocidade entre  $\vec{v}$  e  $\vec{v} + d\vec{v}$  deve ser dada por

$$p(\vec{v}) d^3 \vec{v} = \frac{1}{Z_1} V \exp\left(-\frac{\beta \vec{p}^2}{2m}\right) d^3 \vec{p} , \quad (20)$$

onde

$$Z_1 = V \int d^3 \vec{p} \exp\left(-\frac{\beta \vec{p}^2}{2m}\right) = V \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} . \quad (21)$$

Portanto,

$$p(\vec{v}) = \left( \frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{m \vec{v}^2}{2k_B T}\right), \quad (22)$$

de acordo com o resultado que já havia sido antecipado na discussão anterior sobre o limite contínuo do modelo do gás de Boltzmann. Como essa distribuição depende apenas do módulo da velocidade, é claro que  $\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$ .

Devido à isotropia do espaço das velocidades moleculares, também podemos escrever

$$p(\vec{v}) d^3 \vec{v} = p(\tilde{v}) 4\pi v^2 dv = p_0(v) dv, \quad (23)$$

onde a densidade de probabilidade dos módulos das velocidades moleculares é dada por

$$p_0(v) = 4\pi \left( \frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{-3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m v^2}{2k_B T}\right). \quad (24)$$

Portanto, o valor mais provável do módulo das velocidades moleculares, correspondente à maximização de  $p_0(v)$ , dado por

$$v_m = \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2}, \quad (25)$$

é menor do que a raiz do valor esperado do módulo ao quadrado,

$$\langle \vec{v}^2 \rangle^{1/2} = \left( \frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2}. \quad (26)$$

A temperatura ambiente, da ordem de  $300\text{ K}$ , utilizando os valores da massa molecular do nitrogênio,  $m \approx (28 \times 10^{-3}) / (6 \times 10^{23}) \text{ kg}$ , e da constante de Boltzmann,  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , o módulo típico da velocidade molecular de um gás como o ar será de aproximadamente  $500 \text{ m/s}$ , próximo da ordem de grandeza da velocidade do som e decididamente fora do domínio relativístico. Há experiências engenhosas que comprovam a distribuição maxwelliana de velocidades; o leitor interessado poderá consultar o trabalho clássico de R. C. Miller e P. Kusch, *J. Chem. Phys.* **25**, 860 (1956).

### 6.3 TEOREMA DA EQÜIPARTIÇÃO DA ENERGIA

*Grosso modo*, o teorema da eqüipartição da energia, utilizado desde as primeiras investigações sobre a teoria cinética dos gases, estabelece que cada termo quadrático na expressão de um hamiltoniano clássico produz uma contribuição da forma  $k_B T / 2$  para a energia interna do sistema.

No caso do gás monoatômico clássico, definido pelo hamiltoniano (1), é fácil utilizar o formalismo canônico para mostrar que a energia cinética média é dada por

$$\langle E_{cin} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{1}{2m} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T , \quad (27)$$

que corresponde à energia interna do sistema no caso do gás ideal.

Para um sistema clássico de  $N$  osciladores harmônicos independentes, com hamiltoniano dado por

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 q_i^2 \right) , \quad (28)$$

onde as coordenadas de posição e de momento variam irrestritamente, temos o valor esperado no ensemble canônico

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H} \rangle &= \sum_{i=1}^N \left( \left\langle \frac{1}{2m} p_i^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2m} m\omega^2 q_i^2 \right\rangle \right) = \\ &= N \left( \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T \right) = N k_B T . \end{aligned} \quad (29)$$

Com osciladores tridimensionais independentes, teríamos  $U = 3Nk_B T$ .

Podemos enunciar o teorema da eqüipartição da energia de uma forma mais precisa. Vamos considerar um sistema clássico, com  $n$  graus de liberdade, dado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) = \mathcal{H}_o + \phi p_j^2 , \quad (30)$$

onde: (i)  $\mathcal{H}_o$  e  $\phi$  são funções independentes da particular coordenada  $p_j$ ; (ii) a função  $\phi$  é sempre positiva, e (iii) a coordenada  $p_j$  varia de  $-\infty$ , a  $+\infty$ . Então, temos o valor esperado

$$\langle \phi p_j^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T . \quad (31)$$

Para demonstrar esse resultado, vamos utilizar a definição de valor esperado no ensemble canônico,

$$\langle \phi p_j^2 \rangle = \frac{\int \cdots \int dq_1 \cdots dp_n \phi p_j^2 \exp[-\beta \mathcal{H}_o - \beta \phi p_j^2]}{\int \cdots \int dq_1 \cdots dp_n \exp[-\beta \mathcal{H}_o - \beta \phi p_j^2]} . \quad (32)$$

Levando em conta as restrições sobre as funções  $\phi$  e  $\mathcal{H}_o$ , podemos inicialmente fazer a integração sobre a variável  $p_j$  no numerador,

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \phi p_j^2 \exp(-\beta \mathcal{H}_o - \beta \phi p_j^2) dp_j = \exp(-\beta \mathcal{H}_o) \\ & \left\{ -\frac{\partial}{\partial \beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta \phi p_j^2) dp_j \right\} = \exp(-\beta \mathcal{H}_o) \left\{ -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{\pi}{\beta \phi} \right)^{1/2} \right\} = \\ & = \exp(-\beta \mathcal{H}_o) \frac{1}{2\beta} \left( \frac{\pi}{\beta \phi} \right)^{1/2} = \frac{1}{2\beta} \exp(-\beta \mathcal{H}_o) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta \phi p_j^2) dp_j = \\ & = \frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta \mathcal{H}_o - \beta \phi p_j^2) dp_j . \end{aligned} \quad (33)$$

Portanto, extraíndo o fator  $1/(2\beta)$ , as integrais múltiplas no numerador e no denominador da equação (32) são absolutamente idênticas, isto é,

$$\langle \phi p_j^2 \rangle = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T , \quad (34)$$

demonstrando a forma mais precisa do teorema da eqüipartição da energia.

## 6.4 GÁS MONOATÔMICO CLÁSSICO DE PARTÍCULAS INTERAGENTES

No caso de um gás monoatômico clássico com interações entre pares, o problema difícil reside no cálculo da parte configuracional da função de partição,  $Q_N$ , dada pela equação (5), na forma de uma integral múltipla que certamente não se fatoriza. Vamos fazer uma tentativa de obter pelo menos uma equação de estado aproximada, com validade numa região de baixas densidades (ou seja, para  $v = V/N$  suficientemente grande).

É comum apresentar os dados experimentais para os gases reais na forma de uma *expansão de virial*, em termos de  $1/v$ ,

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{v} + A \frac{1}{v^2} + B \frac{1}{v^3} + \dots, \quad (35)$$

onde o primeiro termo fornece a lei de Boyle e os coeficientes de correção,  $A, B, \dots$ , são funções da temperatura que se encontram tabeladas para os gases mais comuns. Uma das equações de estado mais conhecidas (e de maior sucesso) para um gás real é dada pela famosa equação de van der Waals,

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = k_B T, \quad (36)$$

onde  $a$  e  $b$  são parâmetros fenomenológicos positivos (segundo a argumentação de van der Waals, o parâmetro  $b$  estaria ligado à impenetrabilidade da matéria, refletindo o potencial intermolecular de caroço duro, enquanto o parâmetro  $a$  refletiria a pequena parte atrativa do potencial entre pares). A equação (36) dá origem ao desenvolvimento em série de potência de  $1/v$ ,

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{v} + \left( b - \frac{a}{k_B T} \right) \frac{1}{v^2} + b^2 \frac{1}{v^3} + \dots. \quad (37)$$

Vamos, então, desenvolver uma análise aproximada a fim de obter uma expressão para o coeficiente de virial  $A$  em termos dos parâmetros do potencial intermolecular e fazer uma comparação com os parâmetros fenomenológicos da equação de van der Waals.

A parte configuracional da função canônica de partição do gás monoatômico clássico pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned}
 Q_N &= \int d^3 \vec{r}_1 \cdots \int d^3 \vec{r}_N \exp \left[ -\beta \sum_{i<j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right] = \\
 &= \left( \prod_{i=1}^N \int d^3 \vec{r}_i \right) \prod_{i<j} \exp(-\beta V_{ij}) = \left( \prod_{i=1}^N \int d^3 \vec{r}_i \right) \prod_{i<j} (1 + f_{ij}),
 \end{aligned} \tag{38}$$

onde

$$V_{ij} = V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad \text{e} \quad f_{ij} = \exp(-\beta V_{ij}) - 1. \tag{39}$$

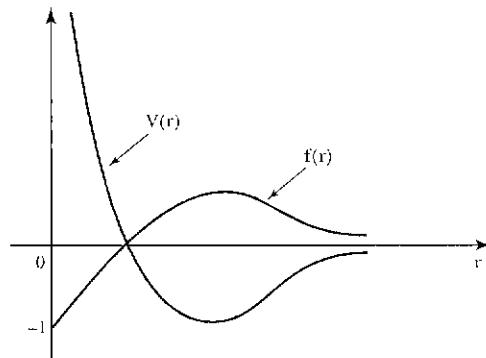


Figura 6.3 Representações esquemáticas do potencial intermolecular  $V(r)$  e da função  $f(r) = \exp(-\beta V) - 1$ .

Na figura 6.3 estão desenhados esquematicamente o potencial  $V(r)$  e a função  $f(r)$ . Para um potencial típico, deve-se notar que  $f(r) \rightarrow -1$  quando  $r \rightarrow 0$  e  $f(r) \rightarrow 0$  quando  $r \rightarrow \infty$ . Se a parte atrativa do potencial  $V(r)$  não for muito forte,  $f(r)$  não vai ser muito grande. Podemos, então, escrever uma expansão,

$$\prod_{i<j} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \text{termos superiores}. \tag{40}$$

Portanto,

$$Q_N = V^N + V^{N-2} \sum_{i<j} \int d^3 \vec{r}_i \int d^3 \vec{r}_j f_{ij} + \dots, \tag{41}$$

de onde temos

$$\begin{aligned}
\ln Q_N - N \ln V &= \ln \left\{ 1 + \frac{1}{V^2} \sum_{i < j} \int d^3 \vec{r}_i \int d^3 \vec{r}_j f_{ij} + \dots \right\} = \\
&= \frac{1}{V^2} \sum_{i < j} \int d^3 \vec{r}_i \int d^3 \vec{r}_j f_{ij} + \dots = \\
&= \frac{1}{2} N(N-1) \frac{1}{V^2} \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 f_{12} + \dots
\end{aligned} \tag{42}$$

Preparando-se para tomar o limite termodinâmico, podemos escrever

$$\ln Q_N - N \ln V \rightarrow \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr + \dots \tag{43}$$

Utilizando a equação (9), temos

$$\frac{1}{N} \ln Z = \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right) + \frac{1}{N} \ln Q_N - \ln N + 1 + O\left(\frac{\ln N}{N}\right). \tag{44}$$

Portanto, inserindo a expressão de  $\ln Q_N$ , dada pela equação (43), obtemos a energia livre de Helmholtz por partícula,

$$\begin{aligned}
f(T, v) &= -\frac{3}{2} k_B T \ln T - k_B T \ln v - k_B T c - \\
&\quad - \frac{1}{2} k_B T \frac{1}{v} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr + \dots
\end{aligned} \tag{45}$$

onde  $c$  é uma constante. Comparando com a equação (11), verificamos que o termo envolvendo uma integração representa o primeiro desvio em relação ao comportamento do gás ideal. A pressão é dada por

$$p = -\left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = \frac{k_B T}{v} - \frac{k_B T}{2v^2} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr + \dots, \tag{46}$$

ou seja,

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{v} + A \frac{1}{v^2} + \dots, \quad (47)$$

com a forma da expansão (35), onde o coeficiente de virial  $A$  é dado por

$$A = -2\pi \int_0^\infty r^2 f(r) dr. \quad (48)$$

Para um potencial intermolecular com um caroço duro e uma pequena parte atrativa, como esquematizado na figura 6.4, temos

$$A = -2\pi \int_0^\infty r^2 \left[ e^{-\beta V(r)} - 1 \right] dr = \frac{2\pi}{3} r_0^3 - \frac{14\pi}{3} r_0^3 \left( e^{\beta V_0} - 1 \right). \quad (49)$$

Para  $V_0$  muito pequeno, temos, finalmente,

$$A \rightarrow \frac{2\pi r_0^3}{3} - \frac{14\pi r_0^3 V_0}{3 k_B} \frac{1}{T}, \quad (50)$$

de onde vêm os parâmetros fenomenológicos da equação de van der Waals,

$$b = -\frac{2\pi r_0^3}{3} \quad c \quad a = \frac{14\pi r_0^3 V_0}{3}, \quad (51)$$

confirmando a sua interpretação em termos de um potencial intermolecular com um caroço duro e uma pequena parte atrativa.

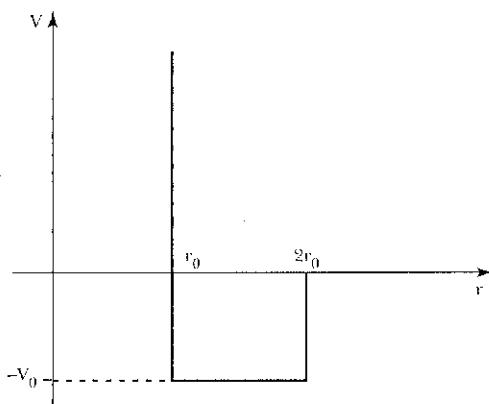


Figura 6.4 Potencial intermolecular com um caroço duro e uma pequena parte atrativa.

## \*6.5 LIMITE TERMODINÂMICO DE UM SISTEMA CONTÍNUO

Vamos agora utilizar o formalismo do ensemble canônico no espaço de fase clássico para dar uma idéia dos avanços realizados nas tentativas de colocar a mecânica estatística de equilíbrio em bases matemáticas rigorosas. Para estabelecer com precisão a idéia de limite termodinâmico, vamos considerar uma seqüência de domínios tridimensionais  $\Omega_k$ , com volume  $V_k$ , para  $k = 1, 2, 3, \dots$ , tal que  $V_{k+1} > V_k$ , com  $N_k$  partículas e volume específico  $v_k = V_k/N_k$  fixo. A função canônica de partição do domínio  $\Omega_k$  pode ser escrita como

$$Z_k = \frac{1}{\lambda^{3N_k}} Q_k , \quad (52)$$

onde

$$\lambda = \frac{\sqrt{2\pi mk_B T}}{h} , \quad (53)$$

e

$$Q_k = \frac{1}{N_k!} \int_{\Omega_k} \dots \int \exp \left[ -\beta \sum_{1 \leq i \leq j \leq N_k} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right] d^3 \vec{r}_1 \cdots d^3 \vec{r}_{N_k} . \quad (54)$$

Para obter a energia livre por partícula, vamos definir a função

$$f_k = \frac{1}{N_k} \ln Z_k , \quad (55)$$

e examinar para quais potenciais  $V(r)$  e domínios  $\Omega_k$  existe o limite

$$f(T, v) = \lim_{k \rightarrow \infty} f_k . \quad (56)$$

Quase todas as formas de domínios  $\Omega_k$ , desde que a área da superfície não cresça com uma potência superior a  $V_k^{2/3}$ , são compatíveis com a existência do limite. O problema central reside na forma do potencial entre pares.

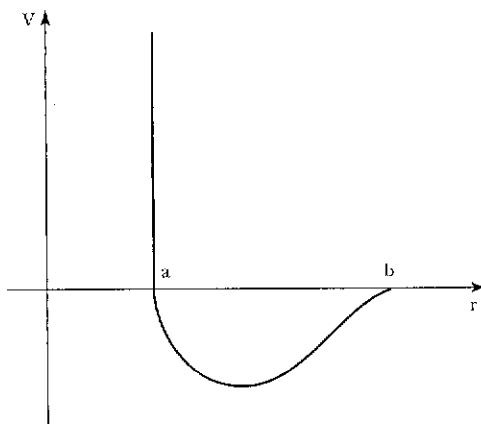


Figura 6.5 Potencial intermolecular utilizado para provar a existência do limite termodinâmico num sistema clássico.

Por simplicidade, vamos considerar um potencial entre pares da forma

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & \text{se } 0 \leq r \leq a, \\ < 0, & \text{se } a < r < b, \\ 0, & \text{se } r \geq b, \end{cases} \quad (57)$$

que seja limitado inferiormente, isto é, tal que  $-c < V(r) < 0$ , com  $c > 0$ , para  $a < r < b$  (ver figura 6.5). Um potencial desse tipo foi, de fato, utilizado por van Hove, em uma das primeiras tentativas de provar a existência do limite termodinâmico [que depois foram colocadas em bases rigorosas por David Ruelle, Michael Fisher e vários outros investigadores; ver, por exemplo, M. E. Fisher, "The Free Energy of a Macroscopic System", *Arch. Rat. Mech. Anal.* **17**, 377 (1964)]. Vamos agora supor que cada elemento da seqüência  $\{\Omega_k\}$  seja constituído por um conjunto de cubos de volume  $V_k$ , mas separados por uma parede de espessura  $a$ . Para  $k=1$ , o domínio  $\Omega_1$  é constituído por um único cubo de volume  $V_1$  e paredes de espessura  $a/2$ . Na figura 6.6 ilustramos em duas dimensões a formação do domínio  $\Omega_{k+1}$  a partir do domínio  $\Omega_k$ . O domínio  $\Omega_{k+1}$ , com volume  $V_{k+1} = 8V_k$  e  $N_{k+1} = 8N_k$  partículas, é constituído por 8 cubos de volume  $V_k$ .

Notando que há  $(8N_{k-1})!/(N_{k-1}!)^8$  maneiras de arranjar  $N_k$  partículas dentro dos oito cubos idênticos do domínio  $\Omega_{k-1}$ , não é difícil estabelecer a desigualdade

$$Z_k \geq (Z_{k-1})^8. \quad (58)$$

Portanto,

$$f_k \geq f_{k-1} , \quad (59)$$

provando que a seqüência  $\{f_k\}$  é monotonicamente crescente. Para estabelecer a existência do limite termodinâmico, resta agora uma etapa adicional que consiste em encontrar um limite superior para essa seqüência. O potencial de van Hove certamente obedece a condição de estabilidade

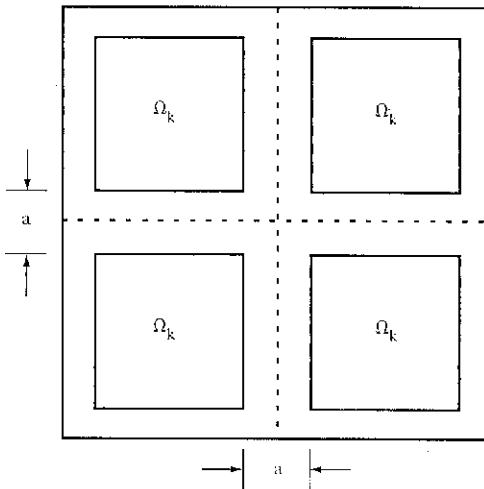


Figura 6.6 Formação do domínio  $\Omega_{k+1}$  a partir do domínio  $\Omega_k$ .

$$\sum_{1 \leq i \leq j \leq N} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) > -BN , \quad (60)$$

para qualquer valor de  $N$  e para quaisquer configurações do sistema, onde  $B$  é uma constante positiva e independente de  $N$ . Isso pode ser facilmente verificado, pois, como  $V(r) = 0$  para  $r \geq b$ , somente um número finito de partículas, ou seja, as partículas com diâmetro  $a$  que podem ser empacotadas dentro de uma esfera de raio  $b$  é que interagem com uma determinada partícula. Então, temos

$$Z_N < \frac{1}{N_k!} V_k^{N_k} \exp(\beta BN_k) , \quad (61)$$

ou seja,

$$\ln Z_k < N_k \ln V_k + \beta BN_k - N_k \ln N_k + N_k , \quad (62)$$

pois  $\ln N! > N \ln N - N$ . Conseqüentemente, temos o limite desejado,

$$f_k = \frac{1}{N_k} \ln Z < \beta B + 1 + \ln v . \quad (63)$$

Na realidade, esse resultado poderia ter sido obtido com condições bem menos restritivas sobre o potencial. Bastaria que fossem satisfeitas as condições de Fisher: (i)  $V(r) > -c$ , onde  $c$  é uma constante positiva; (ii)  $|V(r)| \leq A/r^d + \epsilon$ , para  $r \rightarrow \infty$ , onde  $A$  e  $\epsilon$  são constantes positivas e  $d$  é a dimensionalidade do sistema, e (iii)  $|V(r)| > A'/r^d + \epsilon'$ , para  $r \rightarrow 0$ , onde  $A'$  e  $\epsilon'$  são constantes positivas.

Para mostrar que a energia livre por partícula é uma função convexa do volume específico, vamos considerar a mesma seqüência  $\{\Omega_k\}$  de cubos, mas restringindo os domínios de integração de tal forma que  $N_{k-1}^{(1)}$  partículas permaneçam dentro de quatro cubos pertencentes a  $\Omega_{k-1}$ , enquanto as  $N_{k-1}^{(2)}$  partículas restantes permanecem dentro de outros quatro cubos. Vamos também considerar fixos os volumes específicos  $v_1 = V_{k-1}/N_{k-1}^{(1)}$  e  $v_2 = V_{k-1}/N_{k-1}^{(2)}$ . Então, é fácil verificar a desigualdade

$$Z_k(\Omega_k, N_k, T) \geq \left[ Z_{k-1}(\Omega_{k-1}, N_{k-1}^{(1)}, T) \right]^4 \left[ Z_{k-1}(\Omega_{k-1}, N_{k-1}^{(2)}, T) \right]^4 , \quad (64)$$

onde

$$N_k = 4N_{k-1}^{(1)} + 4N_{k-1}^{(2)} . \quad (65)$$

Portanto, temos

$$\frac{1}{V_k} \ln Z_k \geq \frac{4}{V_k} \ln Z_{k-1}(\Omega_{k-1}, N_{k-1}^{(1)}, T) + \frac{4}{V_k} \ln Z_{k-1}(\Omega_{k-1}, N_{k-1}^{(2)}, T) . \quad (66)$$

Definindo a função

$$g_k(\rho) = \frac{1}{V_k} \ln Z_k(\Omega_k, N_k, T) , \quad (67)$$

com  $\rho = N_k/V_k$ , e levando em conta que  $V_k = 8V_{k-1}$ , temos

$$g_k(\rho) \geq \frac{1}{2} g_{k-1}(\rho_1) + \frac{1}{2} g_{k-1}(\rho_2) , \quad (68)$$

onde  $\rho_1 = 1/v_1$  e  $\rho_2 = 1/v_2$ . Como

$$\rho = \frac{1}{2} \rho_1 + \frac{1}{2} \rho_2 , \quad (69)$$

também temos

$$g_k\left(\frac{\rho_1 + \rho_2}{2}\right) \geq \frac{1}{2} g_{k-1}(\rho_1) + \frac{1}{2} g_{k-1}(\rho_2) . \quad (70)$$

No limite  $k \rightarrow \infty$ , temos, finalmente,

$$g\left(\frac{\rho_1 + \rho_2}{2}\right) \geq \frac{1}{2} g(\rho_1) + \frac{1}{2} g(\rho_2) , \quad (71)$$

provando que  $g(\rho)$  é uma função côncava de  $\rho$ . Como

$$f(v) = vg\left(\frac{1}{v}\right) , \quad (72)$$

é fácil mostrar que  $f=f(v)$  também é uma função côncava de  $v$ . Portanto, a energia livre de Helmholtz por partícula, obtida por meio de uma multiplicação de  $f(v)$  por  $-1/\beta$ , é uma função convexa do volume específico  $v$ . Uma exposição mais detalhada dessas questões pode ser encontrada no capítulo 3 do texto de Colin J. Thompson, *Classical Equilibrium Statistical Mechanics*, Oxford, Clarendon Press, 1988, em que essa seção foi inteiramente baseada.

## EXERCÍCIOS

1. Um sistema de  $N$  partículas clássicas ultra-relativísticas, dentro de um recipiente de volume  $V$ , a uma temperatura  $T$ , é definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N c |\vec{p}_i| ,$$

onde a constante  $c$  é positiva. Obtenha uma expressão para a função canônica de partição. Calcule a entropia por partícula como função da temperatura e do volume específico. Qual a expressão do calor específico a volume constante?

2. Considere um conjunto de  $N$  osciladores unidimensionais, descrito pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^n \right],$$

onde  $n$  é um número par e positivo. Utilize o formalismo canônico para obter uma expressão para o calor específico clássico desse sistema.

3. Considere um sistema clássico de  $N$  moléculas diatômicas muito fracamente interagentes, dentro de um recipiente de volume  $V$ , a uma dada temperatura  $T$ . O hamiltoniano de uma única molécula é dado por

$$\mathcal{H}_m = \frac{1}{2m} (\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2) + \frac{1}{2} K |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2 ,$$

onde  $\kappa > 0$  é uma constante elástica. Obtenha uma expressão para a energia livre de Helmholtz desse sistema. Calcule o calor específico a volume constante. Calcule o diâmetro molecular médio,

$$D = \left\{ \langle |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2 \rangle \right\}^{1/2} .$$

Como ficariam as respostas anteriores para um hamiltoniano do tipo

$$\mathcal{H}_m = \frac{1}{2m} (\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2) + \varepsilon |r_{12} - r_o|^2 ,$$

onde  $\varepsilon$  e  $r_o$  são constantes positivas e  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ ?

4. Desprezando o movimento vibracional, uma molécula diatônica pode ser tratada como um rotor rígido tridimensional. O hamiltoniano  $\mathcal{H}_m$  da molécula é escrito na forma de um termo translacional  $\mathcal{H}_{tr}$  somado com um termo rotacional  $\mathcal{H}_{rot}$  (isto é,  $\mathcal{H}_m = \mathcal{H}_{tr} + \mathcal{H}_{rot}$ ). Considere um sistema de  $N$  moléculas dessa natureza, muito fracamente interagentes, dentro de um recipiente de volume  $V$ , a uma dada temperatura  $T$ .

- (i) Obtenha uma expressão para  $\mathcal{H}_{rot}$  em coordenadas esféricas. Mostre que a função canônica de partição desse sistema se fatoriza. Obtenha a con-

tribuição do termo rotacional para a função de partição e uma expressão para o calor específico a volume constante.

- (ii) Suponha agora que cada molécula possua um momento de dipolo elétrico permanente  $\vec{\mu}$  e que o sistema se encontre na presença de um campo elétrico externo  $\vec{E}$  (com o dipolo  $\vec{\mu}$  dirigido ao longo do eixo do rotor). Como se modifica a parte rotacional do hamiltoniano? Obtenha uma expressão para a polarização por molécula em função do campo e da temperatura. Calcule a suscetibilidade elétrica do sistema.
5. Considere um gás clássico de  $N$  moléculas fracamente interagentes, a temperatura  $T$ , na presença de um campo elétrico  $\vec{E}$ . Como não há momento de dipolo permanente, qualquer polarização será induzida pelo campo. Podemos, então, supor que o hamiltoniano de cada molécula seja dado pela soma de um termo de translação com um “termo interno”. Esse termo interno envolve uma energia elástica, isotrópica, que tende a preservar a forma da molécula, e um termo de interação com o campo. A parte configuracional do hamiltoniano interno é dada por
- $$\mathcal{H} = \frac{1}{2} m \omega_o^2 r^2 - q \vec{E} \cdot \vec{r} .$$
- Calcule a polarização por molécula em função do campo e da temperatura e a suscetibilidade elétrica. Compare com os resultados do problema anterior. Faça alguns comentários sobre as diferenças mais marcantes. Você conhece exemplos físicos correspondentes a esses modelos?
6. A equação de estado para o nitrogênio gasoso a baixas densidades pode ser escrita na forma

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + A(T) \frac{N}{V} .$$

Na tabela abaixo estão alguns dados experimentais para o segundo coeficiente de virial,  $A(T)$ , em função da temperatura.

$T(K)$	$A / k_B (K/atm)$
100	-1,80
200	-0,426
300	-0,0549
400	0,112
500	0,205

Suponha que o potencial intermolecular do nitrogênio gasoso seja dado por

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & 0 < r < \sigma, \\ -\varepsilon, & \sigma < r \leq r_0, \\ 0, & r > r_0. \end{cases}$$

Utilize os dados experimentais para determinar os melhores valores dos parâmetros  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  e  $r_0$  (note que a equação de estado deve ser expandida até segunda ordem).

## ENSEMBLE GRANDE CANÔNICO E ENSEMBLE DAS PRESSÕES

O ensemble canônico representa um sistema termodinâmico em contato com um reservatório térmico, a uma temperatura fixa, bem definida. No caso de um fluido puro, a função de partição canônica depende da temperatura, do volume e do número de partículas; a conexão com a termodinâmica é realizada por meio da energia livre de Helmholtz. Em situações mais gerais, podemos considerar um sistema acoplado a um reservatório capaz de fixar outros campos termodinâmicos, como a pressão ou o potencial químico.

O *ensemble das pressões* está associado a um sistema em contato com um reservatório térmico (com a temperatura fixa) e de volume ou trabalho (com a pressão fixa). No caso de um fluido puro, as variáveis independentes são a temperatura, a pressão e o número de partículas. A conexão com a termodinâmica é proporcionada pela *energia livre de Gibbs*. Na prática, este não é um ensemble muito utilizado, embora haja fenômenos de interesse, como certas reações químicas, que ocorrem a pressão constante (da atmosfera).

O *ensemble grande canônico*, também conhecido como grande ensemble, está associado a um sistema em contato com um reservatório térmico (com a temperatura fixa) e de partículas (com o potencial químico fixo). Portanto, a energia e o número de partículas podem flutuar em torno de seus respectivos valores médios, com desvios quadráticos que devem ser muito pequenos para sistemas suficientemente grandes. No caso de um fluido puro, as variáveis independentes são a temperatura, o volume e o potencial químico. A conexão com a termodinâmica se realiza por meio do *grande potencial termodinâmico*. O ensemble grande canônico é muito útil em diversas circunstâncias, como no

caso quântico, para tratar o problema de um gás de partículas (o formalismo do ensemble grande canônico é particularmente adaptável à linguagem da segunda quantização).

No caso de sistemas mais complexos, podemos construir outros ensembles estatísticos, adaptáveis a situações físicas de interesse, colocando o sistema sob consideração em contato com um reservatório adequado. Neste capítulo, no entanto, vamos restringir-nos aos exemplos do ensemble das pressões e do ensemble grande canônico, com aplicações a um fluido simples. É importante observar que qualquer ensemble generalizado pode ser construído exatamente da mesma maneira. No limite termodinâmico esperamos que todos esses ensembles fornecam os mesmos resultados físicos (ou seja, que os potenciais termodinâmicos respectivos estejam devidamente relacionados mediante uma transformação de Legendre). A utilização de um ensemble particular deve ser ditada pelas conveniências físicas ou matemáticas do problema estudado.

## 7.1 ENSEMBLE DAS PRESSÕES

Vamos considerar um sistema  $S$  em contato com um reservatório  $R$  de calor e de trabalho (isto é, com temperatura e pressão fixas). O sistema composto está isolado, com energia total  $E_0$  e volume total  $V_0$ . A parede ideal que separa os subsistemas é diatérmica e móvel, mas impermeável à passagem de partículas. Portanto, a probabilidade do sistema  $S$  ser encontrado num *particular estado microscópico*  $j$ , com energia  $E_j$  e volume  $V_j$ , pode ser escrita como

$$P_j = c \Omega_R(E_0 - E_j, V_0 - V_j), \quad (1)$$

onde  $c$  é uma constante e  $\Omega_R(E, V)$  é o número de estados microscópicos acessíveis ao reservatório  $R$ , com energia  $E$  e volume  $V$ . Podemos, então, escrever a expansão

$$\begin{aligned} \ln P_j = & \text{constante} + \left( \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \right)_{E_0, V_0} (-E_j) + \\ & + \left( \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial V} \right)_{E_0, V_0} (-V_j) + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Usando a definição de entropia dada pelo segundo postulado da mecânica estatística, temos

$$\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} \quad \text{e} \quad \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial V} = \frac{p}{k_B T}, \quad (3)$$

onde  $T$  e  $p$  são a temperatura e a pressão do reservatório. No limite de um reservatório suficientemente grande, podemos abandonar os termos de segunda ordem na expansão (2) para escrever

$$\ln P_j = \text{constante} - \frac{E_j}{k_B T} - \frac{pV_j}{k_B T}, \quad (4)$$

ou seja,

$$P_j = \frac{1}{Y} \exp(-\beta E_j - \beta pV_j), \quad (5)$$

onde a função de partição  $Y$  é dada por

$$Y = \sum_j \exp(-\beta E_j - \beta pV_j). \quad (6)$$

O ensemble das pressões é constituído pelo conjunto  $\{j, P_j\}$  de microestados e suas respectivas probabilidades, dadas pela equação (5). No caso de um fluido puro, a função de partição  $Y$  depende das variáveis  $T$ ,  $p$  e  $N$ .

#### (A) CONEXÃO COM A TERMODINÂMICA

A soma sobre os microestados na equação (6) pode ser feita em duas etapas: fixando o volume  $V$  e depois somando sobre todos os valores de  $V$ . Então, temos

$$Y = \sum_V \exp(-\beta pV) \sum_j \exp[-\beta E_j(V)], \quad (7)$$

onde a soma em  $j$  deve ser restrita aos microestados com volume  $V$ . Essa última soma, no entanto, é a própria função de partição canônica para um sistema a temperatura  $T$  e com volume  $V$ . Portanto, utilizando a notação  $Z = Z(\beta, V)$  para enfatizar a dependência da função canônica de partição com a temperatura e o volume, também podemos escrever

$$Y = \sum_V \exp(-\beta pV) Z(\beta, V). \quad (8)$$

Para estabelecer a conexão com a termodinâmica, podemos substituir a soma da equação (8) pelo seu termo máximo,

$$Y = \sum_V \exp(-\beta pV + \ln Z) \sim \exp\left[-\beta \min_V (-k_B T \ln Z + pV)\right]. \quad (9)$$

Reconhecendo a identificação estabelecida no capítulo anterior entre  $-k_B T \ln Z$  e a energia livre de Helmholtz  $F$ , temos

$$Y \sim \exp\left[-\beta \min_V \{F + pV\}\right], \quad (10)$$

onde o processo de minimização é equivalente a uma transformação de Legendre da função energia livre de Helmholtz  $F$  em relação ao volume  $V$ , produzindo a função energia livre de Gibbs  $G$  (que deve depender da temperatura e da pressão). Esse raciocínio heurístico sugere que a conexão entre o ensemble das pressões e a termodinâmica seja dada pela correspondência

$$Y \rightarrow \exp(-\beta G). \quad (11)$$

No caso de um fluido puro, podemos explicitar as variáveis independentes,

$$G = G(T, p, N) \rightarrow -\frac{1}{\beta} \ln Y(T, p, N). \quad (12)$$

Na realidade, a conexão deve ser definida no limite termodinâmico, que, nesse caso, significa tomar  $N \rightarrow \infty$ , com temperatura e pressão fixas,

$$g(T, p) = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Y(T, p, N). \quad (13)$$

Utilizando a relação de Euler da termodinâmica, mostra-se que  $G = U - TS + pV = N\mu$ . Portanto, a energia livre de Gibbs por partícula,  $g = G/N$ , é o potencial químico em função da temperatura e da pressão.

## (B) FLUTUAÇÕES DA ENERGIA E DO VOLUME

Os valores esperados da energia e do volume são dados pelas expressões

$$\langle E_j \rangle = Y^{-1} \sum_j E_j \exp(-\beta E_j - \beta p V_j) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Y + \frac{p}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \ln Y \quad (14)$$

e

$$\langle V_j \rangle = Y^{-1} \sum_j V_j \exp(-\beta E_j - \beta p V_j) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \ln Y. \quad (15)$$

Não é difícil perceber que esses valores médios correspondem, de fato, aos valores termodinâmicos da energia e do volume do sistema quando se faz a identificação entre  $-k_B T \ln Y$  e energia livre de Gibbs  $G$ .

O desvio quadrático médio do volume pode ser escrito na forma

$$\begin{aligned} \langle (\Delta V)^2 \rangle &= \left\langle (V_j - \langle V_j \rangle)^2 \right\rangle = \langle V_j^2 \rangle - \langle V_j \rangle^2 = \\ &= Y^{-1} \sum_j V_j^2 \exp(-\beta E_j - \beta p V_j) - \\ &- \left[ Y^{-1} \sum_j V_j \exp(-\beta E_j - \beta p V_j) \right]^2 = \frac{1}{\beta^2} Y^{-1} \frac{\partial^2 Y}{\partial p^2} - \\ &- \frac{1}{\beta^2} \left[ Y^{-1} \frac{\partial Y}{\partial p} \right]^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial p} \left( Y^{-1} \frac{\partial Y}{\partial p} \right) = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial}{\partial p} \ln Y \right). \end{aligned}$$

Lançando mão da conexão com a termodinâmica, temos

$$\frac{\partial}{\partial p} \ln Y \rightarrow -\beta \frac{\partial G}{\partial p} = -\beta V.$$

Portanto,

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} = k_B T V \kappa_T \geq 0, \quad (16)$$

onde  $V$  é o volume termodinâmico e  $\kappa_T$  é a compressibilidade isotérmica (que é uma grandeza sempre positiva). O desvio relativo se anula com  $\sqrt{V}$  para um sistema suficientemente grande. No entanto, as flutuações do volume (ou seja, da densidade, pois o número de partículas está fixo) poderão ser muito grandes nas regiões críticas, em que a compressibilidade cresce exageradamente.

### (C) EXEMPLO: GÁS IDEAL MONOATÔMICO CLÁSSICO

No capítulo anterior vimos que a função canônica de partição do gás ideal monoatômico clássico pode ser escrita na forma

$$Z = Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} Z_1^N, \quad (17)$$

onde

$$Z_1 = \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} V. \quad (18)$$

Portanto, utilizando uma forma contínua da equação (8), podemos escrever

$$\begin{aligned} Y(T, p, N) &= \int_0^\infty dV \exp(-\beta pV) Z(T, V, N) = \\ &= \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} \int_0^\infty V^N \exp(-\beta pV) dV. \end{aligned} \quad (19)$$

Notando que

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = (-1)^n \frac{d^n}{d\alpha^n} \int_0^\infty e^{-\alpha x} dx = (-1)^{2n} n! \alpha^{-n-1}, \quad (20)$$

onde  $\alpha > 0$  e  $n$  é inteiro, temos

$$Y(T, p, N) = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} \frac{N!}{(\beta p)^{N+1}}. \quad (21)$$

Portanto,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Y = \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right) - \ln(\beta p), \quad (22)$$

de onde obtemos a energia livre de Gibbs por partícula,

$$g = g(T, p) = -\frac{3}{2} k_B T \ln \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) - k_B T \ln \frac{k_B T}{p}. \quad (23)$$

Não é difícil verificar que essa expressão corresponde, de fato, a uma transformada de Legendre da energia livre de Helmholtz por partícula,  $f = f(T, v)$ , obtida no capítulo anterior, no contexto do ensemble canônico.

As equações de estado na representação de Gibbs são dadas por

$$s = - \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} k_B \ln T - k_B \ln p + \text{constante}, \quad (24)$$

de onde obtemos o calor específico a pressão constante,

$$c_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} k_B, \quad (25)$$

e

$$v = \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = \frac{k_B T}{p}, \quad (26)$$

que corresponde à lei de Boyle.

Antes de encerrar essa discussão, seria interessante notar que mudando as variáveis na integral da equação (19) podemos escrever a função de partição na forma

$$Y = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} N \exp(N \ln N) \int_0^\infty dv \exp[N(\ln v - \beta p v)]. \quad (27)$$

Para calcular  $Y$  no limite termodinâmico ( $N \rightarrow \infty$ ), temos, então, de obter uma forma assintótica, no limite de  $N$  grande, de uma integral do tipo

$$I(N) = \int_0^{\infty} dv \exp[Nf(v)]. \quad (28)$$

Esse cálculo é um exemplo de aplicação do método de integração assintótica de Laplace, de enorme importância em problemas de física estatística. Se a função  $f(v) = \ln v - \beta p v$  tiver um máximo na parte positiva do eixo real, a contribuição para a integral  $I(N)$  vem essencialmente das vizinhanças desse máximo. De acordo com o procedimento utilizado no capítulo 1, no contexto do problema do caminho aleatório, vamos expandir o expoente do integrando em torno do máximo,

$$f(v) = f(v_0) - \frac{1}{2} \beta^2 p^2 (v - v_0)^2 + \dots, \quad (29)$$

onde  $v_0 = (\beta p)^{-1}$ . Então temos a forma assintótica

$$\begin{aligned} I(N) &\sim \exp\left[Nf\left(\frac{1}{\beta p}\right)\right] \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{1}{2} N \beta^2 p^2 x^2\right] dx = \\ &= \exp\left[-N \ln(\beta p) - N\right] \left(\frac{2\pi}{N \beta^2 p^2}\right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (30)$$

Portanto, podemos escrever

$$Y \sim \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2} N \exp\left[N \ln N - N \ln(\beta p) - N\right] \left(\frac{2\pi}{N \beta^2 p^2}\right)^{1/2}, \quad (31)$$

de onde obtemos

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Y = \frac{3}{2} \ln\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right) - \ln(\beta p), \quad (32)$$

em perfeita concordância com a equação (22).

## 7.2 ENSEMBLE GRANDE CANÔNICO

Vamos agora considerar um sistema  $S$  em contato com um reservatório  $R$  de calor e de partículas (isto é, com a temperatura e o potencial químico fixos). O sistema composto está isolado, com energia total  $E_0$  e número total de partículas  $N_0$  (por simplicidade, consideraremos um sistema puro, com um único tipo de componente). A parede ideal que separa os subsistemas é diatérmica e permeável, mas permanece fixa, impedindo quaisquer alterações de volume. Utilizando o postulado fundamental da mecânica estatística, a probabilidade de o sistema  $S$  ser encontrado num *particular estado microscópico*  $j$ , com energia  $E_j$  e número de partículas  $N_j$ , pode ser escrita na forma

$$P_j = c \Omega_R(E_0 - E_j, N_0 - N_j), \quad (33)$$

onde  $c$  é uma constante e  $\Omega_R(E, N)$  é o número de estados microscópicos acessíveis ao reservatório  $R$  com energia  $E$  e número de partículas  $N$  (estamos omitindo a dependência com o volume, que sempre permanece fixo). Podemos, então, escrever a expansão de Taylor

$$\begin{aligned} \ln P_j = & \text{constante} + \left( \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \right)_{E_0, N_0} (-E_j) + \\ & + \left( \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N} \right)_{E_0, N_0} (-N_j) + \dots . \end{aligned} \quad (34)$$

Usando a definição de entropia proporcionada pelo segundo postulado da mecânica estatística, temos

$$\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} \quad \text{e} \quad \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N} = -\frac{\mu}{k_B T}, \quad (35)$$

onde  $T$  e  $\mu$  são a temperatura e o potencial químico do reservatório. No limite de um reservatório suficientemente grande, podemos abandonar os termos de segunda ordem na expansão (34). Portanto, temos

$$\ln P_j = \text{constante} - \frac{E_j}{k_B T} + \frac{\mu N_j}{k_B T}, \quad (36)$$

ou seja,

$$P_j = \frac{1}{\Xi} \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j), \quad (37)$$

onde a grande função de partição  $\Xi$  é dada por

$$\Xi = \sum_j \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j). \quad (38)$$

O ensemble grande canônico é constituído pelo conjunto  $\{j, P_j\}$ , de microestados  $j$  com as suas respectivas probabilidades  $P_j$  dadas pela equação (37). No caso de um fluido puro, a grande função de partição  $\Xi$  depende das variáveis  $T$ ,  $V$  e  $\mu$ .

#### (A) CONEXÃO COM A TERMODINÂMICA

Como no caso do ensemble das pressões, a soma sobre os microestados na equação (38) pode ser rearranjada. Somando-se primeiro sobre os estados com um número fixo de partículas e depois efetuando uma soma sobre todos os valores de  $N$ , temos

$$\Xi = \sum_N \exp(\beta \mu N) \sum_j \exp[-\beta E_j(N)], \quad (39)$$

onde a soma em  $j$  deve ser restrita aos microestados com um determinado número  $N$  de partículas. Essa soma, no entanto, é uma função de partição canônica. Portanto, utilizando a notação  $Z = Z(\beta, N)$ , para evidenciar a dependência com  $\beta$  e  $N$ , também podemos escrever

$$\Xi = \sum_N \exp(\beta \mu N) Z(\beta, N). \quad (40)$$

Para estabelecer a conexão com a termodinâmica, vamos substituir a soma na equação (40) pelo seu termo máximo,

$$\Xi = \sum_N \exp(\beta \mu N + \ln Z) \sim \exp\left[-\beta \min_N (-k_B T \ln Z - \mu N)\right]. \quad (41)$$

Reconhecendo a identificação entre  $-k_B T \ln Z$  e a energia livre de Helmholtz  $F$ , também podemos escrever

$$\Xi \sim \exp \left[ -\beta \min_N \{F - \mu N\} \right], \quad (42)$$

onde o processo de minimização é equivalente a uma transformação de Legendre da função energia livre de Helmholtz  $F$  em relação ao número de partículas  $N$ , produzindo o grande potencial termodinâmico  $\Phi$  (que deve depender da temperatura e do potencial químico). Esse raciocínio heurístico sugere que a conexão entre o ensemble grande canônico e a termodinâmica seja dada pela correspondência

$$\Xi \rightarrow \exp(-\beta \Phi). \quad (43)$$

No caso de um fluido puro, podemos explicitar as variáveis independentes,

$$\Phi = \Phi(T, V, \mu) \rightarrow -\frac{1}{\beta} \ln \Xi(T, V, \mu). \quad (44)$$

Na realidade, a conexão deve ser definida no limite termodinâmico, que, nesse caso, corresponde ao limite  $V \rightarrow \infty$ , com a temperatura e o potencial químico fixos,

$$\phi(T, \mu) = -\frac{1}{\beta} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi(T, V, \mu), \quad (45)$$

onde  $\phi = \phi(T, \mu)$  é o grande potencial termodinâmico por volume. Utilizando a relação de Euler da termodinâmica, mostra-se que  $\Phi = U - TS - N\mu = -pV$ . Portanto, o grande potencial termodinâmico por volume,  $\phi = \Phi/V$ , corresponde ao valor negativo da pressão (como função da temperatura e do potencial químico).

## (B) FLUTUAÇÕES DA ENERGIA E DO NÚMERO DE PARTÍCULAS

No grande ensemble, a energia e o número de partículas podem flutuar em torno dos valores esperados,

$$\langle E_j \rangle = \Xi^{-1} \sum_j E_j \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \quad (46)$$

$$\langle N_j \rangle = \Xi^{-1} \sum_j N_j \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi. \quad (47)$$

O valor esperado da energia pode ser escrito de uma maneira mais simples, semelhante à forma adotada no ensemble canônico, se usarmos a definição de fugacidade (também chamada atividade),

$$z = \exp(\beta \mu), \quad (48)$$

a fim de expressar a grande função de partição  $\Xi$  em termos das novas variáveis independentes  $z$  e  $\beta$  (e do volume  $V$ , que permanece fixo e vai ser omitido para simplificar a notação). Assim, temos

$$\Xi = \Xi(z, \beta) = \sum_j z^{N_j} \exp(-\beta E_j) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(\beta, N), \quad (49)$$

onde a última soma é um polinômio em  $z$ , cujo coeficiente do termo genérico  $z^N$  é uma função canônica de partição para um sistema com  $N$  partículas. Em termos dessas novas variáveis, podemos, então, escrever

$$\langle E_j \rangle = \Xi^{-1} \sum_j E_j z^{N_j} \exp(-\beta E_j) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(z, \beta). \quad (50)$$

que é análoga (mudando  $\Xi$  por  $Z$ ) à fórmula do valor esperado da energia no ensemble canônico. Também temos

$$\langle N_j \rangle = \Xi^{-1} \sum_j N_j z^{N_j} \exp(-\beta E_j) = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(z, \beta). \quad (51)$$

Utilizando a equação (44) para o grande potencial termodinâmico, é fácil mostrar que os valores esperados  $\langle E_j \rangle$  e  $\langle N_j \rangle$  correspondem, de fato, aos valores termodinâmicos da energia interna  $U$  e do número de partículas  $N$  do sistema sob consideração.

O desvio quadrático médio do número de partículas é dado pela expressão

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \left\langle \left( N_j - \langle N_j \rangle \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \right]. \quad (52)$$

Portanto, utilizando a identificação dada pela equação (44) para o grande potencial termodinâmico, temos

$$\left\langle \left( N_j - \langle N_j \rangle \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{\beta} \left[ \frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_{T,V}, \quad (53)$$

onde  $N$  é o número termodinâmico de partículas (que corresponde ao valor esperado  $\langle N_j \rangle$ ). Como o desvio quadrático médio é positivo (e o volume está fixo), mantendo a temperatura constante, a concentração  $\rho = N/V$  deve aumentar com o potencial químico. Vamos agora escrever a expressão do desvio quadrático médio em termos de grandezas mais conhecidas. Utilizando a relação de Gibbs-Duhem da termodinâmica, temos

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp. \quad (54)$$

Portanto,

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{V}{N} \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} \quad \text{e} \quad \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{V}{N} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N}. \quad (55)$$

Utilizando agora a representação de Helmholtz da termodinâmica, podemos escrever a relação de Maxwell

$$\left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N}. \quad (56)$$

Portanto, temos

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = - \frac{V}{N} \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left( \frac{V}{N} \right)^2 \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{V}{N^2 \kappa_T}, \quad (57)$$

onde  $\kappa_T$  é a compressibilidade isotérmica. Então, podemos, finalmente, escrever

$$\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle = \left\langle \left( N_j - \langle N_j \rangle \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = N \frac{k_B T \kappa_T}{v} \geq 0, \quad (58)$$

mostrando que a positividade do desvio quadrático médio está relacionada com o sinal da compressibilidade isotérmica (ou seja, com requisitos bastante profundos de estabilidade termodinâmica). O desvio relativo será dado por

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle}}{\langle N_j \rangle} = \left( \frac{k_B T \kappa_T}{v} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (59)$$

que tende a zero com  $\sqrt{N}$  para  $N$  suficientemente grande. As flutuações da densidade, no entanto, tornam-se exageradamente grandes nas vizinhanças de um ponto crítico, quando  $\kappa_T \rightarrow \infty$ . Há um fenômeno espetacular de opalescência crítica, que permite uma visualização direta das flutuações de densidade em um fluido. Nas experiências de opalescência, joga-se luz monocromática sobre uma ampola contendo um determinado fluido. Acima da temperatura crítica, quando existe apenas uma fase homogênea, ou abaixo dela, quando existe um menisco bem definido separando duas fases com densidades distintas, a luz é espalhada de forma homogênea e uniforme. A opalescência começa a ocorrer nas vizinhanças da temperatura crítica, quando o desvio quadrático da densidade é muito grande, ocasionando a existência de uma enorme variedade de regiões macroscópicas do fluido, caracterizadas por diferentes valores da densidade. A luz, com um comprimento de onda bem definido, é refletida de forma diferente pelas regiões de densidades distintas, produzindo um tipo de brilho e luminosidade que é conhecido como opalescência crítica.

### (C) EXEMPLO: GÁS IDEAL MONOATÔMICO CLÁSSICO

A função canônica de partição de um gás ideal monoatômico clássico pode ser escrita na forma

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} V^N. \quad (60)$$

Utilizando a equação (49), temos

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} V^N = \exp \left[ z \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} V \right], \quad (61)$$

com a fugacidade  $z = \exp(\beta\mu)$ . Portanto,

$$\frac{1}{V} \ln \Xi = z \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}. \quad (62)$$

A partir dessa expressão podemos calcular o valor esperado da energia,

$$\langle E_j \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(\beta, z) = \frac{3}{2} z \frac{1}{\beta} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} V, \quad (63)$$

que deve ser idêntico ao valor da energia interna termodinâmica  $U$ , e o valor esperado do número de partículas,

$$\langle N_j \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(\beta, z) = z \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} V = \ln \Xi, \quad (64)$$

que deve ser identificado com o número  $N$  de partículas do sistema termodinâmico. A partir das equações (63) e (64), com as identificações  $\langle E_j \rangle = U$  e  $\langle N_j \rangle = N$ , recuperamos a equação de estado

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \quad (65)$$

do gás ideal monoatômico clássico.

Utilizando a equação (62), que não apresenta nenhuma dependência com o volume, podemos escrever diretamente o grande potencial termodinâmico do gás ideal,

$$\Phi = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi = -V \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right). \quad (66)$$

As equações de estado na representação do grande potencial são dadas por

$$S = -\left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V,\mu} = V \left( \frac{5}{2} k_B - \frac{\mu}{T} \right) \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right), \quad (67)$$

$$N = -\left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = V \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad (68)$$

e

$$p = -\left( \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T,\mu} = \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right). \quad (69)$$

Essa última equação, para a pressão em termos da temperatura e do potencial químico, já tem o *status* de uma equação fundamental, pois poderia ter sido obtida de maneira imediata pela razão entre o grande potencial termodinâmico e o volume. Agora é fácil eliminar o potencial químico a fim de recuperar todas as equações mais comuns para o gás ideal monoatômico clássico.

#### \*(D) REPRESENTAÇÃO COMPLEXA DA GRANDE FUNÇÃO DE PARTIÇÃO

Vimos que a grande função de partição pode ser escrita como um polinômio em termos das potências da fugacidade  $z$ ,

$$\Xi = \Xi(\beta, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(\beta, N), \quad (70)$$

em que o coeficiente do termo genérico  $z^N$  é uma função canônica de partição para um sistema com  $N$  partículas. A grande função de partição constitui, portanto, uma geratriz para as funções canônicas de partição. Vale a pena observar que no caso de um sistema real a soma nunca se estende até infinito, pois o volume  $V$  está fixo e sempre há um número máximo de partículas que podem ser colocadas dentro de um dado volume. Vamos agora considerar esse polinômio no plano  $z$  complexo. Como  $Z(\beta, N)$  não depende da fugacidade, podemos utilizar o teorema de Cauchy para escrever

$$Z(\beta, N) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{\Xi(\beta, z)}{z^{N+1}} dz, \quad (71)$$

onde  $i = \sqrt{-1}$  e o contorno  $C$  deve envolver a origem. Calculando essa integral, é possível obter a função canônica de partição  $Z$  a partir do conhecimento de uma expressão para a grande função de partição  $\Xi$  (em situações muito simples, como no caso do gás ideal monoatômico clássico, a integral pode ser calculada explicitamente).

A integral da equação (71) pode ser escrita de uma forma ligeiramente diferente,

$$Z(\beta, N) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \exp \left\{ N \left[ \frac{1}{N} \ln \Xi - \frac{N+1}{N} \ln z \right] \right\} dz. \quad (72)$$

Utilizando a conexão do grande ensemble com a termodinâmica, e lembrando que estamos interessados no limite assintótico de  $Z(\beta, N)$  para  $N$  muito grande, também podemos escrever

$$Z(\beta, N) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \exp\{Nf(z)\} dz , \quad (73)$$

onde a função  $f(z)$  tem a forma assintótica

$$f(z) \sim -\beta v \phi(\beta, z) - \ln z . \quad (74)$$

A integral da equação (73) lembra muito as formas assintóticas que podem ser tratadas pelo método de Laplace, como no caso da equação (28) para o gás ideal no ensemble das pressões. A generalização do método de Laplace para o espaço complexo, que tem grande utilidade em cálculos de mecânica estatística, é conhecida como *método do ponto de sela* (ver apêndice A.6 ou capítulo 3 de *Mathematical Methods of Physics*, J. Mathews e R. L. Walker, Amsterdam, W. A. Benjamin, 1965).

No caso específico do gás ideal monoatômico clássico, utilizando a forma  $\phi(\beta, z) = \Phi/V$  dada pela equação (66), a função  $f(z)$  pode ser escrita como

$$f(z) = v \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} z - \ln z . \quad (75)$$

O ponto de sela  $z_0$  será dado por

$$f'(z_0) = v \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} - \frac{1}{z_0} = 0 , \quad (76)$$

ou seja,

$$z_0 = \frac{1}{v} \left( \frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{3/2} , \quad (77)$$

que é um número real e positivo. Observando que

$$f''(z_0) = \frac{1}{z_0^2} = \frac{1}{v^2} \left( \frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^3 > 0 , \quad (78)$$

a contribuição do ponto de sela vai ser dada por um contorno paralelo ao eixo imaginário, de  $z_0 - i\infty$  a  $z_0 + i\infty$  (ver apêndice A.6). Então, temos

$$\begin{aligned} Z \sim & \frac{1}{2\pi i} \int_{z_0 - i\infty}^{z_0 + i\infty} \exp \left\{ Nf(z_0) + N \frac{1}{2} f''(z_0)(z - z_0)^2 \right\} dz = \\ & = [2\pi N |f''(z_0)|]^{-1/2} \exp[Nf(z_0)], \end{aligned} \quad (79)$$

de onde obtemos

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z = f(z_0) = 1 + \ln v - \frac{3}{2} \ln \left( \frac{\beta h^2}{2\pi m} \right), \quad (80)$$

em plena concordância com o resultado que pode ser obtido diretamente a partir da função de partição canônica do gás ideal monoatômico clássico.

#### \* (E) TEORIA DE YANG E LEE DAS TRANSIÇÕES DE FASES

Utilizando o formalismo do ensemble grande canônico para um gás clássico de partículas interagentes, C. N. Yang e T. D. Lee [ver *Phys. Rev.* 87, 404-419 (1952)] propuseram uma teoria geral para a ocorrência de transições de fases, inaugurando a era dos resultados matemáticos rigorosos em mecânica estatística. Vamos considerar um gás clássico de partículas monoatômicas dentro de um volume  $V$ , sujeitas a um potencial intermolecular do tipo esfera rígida com uma parte atrativa ( $|V_0| < \infty$ ), como indicado nas figuras 6.4 ou 6.5. De acordo com a equação (70), a grande função de partição pode ser escrita como um polinômio em termos das potências da fugacidade,

$$\Xi(\beta, V, z) = \sum_{N=0}^{M(V)} z^N Z(\beta, V, N), \quad (81)$$

onde os coeficientes  $Z(\beta, V, N)$  são funções canônicas de partição e o valor  $M(V)$  depende do volume (pois há um número máximo de partículas que podem ser empacotadas dentro de um determinado volume).

Na fase pura de um sistema fluido, as isotermas (pressão  $p$  contra o volume específico  $v$  a uma dada temperatura  $T$ ) são funções analíticas, bem-comportadas.

No formalismo do grande ensemble, a equação de estado  $p = p(T, v)$  é dada pelas formas paramétricas

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{V} \ln \Xi(\beta, V, z) \quad (82)$$

e

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(\beta, V, z), \quad (83)$$

de onde podemos eliminar a fugacidade  $z$ . Vamos considerar o polinômio (81) em termos de uma variável  $z$  que pode assumir valores complexos. Como todos os coeficientes são positivos, as raízes deste polinômio são pares de números complexos, sem qualquer possibilidade de ocorrência de uma raiz real (isto é, para valores físicos da fugacidade), que poderia conduzir a algum tipo de anomalia na equação de estado. Essa situação deve corresponder a uma fase pura, em que a função  $p = p(T, v)$  é bem-comportada. Na presença de uma transição de fases, no entanto, as isotermas têm um comportamento singular: a curva da pressão  $p$  contra o volume específico  $v$  pode apresentar um patamar, para um determinado valor da pressão, assinalando a coexistência de duas fases, com volumes específicos distintos (ver o esquema da figura 7.1). Yang e Lee mostraram que uma singularidade deste tipo pode realmente ocorrer no *limite termodinâmico* das equações (82) e (83).

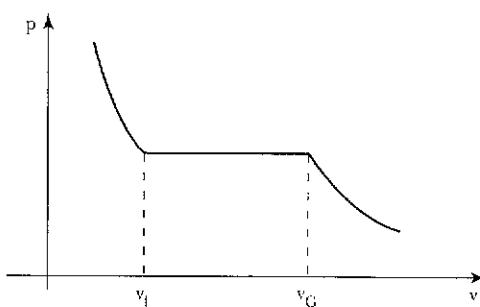


Figura 7.1 Isoterma (pressão contra o volume específico) de um fluido simples abaixo da temperatura crítica. A uma determinada pressão, há coexistência de duas fases distintas, com volumes específicos  $v_L$  e  $v_G$ , respectivamente.

No trabalho de Yang e Lee fica demonstrada a existência do limite

$$\frac{p}{k_B T} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi(\beta, V, z), \quad (84)$$

para qualquer  $z > 0$ , onde a pressão é uma função contínua e decrescente de  $z$  (portanto, com a convexidade correta!). Também fica demonstrado que, dada uma região  $R$  do plano complexo  $z$ , incluindo parte do eixo real e livre de zeros do polinômio (81), a grandeza  $\ln \Xi(\beta, V, z)/V$  converge uniformemente para seu valor no limite, permitindo o estabelecimento da relação

$$\frac{1}{v} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(\beta, V, z) = z \frac{\partial}{\partial z} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi(\beta, V, z), \quad (85)$$

onde podem ser intercambiadas as operações de derivação e de limite. Portanto, em cada região  $R$  do plano complexo  $z$ , podemos, de fato, utilizar as formas paramétricas (84) e (85) no limite termodinâmico a fim de obter a equação de estado. Se a região  $R$  incluir todo o eixo real, o sistema só pode existir numa única fase. Havendo duas regiões  $R_1$  e  $R_2$ , separadas por um zero real do polinômio, como indicado na figura 7.2, podem ocorrer formas paramétricas distintas, dando origem a ramos distintos da equação de estado, como acontece nas transições de fases. No exercício 7 damos um exemplo de uma situação desse tipo, em que os zeros do polinômio cruzam o eixo real no limite termodinâmico.

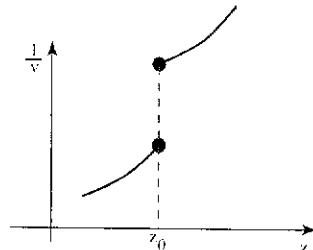
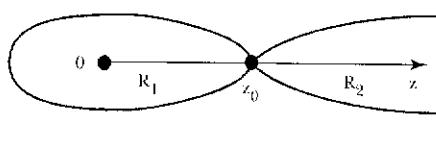


Figura 7.2 As regiões  $R_1$  e  $R_2$ , que não têm zeros no eixo real do plano  $z$ , dão origem a dois ramos distintos do gráfico de  $1/v$  contra  $z$  (que explicam a isotermia da figura 7.1).

## EXERCÍCIOS

- Mostre que a entropia no ensemble grande canônico pode ser escrita na forma

$$S = - \sum_j P_j \ln P_j,$$

com a probabilidade  $P_j$  dada pela equação (37),

$$P_j = \Xi^{-1} \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j).$$

Mostre que essa mesma forma da entropia também funciona no ensemble das pressões (com a distribuição de probabilidades adequada).

2. Considere um gás clássico ultra-relativístico, definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N c |\vec{p}_i| ,$$

onde a constante  $c$  é positiva, dentro de uma região de volume  $V$ , em contato com um reservatório de calor e de partículas (que define a temperatura  $T$  e o potencial químico  $\mu$ ). Obtenha a grande função de partição e o grande potencial termodinâmico associados a esse sistema. Obtenha a energia livre de Helmholtz por meio de uma transformação de Legendre do grande potencial termodinâmico. Confira seu resultado mediante um cálculo assintótico da função canônica de partição dada pela forma integral da equação (71).

3. Obtenha a grande função de partição para um sistema clássico de partículas, dentro de uma região de volume  $V$ , definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + u(\vec{r}_i) \right] .$$

Escreva as equações de estado na representação do grande potencial termodinâmico. Mostre que tanto a energia quanto a pressão obedecem as equações típicas do gás ideal para qualquer forma do potencial de partícula única  $u(\vec{r})$ .

4. Mostre que o desvio quadrático médio do número de partículas no ensemble grande canônico pode ser expresso pela fórmula

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N_j^2 \rangle - \langle N_j \rangle^2 = z \frac{\partial}{\partial z} \left[ z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(\beta, z) \right].$$

Obtenha uma expressão para o desvio relativo

$$\sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle / \langle N_j \rangle}$$

no caso de um gás ideal monoatômico clássico.

5. Mostre que o desvio quadrático médio da energia no ensemble grande canônico pode ser escrito na forma

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E_j^2 \rangle - \langle E_j \rangle^2 = -\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_{z,V},$$

onde  $U = \langle E_j \rangle$  é a energia interna termodinâmica em termos das variáveis  $\beta$ ,  $z$  e  $V$ . Mostre, portanto, que também podemos escrever

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mu,V} + \frac{\mu}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right].$$

Sugestão: utilize as transformações jacobianas do apêndice A.5. A partir dessa última expressão mostre que

$$\begin{aligned} \langle (\Delta E)^2 \rangle &= \langle (\Delta E)^2 \rangle_{can} + k_B T^2 \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\mu}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right], \end{aligned}$$

onde

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle_{can} = N k_B T^2 c_V$$

é o desvio quadrático da energia no ensemble canônico. Finalmente, mostre que

$$\begin{aligned} &\left[ \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu} - \frac{\mu}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right] = \\ &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \right]^2 > 0, \end{aligned}$$

pois

$$\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle = k_B T \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} > 0 .$$

6. A uma determinada temperatura  $T$ , uma superfície com  $N_0$  centros de adsorção tem  $N \leq N_0$  moléculas adsorvidas. Supondo que não haja interações entre as moléculas, mostre que o potencial químico do gás adsorvido pode ser escrito na forma

$$\mu = k_B T \ln \frac{N}{(N_0 - N)a(T)} .$$

Qual seria a interpretação da função  $a(T)$ ?

7. A grande função de partição para um modelo estatístico simplificado é dada pela expressão

$$\Xi(z, V) = (1+z)^V \left( 1 + z^{\alpha V} \right) ,$$

onde  $\alpha$  é uma constante positiva. Encontre as formas paramétricas da equação de estado. Elimine  $z$  graficamente para esboçar a curva da pressão contra o volume específico. Mostre que há uma transição de fase (de primeira ordem): calcule o volume específico das fases em coexistência. Encontre os zeros do polinômio  $\Xi(z, V)$  no plano complexo  $z$  e mostre que há um zero em  $z=1$  no limite  $V \rightarrow \infty$ .

## GÁS IDEAL QUÂNTICO

Um sistema quântico de  $N$  partículas idênticas pode ser representado pela função de onda

$$\Psi = \Psi(q_1, \dots, q_N), \quad (1)$$

onde  $q_j$  designa todas as coordenadas da partícula  $j$  (posição e spin, por exemplo). No entanto, nem todas as funções de onda desse tipo, que satisfazem a equação de Schroedinger independente do tempo, são representações aceitáveis de um sistema quântico. Exige-se também a propriedade de simetria,

$$\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = \pm \Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N), \quad (2)$$

indicando que o estado quântico do sistema não se altera quando se trocam as coordenadas de duas partículas. As funções de onda *simétricas* estão associadas a partículas de *spin inteiro* (fótons, fônon, magnons, átomos de He<sup>4</sup>). Essas partículas são denominadas *bósons* e obedecem a chamada *estatística de Bose-Einstein*. As funções de onda *anti-simétricas* estão associadas a partículas de *spin semi-inteiro* (elétrons, prótons, nêutrons, átomos de He<sup>3</sup>). Essas partículas são denominadas *férmons* e obedecem a *estatística de Fermi-Dirac*.

Vamos, por exemplo, considerar um sistema de apenas duas partículas idênticas e independentes (ou seja, praticamente não-interagentes), dado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 , \quad (3)$$

onde

$$\mathcal{H}_j = \frac{1}{2m} \vec{p}_j^2 + V(\vec{r}_j) , \quad (4)$$

para  $j = 1$  ou  $j = 2$ . As autofunções do hamiltoniano  $\mathcal{H}$ , correspondentes a uma dada energia  $E$ , podem ser escritas na forma de um produto,  $\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2)$ , tal que

$$\mathcal{H}_1 \psi_{n_1}(\vec{r}_1) = \varepsilon_{n_1} \psi_{n_1}(\vec{r}_1) \quad (5)$$

e

$$\mathcal{H}_2 \psi_{n_2}(\vec{r}_2) = \varepsilon_{n_2} \psi_{n_2}(\vec{r}_2) , \quad (6)$$

com

$$E = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} . \quad (7)$$

Os estados quânticos aceitáveis do sistema, no entanto, são representados pelas combinações lineares simétrica e anti-simétrica desse produto,

$$\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) + \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1)] \quad (8)$$

e

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) - \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1)] . \quad (9)$$

Vamos chamar  $\psi_n(\vec{r})$  de *orbital* ou *estado de partícula única*. Note que  $\Psi_A = 0$  quando  $n_1 = n_2$ . Portanto, no caso de férmons não pode haver duas partículas no mesmo orbital (ou seja, com o mesmo conjunto de números quânticos), de acordo com o *princípio de exclusão de Pauli*. Todas as evidências experimentais apóiam essa grande classificação das partículas em bósons (funções de onda simétricas) ou férmons (funções anti-simétricas). Tem havido esforços para a consideração de estatísticas intermediárias, que permanecem, no entanto, como simples especulações matemáticas.

A título de ilustração, vamos agora construir explicitamente os estados quânticos de um sistema de *duas* partículas idênticas e independentes supondo que os números quânticos dos orbitais ( $n_1$  e  $n_2$ ) possam assumir apenas *três* valores distintos (que vamos chamar 1, 2 e 3). Temos então as seguintes possibilidades:

- (i) se as partículas forem bósons, há seis estados quânticos do sistema, relacionados na tabela abaixo (onde as letras  $A$  e  $B$  designam as partículas).

1	2	3	
$A, B$	—	—	$\psi_1(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)$
—	$A, B$	—	$\psi_2(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)$
—	—	$A, B$	$\psi_3(\vec{r}_1)\psi_3(\vec{r}_2)$
$A$	$B$	—	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)]$
—	$A$	$B$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_2(\vec{r}_1)\psi_3(\vec{r}_2) + \psi_2(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_1)]$
$A$	—	$B$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(\vec{r}_1)\psi_3(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_1)]$

Nesse caso, embora as letras  $A$  e  $B$  tenham sido usadas para indicar as partículas, a troca de  $A$  por  $B$  não leva a um novo estado do sistema (isto é, as partículas são indistinguíveis). Há, portanto, apenas esses seis estados disponíveis para o sistema;

- (ii) se as partículas forem férnions, vamos ter apenas três estados quânticos acessíveis ao sistema, devidamente indicados na tabela abaixo.

1	2	3	
$A$	$B$	—	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)]$
—	$A$	$B$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_2(\vec{r}_1)\psi_3(\vec{r}_2) - \psi_2(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_1)]$
$A$	—	$B$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(\vec{r}_1)\psi_3(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_1)]$

Poderíamos ainda introduzir, como ilustração, um caso semiclássico, em que não se exigem propriedades de simetria das funções de onda. Nesse caso, as partículas são distinguíveis e teríamos a chamada *estatística de Maxwell-Boltzmann*.

Vamos ver mais adiante que essa estatística corresponde, de fato, ao limite clássico das estatísticas de Bose-Einstein e Fermi-Dirac. A tabela abaixo representa esquematicamente os nove estados desse gás de duas partículas distinguíveis.

1	2	3
$A, B$	—	—
—	$A, B$	—
—	—	$A, B$
$A$	$B$	—
$B$	$A$	—
—	$A$	$B$
—	$B$	$A$
$A$	—	$B$
$B$	—	$A$

## 8.1 ORBITAIS DE UMA PARTÍCULA LIVRE

Vamos, inicialmente, considerar uma partícula de massa  $m$ , em uma dimensão, numa região de comprimento  $L$  (isto é, com a coordenada  $x$  entre 0 e  $L$ ). Levando em conta apenas as coordenadas de posição, o *orbital*  $\psi_n(x)$  é dado pela solução da equação de Schrödinger,

$$\mathcal{H}\psi_n(x) = \epsilon_n \psi_n(x) , \quad (10)$$

onde

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} p^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} . \quad (11)$$

Temos, portanto, soluções da forma

$$\psi_n(x) = Ce^{ikx} \quad \text{com} \quad \epsilon_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} . \quad (12)$$

A quantização da energia é introduzida por meio das condições de contorno. Por pura conveniência, vamos adotar condições periódicas de contorno (como estamos interessados na conexão com a termodinâmica, que se verifica apenas no

limite termodinâmico, as condições de contorno não devem ter qualquer influência sobre os resultados físicos finais). Então, vamos supor que

$$\psi_n(x) = \psi_n(x + L). \quad (13)$$

Portanto,  $\exp(ikL) = 1$ , de onde  $kL = 2\pi n$ , ou seja,

$$k = \frac{2\pi}{L}n, \quad \text{com} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots . \quad (14)$$

Para  $L$  muito grande, o intervalo entre dois valores consecutivos de  $k$  é muito pequeno (igual a  $2\pi/L$ ). Podemos, então, substituir uma soma em  $k$  por uma integral em  $dk$ ,

$$\sum_k f(k) \rightarrow \int \frac{dk}{2\pi} f(k) = \frac{L}{2\pi} \int dk f(k). \quad (15)$$

Mais adiante vamos utilizar esse resultado. Apenas precisamos tomar cuidado quando a função  $f(k)$  tiver algum tipo de singularidade.

Todos esses resultados podem ser facilmente generalizados para três dimensões. Nesse caso, temos

$$\psi(\vec{r}) = C \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (16)$$

com

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L_1} m_1 \vec{e}_x + \frac{2\pi}{L_2} m_2 \vec{e}_y + \frac{2\pi}{L_3} m_3 \vec{e}_z, \quad (17)$$

onde  $m_1, m_2$  e  $m_3$  são inteiros,  $\vec{e}_x, \vec{e}_y$  e  $\vec{e}_z$  são vetores unitários ao longo das direções cartesianas e a partícula está dentro de uma caixa de lados  $L_1, L_2$  e  $L_3$ . A energia do orbital será dada por

$$\epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (18)$$

A transformação de uma soma em uma integral se faz de maneira análoga, mediante relação

$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} f(\vec{k}). \quad (19)$$

Até agora construímos os orbitais com base apenas nas coordenadas de posição. Pode haver, no entanto, outros graus de liberdade: spin, isospin etc. Para levar em conta o spin, podemos caracterizar um orbital por meio do símbolo  $j \equiv (\vec{k}, \sigma)$ , que inclui o vetor de onda  $\vec{k}$ , associado aos graus de liberdade de translação, e o número quântico de spin  $\sigma$ . Para partículas livres, na ausência de termos de spin no operador hamiltoniano, o espectro de energia continua sendo dado por

$$\varepsilon_j \equiv \varepsilon_{\vec{k}, \sigma} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (20)$$

Na presença de um campo magnético  $H$ , levando em conta a interação entre o spin e o campo, o espectro de energia de uma partícula livre de spin 1/2 será dado por

$$\varepsilon_j \equiv \varepsilon_{\vec{k}, \sigma} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu_B H \sigma, \quad (21)$$

onde a constante  $\mu_B$  é o magneton de Bohr e a variável de spin  $\sigma$  pode assumir os valores  $\pm 1$ .

A linguagem dos orbitais é muito interessante para tratar situações em que as partículas têm uma estrutura interna complexa, como no caso de um gás diluído de moléculas diatômicas. Os modelos clássicos para um gás de moléculas diatômicas (um rotor rígido em três dimensões ou um rotor com eixo vibrante, que já foram propostos nos exercícios) são incapazes de explicar o comportamento de certas grandezas termodinâmicas, como a dependência do calor específico a volume constante com a temperatura. O hamiltoniano de uma molécula diatônica pode ser escrito na forma de uma soma de vários termos, representando diferentes graus de liberdade, que não se acoplam em primeira aproximação,

$$\mathcal{H}_{mol} = \mathcal{H}_{tr} + \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{rot} + \mathcal{H}_{vib} + \dots \quad (22)$$

O primeiro termo representa a translação do centro de massa, caracterizada pelo vetor de onda  $\vec{k}$ . O segundo termo se refere aos estados eletrônicos, que podem ser calculados supondo que os núcleos estejam fixos (na chamada aproximação de Born-Oppenheimer). Os estados eletrônicos excitados estão, em geral, muito acima do nível fundamental e praticamente não contribuem para a energia livre

termodinâmica. O termo seguinte,  $\mathcal{H}_{rot}$ , corresponde às rotações em torno de um eixo normal ao eixo da molécula, com momento de inércia  $I$  (as funções de onda são harmônicos esféricos, caracterizados pelo número quântico de momento angular  $J$  e pela sua projeção  $m_J$ , com degenerescência  $2J + 1$ ). O termo  $\mathcal{H}_{vib}$  representa as vibrações ao longo do eixo da molécula, com uma freqüência fundamental  $\omega$  associada à forma do mínimo do potencial molecular. Levando em conta apenas esses termos, temos

$$\varepsilon_j \equiv \varepsilon_{\vec{k}, J, n} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) + \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (23)$$

onde  $n$  e  $J$  percorrem os números inteiros, a partir de zero. Mais adiante vamos ver algumas consequências desse resultado.

## 8.2 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA ESTATÍSTICO

Devido às propriedades de simetria da função de onda, um estado quântico do gás ideal fica inteiramente caracterizado pelo conjunto de números

$$\{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\} \equiv \{n_j\}, \quad (24)$$

onde  $j$  designa o estado quântico de um orbital e  $n_j$  é o número de partículas no orbital  $j$ . No caso de férmons, é claro que  $n_j = 0$  ou 1, para qualquer  $j$ . No caso de bósons, no entanto,  $n_j$  pode variar de 0 a  $N$ , onde  $N$  é o número total de partículas. A energia do sistema correspondente ao estado quântico  $\{n_j\}$  é dada por

$$E\{n_j\} = \sum_j \varepsilon_j n_j, \quad (25)$$

onde  $\varepsilon_j$  é a energia do orbital  $j$ . O número total de partículas é dado por

$$N = N\{n_j\} = \sum_j n_j. \quad (26)$$

É importante notar que no tratamento estatístico quântico do gás ideal estamos preocupados em saber apenas *quantas* partículas estão em cada orbital. No caso clássico, representado pelo modelo do gás de Boltzmann, em que as partículas são distinguíveis, precisaríamos saber *quais* partículas estão em cada orbital.

No *ensemble canônico*, podemos escrever a função de partição do gás ideal quântico na forma

$$Z = Z(T, V, N) = \sum_{\substack{\{n_j\} \\ (\sum_j n_j = N)}} \exp \left[ -\beta \sum_j \varepsilon_j n_j \right], \quad (27)$$

onde o problema reside em calcular a soma (que agora não se fatoriza) sobre os números de ocupação com a restrição imposta pelo número fixo de partículas. Essa situação vai ficar consideravelmente mais simples no ensemble grande canônico devido à ausência de restrições sobre a conservação do número total de partículas.

No *ensemble grande canônico*, temos

$$\begin{aligned} \Xi &= \Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta \mu N) Z(T, V, N) = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta \mu N) \sum_{\substack{\{n_j\} \\ (\sum_j n_j = N)}} \exp[-\beta \varepsilon_1 n_1 - \beta \varepsilon_2 n_2 - \dots] = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_j\} \\ (\sum_j n_j = N)}} \exp[-\beta(\varepsilon_1 - \mu)n_1 - \beta(\varepsilon_2 - \mu)n_2 - \dots]. \end{aligned} \quad (28)$$

Como a soma é inicialmente feita sobre o conjunto de números de ocupação  $n_1, n_2, \dots$ , com a restrição de que  $N = n_1 + n_2 + \dots$  esteja fixo, mas depois há uma outra soma sobre todos os valores de  $N$ , podemos simplesmente fazer uma soma múltipla sobre todos os números de ocupação, sem qualquer tipo de restrição (o que corresponde a um mero rearranjo dos termos dessa soma!). Então, temos

$$\Xi = \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp[-\beta(\varepsilon_1 - \mu)n_1 - \beta(\varepsilon_2 - \mu)n_2 - \dots], \quad (29)$$

que agora se fatoriza, podendo ser escrita na forma

$$\Xi = \left\{ \sum_{n_1} \exp[-\beta(\varepsilon_1 - \mu)n_1] \right\} \left\{ \sum_{n_2} \exp[-\beta(\varepsilon_2 - \mu)n_2] \right\} \dots, \quad (30)$$

ou seja,

$$\Xi = \Xi(T, V, \mu) = \prod_j \left\{ \sum_n \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)n] \right\}. \quad (31)$$

A partir de  $\Xi$ , usando o formalismo do ensemble grande canônico, podemos obter expressões para os valores esperados da energia e do número de partículas e escrever uma equação para o grande potencial termodinâmico. O valor esperado  $\langle n_j \rangle$  do número de ocupação do orbital  $j$  pode ser obtido por meio da relação

$$\langle n_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \ln \Xi. \quad (32)$$

Cabe agora distinguir entre os dois tipos possíveis de estatísticas.

### Estatística de Bose-Einstein

Nesse caso, a soma em  $n$  na equação (31) varia de 0 a  $\infty$ . Então, temos

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)n] = \left\{ 1 - \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] \right\}^{-1}. \quad (33)$$

Note que essa soma só pode existir desde que  $\exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] < 1$  para qualquer  $j$ . Levando em conta que o menor valor de  $\varepsilon_j$  é 0, temos  $\exp(\beta\mu) < 1$ , ou seja, o potencial químico  $\mu$  deve sempre ser negativo. A situação em que  $\mu \rightarrow 0-$  é muito interessante, dando origem ao fenômeno da condensação de Bose-Einstein, que será estudado mais adiante. Temos, então,

$$\ln \Xi(T, V, \mu) = - \sum_j \ln \left\{ 1 - \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] \right\}. \quad (34)$$

A partir da equação (32), obtemos o número médio de ocupação do orbital  $j$ ,

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] - 1}. \quad (35)$$

A condição  $\exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] < 1$  está, portanto, relacionada à exigência física de que  $\langle n_j \rangle \geq 0$  para qualquer orbital  $j$ .

*Estatística de Fermi-Dirac*

Nesse caso,  $n$  só pode assumir os valores 0 ou 1. Então, temos

$$\sum_{n=0,1} \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)n] = 1 + \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)], \quad (36)$$

de onde vem que

$$\ln \Xi(T, V, \mu) = \sum_j \ln \left\{ 1 + \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] \right\}. \quad (37)$$

Então,

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] + 1},$$

podendo-se notar que  $0 \leq \langle n_j \rangle \leq 1$ , em concordância com as exigências do princípio de exclusão de Pauli.

As fórmulas no ensemble grande canônico para os dois tipos de partículas (férmiões ou bósons) podem ser resumidas pelas seguintes equações:

$$\ln \Xi_{FD, BE} = \pm \sum_j \ln \left\{ 1 \pm \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] \right\} \quad (38)$$

e

$$\langle n_j \rangle_{FD, BE} = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] \pm 1}, \quad (39)$$

onde *FD* e *BE* indicam as estatísticas de Fermi-Dirac e Bose-Einstein, respectivamente, com o sinal + para férmiões e o sinal - para bósons. É importante notar que tanto  $\Xi$  quanto  $\langle n_j \rangle$  estão expressos em termos das variáveis independentes  $T$ ,  $V$  e  $\mu$  (que, muitas vezes, nem são as variáveis mais adequadas para o problema físico sob consideração). Também é importante lembrar que a conexão entre o ensemble grande canônico e a termodinâmica se faz por meio da correspondência

$$\Xi(T, V, \mu) \rightarrow \exp[-\beta \Phi(T, V, \mu)], \quad (40)$$

no limite termodinâmico ( $V \rightarrow \infty$ ), e que o grande potencial termodinâmico pode ser escrito na forma

$$\Phi(T, V, \mu) = -Vp(T, \mu). \quad (41)$$

### 8.3 LIMITE CLÁSSICO

Observando a expressão de  $\langle n_j \rangle$  para temperaturas baixas ( $\beta$  grande) vemos que: (i) no caso de férmons,  $\langle n_j \rangle \approx 1$  para  $\epsilon_j < \mu$ , isto é, para os orbitais com energias mais baixas, e  $\langle n_j \rangle \approx 0$  para  $\epsilon_j > \mu$  e (ii) no caso dos bósons,  $\langle n_j \rangle \approx 0$  para a grande maioria dos orbitais, exceto para as energias mais baixas, quando  $\langle n_j \rangle \gg 1$ .

Na situação clássica não devemos distinguir entre bósons e férmons (isto é, esperamos obter  $\langle n_j \rangle \ll 1$  para qualquer  $j$ ). Portanto, o caso clássico deve corresponder a um regime em que

$$\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] \gg 1, \quad (42)$$

para qualquer  $j$ , ou seja,

$$z = \exp(\beta\mu) \ll 1. \quad (43)$$

Expandindo as equações (38) e (39) para  $\exp(\beta\mu)$  pequeno, temos

$$\ln \Xi_{FD,BE} = \sum_j \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)] \mp \frac{1}{2} \sum_j \exp[-2\beta(\epsilon_j - \mu)] + \dots \quad (44)$$

e

$$\langle n_j \rangle_{FD,BE} = \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)] \left\{ 1 \mp \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)] + \dots \right\}. \quad (45)$$

Portanto, o limite clássico fica inteiramente definido pelo termo dominante dessas expressões,

$$\ln \Xi_{cl} = \sum_j \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)], \quad (46)$$

e

$$\langle n_j \rangle_{cl} = \exp\left[-\beta(\varepsilon_j - \mu)\right]. \quad (47)$$

Considerando um espectro de energia dado pela equação (20),

$$\varepsilon_j \equiv \varepsilon_{\vec{k},\sigma} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (48)$$

temos

$$\ln \Xi_{cl} = \sum_{\vec{k},\sigma} \exp\left[-\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)\right]. \quad (49)$$

No limite termodinâmico, a soma nos graus de liberdade de translação pode ser substituída por uma integral. Então, temos

$$\begin{aligned} \ln \Xi_{cl} &= \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} \exp\left[-\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)\right] = \\ &= \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \exp(\beta\mu) \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2}\right)^{3/2}, \end{aligned} \quad (50)$$

onde  $\gamma = 2S + 1$  é a degenerescência dos estados de spin. O grande potencial termodinâmico é dado pela expressão

$$\Phi_{cl} = -\gamma V \left(\frac{2\pi m}{\hbar^2}\right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right), \quad (51)$$

que deve ser comparada com o resultado obtido no capítulo 7 (item 7.2.C), no contexto da mecânica estatística clássica, *justificando a normalização do volume do espaço de fase clássico pela constante de Planck  $\hbar$  e a inclusão do fator de contagem correta de Boltzmann* (o fator adicional  $\gamma$  não tem realmente um análogo clássico).

Escrevendo a equação (50) na forma

$$\ln \Xi_{cl} = \gamma V z \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2}\right)^{3/2}, \quad (52)$$

obtemos o número médio de partículas

$$\left\langle \sum_j n_j \right\rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_{cl} = \gamma V z \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \rightarrow N , \quad (53)$$

que deve ser identificado com o número termodinâmico  $N$ . Portanto, podemos escrever

$$\exp(\beta\mu) = \frac{N}{V} \frac{h^3}{\gamma(2\pi m k_B T)^{3/2}} . \quad (54)$$

Então, o limite clássico deve corresponder a

$$\frac{N}{V} \frac{h^3}{\gamma(2\pi m k_B T)^{3/2}} \ll 1 . \quad (55)$$

Para entender o significado dessa última desigualdade, basta observar que

$$\left( \frac{V}{N} \right)^{1/3} = a \quad (56)$$

representa uma distância intermolecular típica e que

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt[3]{2\pi m k_B T}} \quad (57)$$

pode ser associado ao “comprimento de onda térmico” de de Broglie. De fato, considerando partículas com uma energia típica  $(3/2)k_B T$  e uma velocidade típica  $v = \sqrt{3k_B T/m}$ , temos a freqüência de de Broglie,

$$v = \frac{3k_B T}{2h} , \quad (58)$$

de onde se obtém o comprimento de onda térmico

$$\lambda_T = \frac{v}{\nu} = \frac{2h}{\sqrt[3]{3k_B T m}} , \quad (59)$$

que tem a mesma ordem de grandeza do comprimento  $\lambda$  dado pela equação (57). Então, no limite clássico devemos ter

$$a = \left( \frac{V}{N} \right)^{1/3} \gg \lambda_T = \frac{2h}{\sqrt{3k_B T m}}, \quad (60)$$

de acordo com as expectativas usuais da mecânica quântica. As expressões clássicas devem ser usadas num regime diluído (baixas densidades) e a temperaturas suficientemente altas.

### (A) DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL-BOLTZMANN

Utilizando a equação (46), podemos eliminar o potencial químico na equação (47) para o valor esperado do número de ocupação  $\langle n_j \rangle$  do orbital  $j$ . Vamos escrever a equação (46) na forma

$$\ln \Xi_{cl} = z \sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j). \quad (61)$$

Portanto, o número termodinâmico de partículas deve ser dado por

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_{cl}(\beta, z, V) = z \sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j). \quad (62)$$

Então, a partir da equação (47) temos

$$\langle n_j \rangle_{cl} = z \exp(-\beta \varepsilon_j) = \frac{N \exp(-\beta \varepsilon_j)}{\sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j)}. \quad (63)$$

Portanto,

$$\frac{\langle n_j \rangle_{cl}}{N} = \frac{\exp(-\beta \varepsilon_j)}{\sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j)}, \quad (64)$$

que é a forma discreta da distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann. Uma expressão desse mesmo tipo já foi obtida anteriormente, no contexto do modelo de Boltzmann para um gás ideal clássico com energias discretizadas (sem que, no

entanto, fosse apresentada qualquer justificativa para a discretização das energias). No limite termodinâmico, temos

$$\frac{\langle n_j \rangle_{cl}}{N} \rightarrow p_0(v) dv = \frac{\frac{V}{(2\pi)^3} \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2 k^2}{2m}\right) d^3 \vec{k}}{\frac{V}{(2\pi)^3} \int \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2 k^2}{2m}\right) d^3 \vec{k}}. \quad (65)$$

Fazendo  $p = mv = \hbar k$ , podemos escrever

$$p_0(v) = 4\pi \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{-3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right), \quad (66)$$

como também já foi obtido anteriormente por meio do ensemble canônico clássico.

## (B) LIMITE CLÁSSICO NO FORMALISMO DE HELMHOLTZ

A energia livre de Helmholtz dever ser dada pela transformada de Legendre

$$F = \Phi + \mu N, \quad (67)$$

onde o potencial químico é eliminado por meio da equação

$$N = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \quad (68)$$

Utilizando a expressão do grande potencial termodinâmico, dada pela equação (51), temos

$$F = -k_B T N \left\{ 1 + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T - \ln \left[ \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\hbar^2}{2\pi m k_B} \right)^{3/2} \right] \right\}. \quad (69)$$

Com  $\gamma = 1$  (ou seja, spin nulo), esta é a expressão da energia livre de Helmholtz que se obtém no contexto do ensemble *canônico clássico com as correções que foram introduzidas de forma ad-hoc* (o fator de contagem correta  $N!$  e a divisão do elemento  $dq dp$  do espaço de fase clássico pela constante de Planck  $\hbar$ ).

A entropia, como função da temperatura, do volume e do número de partículas, é dada por

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} k_B N \ln T + Ns_0 , \quad (70)$$

onde

$$s_0 = \frac{5}{2} k_B - k_B \ln \left[ \frac{1}{\gamma} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B} \right)^{3/2} \right] . \quad (71)$$

Utilizando a equação de estado  $pV = Nk_B T$ , podemos escrever a entropia em termos da temperatura, da pressão e do número de partículas, estabelecendo uma fórmula particularmente útil para comparações com dados experimentais. A expressão (70), com a constante correta dada pela equação (71), é conhecida na literatura como equação de Sackur-Tetrode, em consideração aos trabalhos pioneiros da década de 30 que contribuíram para a aceitação definitiva do formalismo canônico da mecânica estatística. Nessa época, já era possível calcular a função de partição canônica de gases diluídos a partir de dados obtidos mediante experiências de espectroscopia. Todas as constantes na expressão da entropia são importantes para as comparações entre a entropia espectroscópica e a entropia termodinâmica, obtida por meio de medidas calorimétricas.

### (C) LIMITE CLÁSSICO DA FUNÇÃO CANÔNICA DE PARTIÇÃO

A partir da equação (61) podemos escrever

$$\Xi_{cl} = \exp \left[ z \sum_j \exp(-\beta \epsilon_j) \right] = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_{cl}(\beta, V, N) , \quad (72)$$

onde  $Z_{cl}(\beta, V, N)$  é a função canônica de partição clássica em termos de  $\beta$ , do volume e do número de partículas. Utilizando a definição

$$Z_1 = \sum_j \exp(-\beta \epsilon_j) , \quad (73)$$

temos

$$\exp[zZ_1] = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_{cl}(\beta, V, N). \quad (74)$$

Portanto, o limite clássico da função canônica de partição deve ser dado por

$$Z_{cl} = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} \left[ \sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j) \right]^N, \quad (75)$$

que tem exatamente a mesma forma da função canônica de partição do modelo do gás de Boltzmann (incluindo a correção devida ao fator de contagem correta!).

Numa situação em que as partículas tenham uma determinada estrutura interna (como no caso das moléculas poliatômicas), a energia do orbital  $j$  pode ser decomposta na forma

$$\varepsilon_j = \varepsilon_{\vec{k}} + \varepsilon_{int} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \varepsilon_{int}, \quad (76)$$

onde o segundo termo depende dos graus internos de liberdade. Então, temos

$$Z_1 = \sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j) = Z_{int} \sum_{\vec{k}} \exp(-\beta \varepsilon_{\vec{k}}). \quad (77)$$

Portanto,

$$Z_1 = Z_{int} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m}\right) = Z_{int} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2}. \quad (78)$$

Para partículas sem nenhuma estrutura interna (ou seja, com  $Z_{int} = 1$ ), recuperamos o resultado para o gás ideal monoatômico clássico,

$$Z_{cl} = \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2}\right)^{3N/2}, \quad (79)$$

*incluindo todas as correções introduzidas anteriormente.*

## 8.4 GÁS DILUÍDO DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS

Desprezando as interações entre os diversos graus de liberdade, a função canônica de partição de um gás *diluído* de moléculas diatômicas pode ser escrita na forma

$$Z = \frac{1}{N!} V^N \left( \frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2} \right)^{3N/2} Z_{\text{int}}^N, \quad (80)$$

onde  $m = m_1 + m_2$  é a massa total da molécula. Para a grande maioria das moléculas heteronucleares (isto é, constituídas por dois núcleos distintos), a função de partição interna é dada por

$$Z_{\text{int}} = \gamma_1 \gamma_2 g_e Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}}, \quad (81)$$

onde  $\gamma_i = (2S_i + 1)$ ,  $S_i$  é o spin do núcleo  $i$  ( $i = 1, 2$ ),  $g_e$  é a degenerescência do estado fundamental eletrônico e as funções canônicas de rotação e de vibração são dadas pelas expressões

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp \left[ -\frac{\beta \hbar^2}{2I} J(J+1) \right] \quad (82)$$

e

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[ -\beta \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \right] = \left[ 2 \operatorname{senh} \left( \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right]^{-1}, \quad (83)$$

onde o momento de inércia  $I$  e a freqüência fundamental  $\omega$  estão relacionados com os parâmetros moleculares (podendo, em princípio, ser obtidos através de dados espectroscópicos). Observando estas expressões, podemos definir as temperaturas características de rotação e de vibração,

$$\Theta_r = \frac{\hbar^2}{2k_B I} \quad \text{e} \quad \Theta_v = \frac{\hbar \omega}{k_B}. \quad (84)$$

A equação (83), para o termo vibracional, é idêntica à função canônica de partição do modelo de Einstein, produzindo uma contribuição para o calor específico a volume constante da forma

$$c_{vib} = k_B \left( \frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_v/T)}{[\exp(\Theta_v/T) - 1]^2}. \quad (85)$$

Para baixas temperaturas ( $T \ll \Theta_v$ ), o calor específico se anula exponencialmente. Para altas temperaturas ( $T \gg \Theta_v$ ), recuperamos o resultado clássico dado pelo teorema da eqüipartição,  $c_{vib} = k_B$ . Na grande maioria das moléculas diatônicas a temperatura característica  $\Theta_v$  é muito grande, exigindo a utilização dos resultados quânticos para explicar o comportamento experimental (ver tabela seguinte).

No limite de baixas temperaturas ( $T \ll \Theta_r$ ), a função de partição rotacional pode ser desenvolvida em série,

$$Z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)\right] = 1 + 3 \exp\left(-\frac{2\Theta_r}{T}\right) + \dots \quad (86)$$

Temos então uma contribuição para a energia livre da forma

$$f_{rot} = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{rot} = -3k_B T \exp\left(-\frac{2\Theta_r}{T}\right) + \dots \quad (87)$$

Nesse limite de baixas temperaturas, o calor específico rotacional a volume constante também se anula exponencialmente com a temperatura, de acordo com a expressão assintótica

$$c_{rot} = 12k_B \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 \exp\left(-\frac{2\Theta_r}{T}\right). \quad (88)$$

No limite clássico de altas temperaturas ( $T \gg \Theta_r$ ), o espaçamento entre os níveis rotacionais de energia é muito pequeno. Portanto, substituindo a soma por uma integral na equação (82), recuperamos o resultado clássico,  $c_{rot} = k_B$ , em concordância com o teorema da eqüipartição da energia. Nesse regime, no entanto, vamos fazer um cálculo um pouco mais cuidadoso. Dada uma função  $\varphi(x)$  bem-comportada, podemos escrever a expansão de Euler-MacLaurin (ver, por exemplo, o capítulo 13 de J. Mathews e R. L. Walker, *Mathematical Methods of Physics*, Amsterdam, W. A. Benjamin, 1965),

$$\sum_{n=0}^{\infty} \varphi_n(x) = \int_0^x \varphi(x) dx + \frac{1}{2} \varphi(0) - \frac{1}{12} \varphi'(0) + \frac{1}{720} \varphi'''(0) + \dots, \quad (89)$$

que estabelece as condições assintóticas para a transformação de uma soma em uma integral. Utilizando essa expansão, podemos escrever a equação (82) na forma

$$Z_{rot} = \frac{T}{\Theta_r} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right) + \frac{1}{15} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right\}. \quad (90)$$

Portanto, a contribuição rotacional para o calor específico a volume constante é dada por

$$c_{rot} = k_B \left\{ 1 + \frac{1}{45} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right\}. \quad (91)$$

É interessante observar que o calor específico tende ao valor clássico  $k_B$  a partir de valores maiores do que  $k_B$ . De fato, no caso geral das moléculas diatômicas, o gráfico experimental da contribuição rotacional para o calor específico em função da temperatura exibe um calombo característico antes de atingir o valor clássico (na figura 8.1 esboçamos o calor específico rotacional a volume constante contra a temperatura).

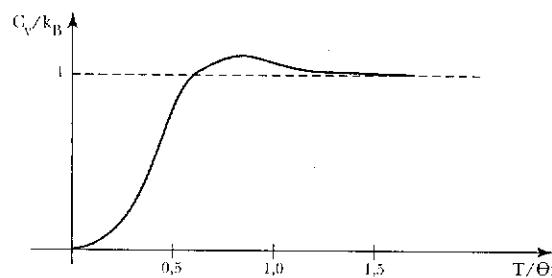


Figura 8.1 Dependência do calor específico rotacional com a temperatura.

Na tabela abaixo indicamos os valores de  $\Theta_r$  e de  $\Theta_v$  para algumas moléculas diatômicas.

Gás	$\Theta_r (K)$	$\Theta_v (K \times 10^3)$
$H_2$	85,4	6,10
$N_2$	2,86	3,34
$O_2$	2,07	2,23
$CO$	2,77	3,07
$NO$	2,42	2,69
$HCl$	15,2	4,14

Exceto no caso das moléculas com hidrogênio, a temperatura característica  $\Theta_r$  é pequena, permitindo a utilização das fórmulas clássicas. Em geral,  $\Theta_v$  é grande, indicando o congelamento dos graus vibracionais de liberdade. No caso de moléculas homonucleares (como  $H_2$  ou  $D_2$ ), a análise é um pouco mais complicada, pois temos de levar em conta os requisitos de simetrização dos estados quânticos de partículas idênticas (há um problema famoso envolvendo os isótopos do hidrogênio).

## EXERCÍCIOS

1. Obtenha de forma explícita o estado fundamental e o primeiro estado excitado de um sistema de dois bósons livres, de spin nulo, em uma dimensão, dentro de uma região de comprimento  $L$ . Repita o problema com dois férmiuns de spin 1/2.
2. Mostre que a entropia de um gás ideal quântico pode ser escrita na forma

$$S = -k_B \sum_j \left\{ f_j \ln f_j \pm (1 \mp f_j) \ln(1 \mp f_j) \right\},$$

onde o sinal superior (inferior) se refere a férmiuns (bósons) e

$$f_j = \langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] \pm 1}$$

é a distribuição de Fermi-Dirac (Bose-Einstein). Mostre que esse resultado também é válido no limite clássico.

3. Mostre que a equação de estado

$$pV = \frac{2}{3}U$$

é válida tanto para bósons quanto para férmiuns livres (e também no caso clássico) e que um gás ideal ultra-relativístico, com espectro de energia  $\varepsilon = c\hbar k$ , obedece uma equação de estado semelhante.

4. Considere um gás quântico ideal dentro de um cubo de lado  $L$  e suponha que os orbitais das partículas sejam dados por funções de onda que se anulam nas

superfícies desse cubo. Encontre a densidade de estados no espaço  $\vec{k}$ . No limite termodinâmico, mostre que se obtêm as mesmas expressões termodinâmicas calculadas com condições periódicas de contorno.

5. Um gás ideal de  $N$  átomos de massa  $m$  está contido dentro de um recipiente de volume  $V$ , a uma dada temperatura  $T$ . Calcule o potencial químico desse gás no limite clássico.

Considere agora um “gás bidimensional”, constituído por  $N_A$  partículas livres adsorvidas sobre uma superfície de área  $A$ . A energia de uma partícula adsorvida é dada por

$$\varepsilon_A = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 - \varepsilon_0 ,$$

onde  $\vec{p}$  é o momento (bidimensional) e  $\varepsilon_0 > 0$  é a energia de ligação que mantém a partícula presa à superfície. No limite clássico, calcule o potencial químico  $\mu_A$  do gás adsorvido.

A condição de equilíbrio entre as partículas adsorvidas na superfície e as partículas do gás tridimensional pode ser expressa em termos dos respectivos potenciais químicos. Utilize essa condição para encontrar a densidade superficial de partículas adsorvidas em termos da temperatura e da pressão  $p$  exercida pelo gás envolvente.

6. Obtenha uma expressão para a entropia por partícula, em termos da temperatura e da densidade, para um gás ideal monoatômico clássico de  $N$  partículas de spin  $S$  adsorvidas sobre uma superfície de área  $A$ . Obtenha os valores esperados de  $\mathcal{H}$ ,  $\mathcal{H}^2$  e  $\mathcal{H}^3$ , onde  $\mathcal{H}$  é o hamiltoniano do sistema. Quais as expressões do segundo e do terceiro momentos do hamiltoniano em relação ao seu valor médio?
7. Considere uma mistura homogênea de dois gases ideais monoatômicos, a temperatura  $T$ , dentro de um recipiente de volume  $V$ . Suponha que existam  $N_A$  partículas do gás  $A$  e  $N_B$  partículas do gás  $B$ . Escreva inicialmente uma expressão para a grande função de partição desse sistema (que deve depender de  $T$ ,  $V$  e dos potenciais químicos  $\mu_A$  e  $\mu_B$ ). No limite clássico, obtenha expressões para a função canônica de partição, a energia livre de Helmholtz  $F$  e a pressão  $p$  do gás. Mostre que  $p = p_A + p_B$  (lei de Dalton), onde  $p_A$  ( $p_B$ ) é a pressão (parcial) que teria o gás  $A$  ( $B$ ) se ocupasse sozinho todo o volume do recipiente.
8. Em determinadas condições, as amplitudes das vibrações de uma molécula diatômica podem-se tornar muito grandes, exibindo certo grau de anarmoni-

cidade. Nesse caso, os níveis vibracionais de energia podem ser dados aproximadamente pela expressão

$$\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega - x \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \hbar\omega ,$$

onde  $x$  é o parâmetro de anarmonicidade. Obtenha uma expansão, até a primeira ordem em  $x$ , para o calor específico vibracional desse sistema.

9. A energia potencial entre os átomos de uma molécula de hidrogênio pode ser representada pelo potencial de Morse,

$$V(r) = V_0 \left\{ \exp \left[ -\frac{2(r - r_0)}{a} \right] - 2 \exp \left[ -\frac{r - r_0}{a} \right] \right\} ,$$

onde  $V_0 = 7 \times 10^{-19} J$ ,  $r_0 = 8 \times 10^{-11} m$  e  $a = 5 \times 10^{-11} m$ . Calcule as temperaturas características de vibração e de rotação e compare com os dados da tabela da seção 8.4.

## GÁS IDEAL DE FERMI

Como vimos no capítulo anterior, dados o volume, a temperatura e o potencial químico, a grande função de partição para férmiões livres pode ser escrita na forma

$$\ln \Xi(T, V, \mu) = \sum_j \ln \left\{ 1 + \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] \right\}, \quad (1)$$

onde a soma é sobre os estados quânticos de partícula única. O valor esperado do número de ocupação de um orbital é dado pela expressão

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] + 1}, \quad (2)$$

que muitas vezes é conhecida como *distribuição de Fermi-Dirac*. A conexão com a termodinâmica, no limite  $V \rightarrow \infty$ , é feita por meio do grande potencial termodinâmico,

$$\Phi(T, V, \mu) = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi(T, V, \mu). \quad (3)$$

Como  $\Phi = -pV$ , temos

$$p(T, \mu) = k_B T \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi(T, V, \mu). \quad (4)$$

A partir de  $\Xi$ , escrita em termos de  $\beta$ ,  $z = \exp(\beta\mu)$  e  $V$ , é fácil obter expressões para o valor esperado da energia (que será identificado, no limite termodinâmico, com a energia interna do sistema) e para o valor esperado do número total de partículas (identificado com o número termodinâmico de partículas). Temos, então, a energia interna,

$$U = \sum_j \varepsilon_j \langle n_j \rangle = \sum_j \frac{\varepsilon_j}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] + 1}, \quad (5)$$

e o número de partículas,

$$N = \sum_j \langle n_j \rangle = \sum_j \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] + 1}. \quad (6)$$

Muitas vezes não é conveniente trabalhar com o potencial químico fixo. Podemos, por exemplo, utilizar a equação (6) para obter  $\mu = \mu(T, V, N)$  e substituir nas expressões da energia interna, da pressão ou do valor esperado de ocupação dos orbitais. Mais adiante vamos examinar o problema do gás de elétrons livres como função das variáveis mais convenientes  $T, V$  e  $N$ .

Para férmons livres, na ausência de campos eletromagnéticos, o espectro de energia é dado por

$$\varepsilon_j = \varepsilon_{\vec{k},\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (7)$$

No limite termodinâmico podemos escrever

$$\ln \Xi = \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} \ln \left\{ 1 + \exp \left[ -\beta \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right] \right\}, \quad (8)$$

onde  $\gamma = 2S + 1$  é a multiplicidade do spin. Portanto, temos

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle = \left[ \exp \left( \frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m} - \beta \mu \right) + 1 \right]^{-1}, \quad (9)$$

$$N = \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} \left[ \exp \left( \frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m} - \beta \mu \right) + 1 \right]^{-1} \quad (10)$$

c

$$U = \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left[ \exp\left(\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m} - \beta \mu\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (11)$$

Devido à simetria esférica do espectro de energia dos férmiões livres, podemos reescrever essas fórmulas utilizando a energia  $\varepsilon$  como variável de integração. Assim, temos

$$\ln \Xi = \gamma V \int_0^\infty D(\varepsilon) \ln \left\{ 1 + \exp[-\beta(\varepsilon - \mu)] \right\} d\varepsilon, \quad (12)$$

$$N = \gamma V \int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (13)$$

$$U = \gamma V \int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (14)$$

onde

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] + 1} \quad (15)$$

é a função de distribuição de Fermi-Dirac, e

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} = C \varepsilon^{1/2}, \quad (16)$$

onde a constante  $C$  depende da massa dos férmiões. Logo adiante vai ficar claro que a função  $D(\varepsilon)$  tem uma interpretação física muito simples:  $\gamma D(\varepsilon)$  é uma densidade (por energia e por volume) de estados de partícula única disponíveis para as partículas do sistema.

Na realidade, as expressões (12)-(16) também poderiam ter sido escritas para bósons livres, com pequenas modificações, tomando cuidado para tratar separadamente o termo singular da soma (para  $\vec{k} = 0$ ). Vamos agora obter um

resultado simples que vale tanto para bósons quanto para férmiuns livres. Fazendo por partes a integral da equação (12), temos

$$\ln \Xi = \gamma V C \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \ln \left\{ 1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right\} d\varepsilon = \frac{2}{3} \beta \gamma V C \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (17)$$

Então,

$$\ln \Xi = \frac{2}{3} \frac{\gamma V}{k_B T} \int_0^{\infty} \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{3} \frac{U}{k_B T}. \quad (18)$$

Como  $\Phi = -kT \ln \Xi = -pV$ , temos, finalmente,

$$U = \frac{3}{2} pV, \quad (19)$$

que é um resultado válido até para o gás ideal monoatômico clássico.

## 9.1 GÁS IDEAL DE FERMI COMPLETAMENTE DEGENERADO

Costuma-se dizer que um gás quântico no estado fundamental, com a temperatura nula, está completamente degenerado. No caso de férmiuns a temperatura nula ( $\beta \rightarrow \infty$ ), o número de ocupação mais provável dos orbitais é dado por uma função degrau da energia (ver figura 9.1). O potencial químico a temperatura nula, designado por  $\varepsilon_F$ , é denominado *energia de Fermi*. No gráfico da figura 9.1 fica muito claro que todos os orbitais estão ocupados até a energia de Fermi  $\varepsilon_F$ , mas permanecem vazios para  $\varepsilon > \varepsilon_F$ .

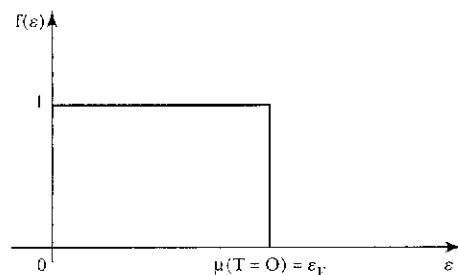


Figura 9.1 Função de distribuição de Fermi-Dirac  $f(\varepsilon)$  no zero absoluto.

Vamos calcular a energia de Fermi em termos do número total de partículas  $N$  e do volume total  $V$ . No limite  $\beta \rightarrow \infty$ , a equação (13) pode ser escrita como

$$N = \gamma V \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (20)$$

Agora vai ficar claro o significado da densidade  $D(\varepsilon)$ : basta observar os gráficos de  $D(\varepsilon)$  e de  $D(\varepsilon) f(\varepsilon)$  contra a energia  $\varepsilon$ , a temperatura nula (ver figura 9.2). A função degrau  $f(\varepsilon)$  corta  $D(\varepsilon)$  na energia  $\varepsilon_F$ . Abaixo da energia de Fermi todos os estados disponíveis estão ocupados; acima da energia de Fermi os estados disponíveis estão desocupados. A partir da equação (20) temos

$$N = \frac{2}{3} \gamma V \varepsilon_F D(\varepsilon_F), \quad (21)$$

de onde vem que

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2}{\gamma} \right)^{2/3} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}, \quad (22)$$

ou seja, a energia de Fermi é inversamente proporcional à massa das partículas e cresce com a densidade elevada à potência  $2/3$ .

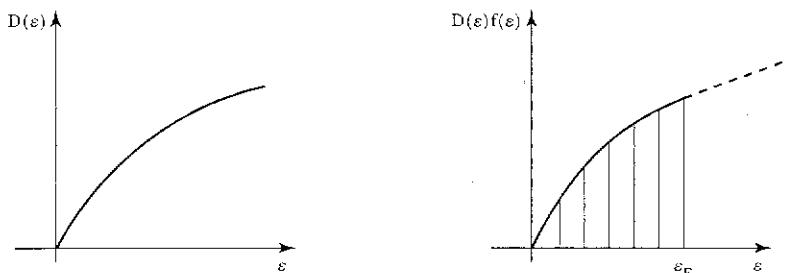


Figura 9.2 Gráficos da densidade de estados  $D(\varepsilon)$  e da função  $D(\varepsilon) f(\varepsilon)$  contra a energia  $\varepsilon$  no estado fundamental. A região hachurada indica os orbitais ocupados (até a energia de Fermi  $\varepsilon_F$ ).

Utilizando a equação (14), a energia interna do estado fundamental será dada por

$$U = \frac{2}{5} \gamma V D(\varepsilon_F) \varepsilon_F^2. \quad (23)$$

A partir da equação (19) podemos, então, obter a pressão

$$p = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{5m} \left( \frac{6\pi^2}{\gamma} \right)^{2/3} \left( \frac{N}{V} \right)^{5/3}. \quad (24)$$

Esse resultado é particularmente interessante. Mesmo à temperatura nula o gás de Fermi possui uma certa pressão e precisa ser contido dentro de um recipiente (mais adiante vamos ver que a pressão é nula no estado fundamental dos bôsons). Esta é uma consequência direta do princípio de exclusão de Pauli, relacionada com a própria estabilidade da matéria (o mundo certamente não poderia ser estável se fosse constituído apenas por bôsons!).

A partir da energia de Fermi, pode-se definir a temperatura de Fermi,

$$T_F = \frac{1}{k_B} \varepsilon_F, \quad (25)$$

que é um valor característico importante nos diversos tipos de gás de Fermi. Utilizando a equação (22), temos

$$T_F = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left( \frac{6\pi^2}{\gamma} \right)^{2/3} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (26)$$

Percebe-se, então, que a condição  $T \gg T_F$  corresponde ao limite clássico estudado no capítulo anterior (dimensão interatômica típica muito maior do que o comprimento de onda térmico). Em vários casos de interesse, no entanto, a temperatura de Fermi é muito grande, bem maior do que a temperatura ambiente (ou seja, o sistema está próximo do estado completamente degenerado, onde os efeitos quânticos são de fundamental importância). Na próxima seção vamos ver que nessas circunstâncias é possível escrever as grandezas termodinâmicas na forma de uma série assintótica em termos de potências da razão  $T/T_F$ .

A teoria do gás ideal de Fermi tem uma série de aplicações físicas, embora o exemplo mais importante seja à explicação das propriedades térmicas e de transporte das substâncias metálicas. Segundo o modelo clássico de Drude e Lorentz, as propriedades dos metais podem ser explicadas por meio de um gás de elétrons livres. Nos átomos de um metal, os elétrons da última camada têm a capacidade de se liberar dos núcleos, formando em primeira aproximação um gás ideal dentro do volume da amostra metálica. Embora certas propriedades de condução sejam qualitativamente explicadas pelo tratamento clássico de Drude

e Lorentz, o calor específico dos metais varia com a temperatura (violando o resultado clássico do teorema da eqüipartição da energia) e o número de portadores é muito menor do que previsto classicamente. Os primeiros cálculos quânticos para um gás ideal de férmons de spin 1/2 foram realizados por Sommerfeld na década de 30. Dessa forma, foram explicadas quase todas as propriedades básicas dos metais, incluindo a variação linear do calor específico a volume constante com a temperatura e a participação dos elétrons nas vizinhanças da energia de Fermi nos processos de condução. Mais tarde foram feitos cálculos para um gás de elétrons na presença de um potencial cristalino, dando origem às bandas de energia, que possibilitam a distinção entre metais, isolantes e semicondutores. Na presença do potencial cristalino, os elétrons não são totalmente livres: a estrutura de bandas ainda reflete uma determinada relação com os núcleos de origem. Além dos sistemas metálicos, há outros sistemas físicos que também podem ser explicados por meio de um gás ideal de Fermi, como a matéria nuclear ou um gás de partículas ionizadas dentro de determinados tipos de estrelas. A temperatura de Fermi de um metal alcalino, como o lítio ou o sódio, com um elétron de condução por átomo, é tipicamente da ordem de  $10^4 K$  (ou seja, muito maior do que a temperatura ambiente). Para ter uma idéia das ordens de grandeza envolvidas, é interessante lembrar que 1 eV de energia corresponde a uma temperatura de aproximadamente  $10^4 K$ ; portanto, a energia de Fermi de um metal pode ser da ordem de grandeza da energia de ionização do átomo de hidrogênio. Para o gás de elétrons numa estrela anã branca típica,  $T_F \sim 10^9 K$  (muito maior do que a temperatura da superfície do Sol, da ordem de  $10^5 K$ ). Para a matéria nuclear, a temperatura de Fermi é da ordem de  $10^{11} K$ .

## 9.2 GÁS IDEAL DE FERMI DEGENERADO ( $T \ll T_F$ )

Já vimos que em casos de interesse a temperatura ambiente é muito menor do que a temperatura de Fermi. Por exemplo, no caso dos elétrons de condução do cobre, que em primeira aproximação formam um gás de elétrons livres, a temperatura de Fermi é da ordem de  $8 \times 10^4 K$ . Torna-se, então, muito importante estabelecer resultados analíticos para  $T \ll T_F$ .

No limite  $T \ll T_F$ , a função de distribuição de Fermi-Dirac  $f(\varepsilon)$ , esboçada na figura 9.3, tem a forma de um degrau ligeiramente desbastado. Como função de  $T$ ,  $V$  e  $N$ , o potencial químico  $\mu$  deve ser ligeiramente menor do que seu valor,  $\varepsilon_F$ , à temperatura nula. A função  $D(\varepsilon) f(\varepsilon)$  contra a energia  $\varepsilon$  está esboçada na figura 9.4. *Grosso modo*, podemos dizer que alguns elétrons que estavam abaixo da energia de Fermi são excitados para estados com energias superiores a  $\varepsilon_F$ . Essa alteração se verifica numa pequena faixa de energias, da ordem de  $k_B T$ , em torno

de  $\varepsilon_F$ . Portanto, o número total de elétrons excitados será dado aproximadamente pela expressão

$$\Delta N \approx \gamma D(\varepsilon_F) V k_B T . \quad (27)$$

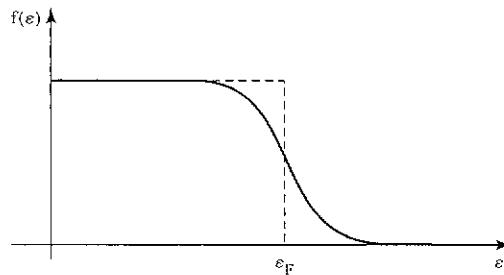


Figura 9.3 Função de distribuição de Fermi-Dirac no limite  $T \ll T_F$ .

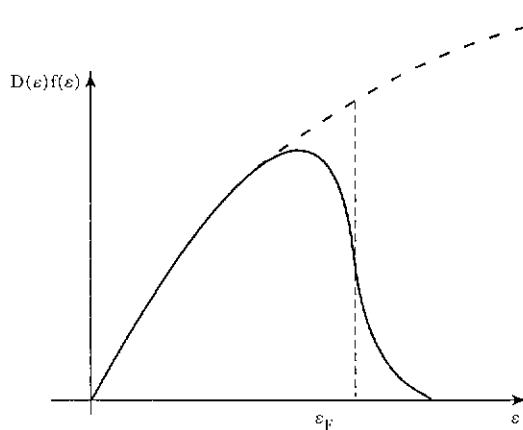


Figura 9.4 Função  $D(\varepsilon)f(\varepsilon)$  contra a energia  $\varepsilon$  no limite  $T \ll T_F$ .

A variação total de energia destes elétrons é dada por

$$\Delta U \approx k_B T \Delta N \approx V \gamma D(\varepsilon_F) (k_B T)^2 . \quad (28)$$

Portanto, temos o calor específico a volume constante,

$$c_V = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_{V,N} \approx 2\gamma \frac{V}{N} D(\varepsilon_F) k_B^2 T . \quad (29)$$

Utilizando a equação (21), podemos escrever

$$c_V = 3k_B \frac{T}{T_F}, \quad (30)$$

que difere radicalmente do valor constante,  $c_V = 3k_B/2$ , previsto para um gás clássico.

Essa dependência linear do calor específico com a temperatura, deduzida aqui de maneira puramente qualitativa, é, de fato, observada experimentalmente. À temperatura ambiente, a contribuição eletrônica para o calor específico de um cristal metálico é muito pequena (pois acaba sendo mascarada pela contribuição dos graus elásticos de liberdade). A baixas temperaturas, no entanto, o calor específico de um metal pode ser bem ajustado com uma lei do tipo

$$c_V = \gamma T + \delta T^3, \quad (31)$$

onde  $\gamma$  e  $\delta$  são constantes e o segundo termo está associado aos graus elásticos de liberdade da rede cristalina (fônons). Para encontrar a constante  $\gamma$ , costuma-se fazer um gráfico de  $c_V/T$  contra  $T^2$ ,

$$\frac{1}{T} c_V = \gamma + \delta T^2. \quad (32)$$

A extração linear dos dados experimentais desse gráfico, no limite  $T^2 = 0$ , fornece diretamente o valor de  $\gamma$ . Na tabela abaixo damos valores teóricos (obtidos por meio do modelo do gás de elétrons livres) e experimentais para a constante  $\gamma$  de alguns cristais metálicos, em unidades de  $10^{-4}$  cal  $\times$  mol $^{-1}$   $\times$  K $^{-2}$ .

Metal	$\gamma_{teor}$	$\gamma_{exp}$	$\gamma_{exp}/\gamma_{teor}$
<i>Li</i>	1,8	4,2	2,3
<i>Na</i>	2,6	3,5	1,3
<i>K</i>	4,0	4,7	1,2
<i>Cu</i>	1,2	1,6	1,3
<i>Fe</i>	1,5	12	8,0
<i>Mn</i>	1,5	40	27

No caso dos metais alcalinos e do cobre, a concordância com os resultados do modelo de elétrons livres é muito razoável. Como a constante  $\gamma$  é proporcional à

massa dos elétrons, em física dos sólidos costuma-se introduzir o conceito de massa efetiva, associada à presença do potencial cristalino, para corrigir essas discrepâncias. Certos metais de caráter magnético, como o ferro ou o manganês, com a constante  $\gamma$  excessivamente grande, estão mais distantes do comportamento ideal, sendo conhecidos como férmiuns pesados.

Vamos agora fazer a expansão de Sommerfeld para obter a forma assintótica do calor específico do gás de férmiuns livres. Temos de calcular integrais do tipo

$$I = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \phi(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (33)$$

onde  $\phi(\varepsilon) = A\varepsilon^n$ ,  $A$  é uma constante e  $n \geq 1/2$ . Como a função  $f(\varepsilon)$  tem a forma aproximada de um degrau, a derivada  $f'(\varepsilon)$  tem um pico muito pronunciado para  $\varepsilon = \mu$ . Fazendo uma integração por partes, temos

$$I = f(\varepsilon)\psi(\varepsilon)\Big|_0^\infty - \int_0^\infty \psi(\varepsilon)f'(\varepsilon)d\varepsilon, \quad (34)$$

com

$$\psi(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon \phi(\varepsilon') d\varepsilon'. \quad (35)$$

Notando que  $f(\varepsilon)$  vai exponencialmente a zero para  $\varepsilon \rightarrow \infty$ , temos

$$I = - \int_0^\infty \psi(\varepsilon)f'(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (36)$$

Como  $f'(\varepsilon)$  tem um pico simétrico em  $\varepsilon = \mu$ , vamos expandir  $\psi(\varepsilon)$  em torno desse pico,

$$\psi(\varepsilon) = \psi(\mu) + \left( \frac{d\psi}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu) + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left( \frac{d^k \psi}{d\varepsilon^k} \right)_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu)^k. \quad (37)$$

Temos, então, de calcular as integrais

$$I_k = - \int_0^\infty (\varepsilon - \mu)^k f'(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{\beta^k} \int_{-\beta\mu}^\infty \frac{e^x x^k}{(e^x + 1)^2} dx, \quad (38)$$

para  $k = 0, 1, 2, \dots$ . Para temperaturas pequenas ( $T \ll T_F$ ),  $\mu$  está próximo de  $\varepsilon_F$  e o limite inferior dessas integrais pode ser tomado como  $-\infty$ . Na realidade, devido à forma do integrando, o erro que se comete nessa operação é da ordem de  $\exp(-\beta\varepsilon_F)$ . Então, temos

$$I_k = \frac{1}{\beta^k} \int_{-\infty}^\infty \frac{e^x x^k}{(e^x + 1)^2} dx + O[\exp(-\beta\varepsilon_F)]. \quad (39)$$

Para  $k$  ímpar, a integral se anula. Para  $k$  par, a menos das correções exponenciais, é fácil mostrar que

$$I_0 = 1 \quad \text{e} \quad I_2 = \frac{\pi^2}{3\beta^2}. \quad (40)$$

Então, para  $T \ll T_F$ , temos o resultado assintótico

$$I = \int_0^\mu \phi(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left( \frac{d\phi}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} + \dots \quad (41)$$

Agora podemos utilizar a expansão (41) a fim de obter expressões assintóticas para a energia interna e o número termodinâmico de partículas,

$$U = \gamma V \int_0^\infty f(\varepsilon) C \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \gamma V C \left\{ \frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 \mu^{1/2} + \dots \right\} \quad (42)$$

e

$$N = \gamma V \int_0^\infty f(\varepsilon) C \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \gamma V C \left\{ \frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \mu^{-1/2} + \dots \right\}. \quad (43)$$

Essa última expressão pode ser reescrita na forma

$$\varepsilon_F^{3/2} = \mu^{3/2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right\}. \quad (44)$$

Não é difícil inverter essa equação a fim de obter uma expansão assintótica para o potencial químico como função da temperatura  $T$  e da densidade  $N/V$  (que comparece por meio da expressão da temperatura de Fermi),

$$\mu = \varepsilon_F \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right\}. \quad (45)$$

Portanto, o potencial químico  $\mu = \mu(T, V, N)$  é realmente menor do que  $\varepsilon_F$  para temperaturas pequenas. Substituindo a equação (45) na expressão para a energia interna, dada pela equação (42), temos

$$U = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right\}. \quad (46)$$

Então, o calor específico a volume constante será dado pela expressão assintótica

$$c_V = \frac{\pi^2}{2} k_B \frac{T}{T_F}, \quad (47)$$

que difere da forma heurística dada pela equação (30) apenas por um pequeno prefator numérico.

### 9.3 PARAMAGNETISMO DE PAULI

Num sistema de elétrons livres, o campo magnético se acopla com os spins e com o movimento orbital. Vamos, no entanto, separar essas duas contribuições, estudando inicialmente apenas o efeito Zeeman, que se refere às interações entre um campo externo e os momentos magnéticos permanentes, produzindo o fenômeno do paramagnetismo. Nessas circunstâncias, o hamiltoniano do gás de elétrons livres na presença de um campo magnético é dado pela expressão

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 - g\mu_B \vec{H} \cdot \vec{S}_i \right], \quad (48)$$

onde  $\vec{S}_i$  é um operador de spin 1/2,  $g = 2$  é o fator giromagnético e  $\mu_B$  é o magneton de Bohr. Para um único elétron, com o eixo  $z$  ao longo do campo, temos o hamiltoniano

$$\mathcal{H}_1 = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 - g\mu_B H S_z \quad (49)$$

Portanto, o espectro de energia é dado por

$$\varepsilon_{\vec{k},\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \mu_B H \sigma, \quad (50)$$

com  $\sigma = \pm 1$ .

A grande função de partição é dada pela expressão

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma} \ln \left\{ 1 + z \exp \left( -\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m} + \beta \mu_B H \sigma \right) \right\} = \\ &= V C \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \left\{ \sum_{\sigma} \ln [1 + z \exp(-\beta \varepsilon + \beta \mu_B H \sigma)] \right\} d\varepsilon. \end{aligned} \quad (51)$$

Portanto, podemos escrever

$$\ln \Xi = \ln \Xi_+ + \ln \Xi_-, \quad (52)$$

onde

$$\ln \Xi_{\pm} = V C \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \left\{ \ln [1 + z \exp(-\beta \varepsilon \pm \beta \mu_B H)] \right\} d\varepsilon. \quad (53)$$

O número médio de elétrons será dado por

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = \langle N_+ + N_- \rangle, \quad (54)$$

onde

$$\langle N_{\pm} \rangle = V C \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \left\{ z^{-1} \exp(+\beta \varepsilon \mp \beta \mu_B H) + 1 \right\}^{-1} d\varepsilon. \quad (55)$$

Também podemos utilizar essa notação para escrever o valor esperado da magnetização do sistema,

$$M = \mu_B \langle N_+ - N_- \rangle . \quad (56)$$

### (A) MAGNETIZAÇÃO NO ESTADO FUNDAMENTAL

Tomando o limite  $\beta \rightarrow \infty$  na equação (55), temos os seguintes resultados no estado fundamental:

$$\begin{aligned} \langle N_+ \rangle &= VC \int_0^{\varepsilon_F + \mu_B H} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = VC \int_{-\mu_B H}^{\varepsilon_F} (\varepsilon + \mu_B H)^{1/2} d\varepsilon = \\ &= \frac{2}{3} VC (\varepsilon_F + \mu_B H)^{3/2} \end{aligned} \quad (57)$$

e

$$\begin{aligned} \langle N_- \rangle &= VC \int_0^{\varepsilon_F - \mu_B H} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = VC \int_{\mu_B H}^{\varepsilon_F} (\varepsilon - \mu_B H)^{1/2} d\varepsilon = \\ &= \frac{2}{3} VC (\varepsilon_F - \mu_B H)^{3/2}, \end{aligned} \quad (58)$$

onde  $\varepsilon_F$  é o potencial químico para  $T = 0$  (ou seja, a energia de Fermi). Tudo se passa como se a densidade de estados para os elétrons com spin para cima ( $\sigma = +1$ ) estivesse deslocada no eixo da energia por um valor  $-\mu_B H$ , enquanto a densidade para os elétrons com spin para baixo sofre um deslocamento para  $+\mu_B H$ . Portanto, temos o número total de elétrons,

$$N = \langle N_+ + N_- \rangle = \frac{2}{3} VC \left[ (\varepsilon_F + \mu_B H)^{3/2} + (\varepsilon_F - \mu_B H)^{3/2} \right] \quad (59)$$

e a magnetização,

$$M = \mu_B \langle N_+ - N_- \rangle = \frac{2}{3} VC \mu_B \left[ (\varepsilon_F + \mu_B H)^{3/2} - (\varepsilon_F - \mu_B H)^{3/2} \right]. \quad (60)$$

Para campos fracos ( $\mu_B H \ll \varepsilon_F$ ), podemos escrever

$$N = \frac{4}{3} V C \varepsilon_F^{3/2} + O\left[\left(\frac{\mu_B H}{\varepsilon_F}\right)^2\right] \quad (61)$$

e

$$M = 2 V C \mu_B \varepsilon_F^{3/2} \left( \frac{\mu_B H}{\varepsilon_F} \right) + O\left[\left(\frac{\mu_B H}{\varepsilon_F}\right)^3\right]. \quad (62)$$

Portanto, em ordem dominante, temos

$$M = \frac{3}{2} N \mu_B \frac{\mu_B H}{\varepsilon_F}. \quad (63)$$

Podemos, então, escrever a suscetibilidade a campo nulo no estado fundamental,

$$\chi_0 = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T=0, V, N, H=0} = \frac{3 N \mu_B^2}{2 \varepsilon_F}, \quad (64)$$

que é um dos resultados característicos do *paramagnetismo de Pauli*.

### (B) MAGNETIZAÇÃO NO LIMITE DEGENERADO ( $T \ll T_F$ )

Para temperaturas finitas, a magnetização é dada por

$$\begin{aligned} M &= \mu_B \langle N_+ - N_- \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial H} = \\ &= \mu_B V C \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} [f(\varepsilon - \mu_B H) - f(\varepsilon + \mu_B H)] d\varepsilon. \end{aligned} \quad (65)$$

Vamos agora fazer uma expansão para campos fracos ( $\mu_B H \ll \varepsilon_F$ ). Em ordem dominante, temos

$$M = -2 V C \mu_B^2 H \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} f'(\varepsilon) d\varepsilon = V C \mu_B^2 H \int_0^\infty \varepsilon^{-1/2} f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (66)$$

A partir da equação (54), em ordem dominante, também podemos escrever

$$N = 2VC \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (67)$$

No formalismo grande canônico que está sendo utilizado tanto a magnetização  $M$  quanto o número de partículas  $N$  são funções de  $T$ ,  $V$ ,  $H$  e  $\mu$ . Para calcular a suscetibilidade, é necessário eliminar o potencial químico, por meio da equação (67), a fim de obter a magnetização em termos das variáveis apropriadas,  $T$ ,  $V$ ,  $H$  e  $N$ . No limite degenerado ( $T \ll T_F$ ), podemos obter resultados analíticos utilizando as mesmas expansões propostas por Sommerfeld para calcular a forma assintótica do calor específico do gás de férmiões livres. Temos, então,

$$M = 2\mu_B^2 VCH \mu^{1/2} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{24} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \quad (68)$$

e

$$N = \frac{4}{3} VC \mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right]. \quad (69)$$

A partir dessa última expansão, obtemos

$$\mu = \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (70)$$

Substituindo na equação (68), temos

$$M = \frac{3N\mu_B^2 H}{2\varepsilon_F} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right], \quad (71)$$

de onde podemos obter a suscetibilidade a campo nulo,

$$\chi_0 = \frac{3N\mu_B^2}{2\varepsilon_F} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right], \quad (72)$$

que incorpora a primeira correção devido às flutuações térmicas. Em seu trabalho pioneiro, Pauli obteve uma expressão desse tipo, explicando a suscetibilidade fracamente dependente da temperatura que ocorre no caso dos metais alcalinos (em que  $T_F$  é muito grande).

### (C) LIMITE CLÁSSICO

É interessante obter o limite clássico (ou de altas temperaturas) das expressões para a magnetização e o número de partículas. Nesse limite, com  $z \ll 1$ , temos

$$f(\varepsilon) = [z^{-1}e^{\beta\varepsilon} + 1]^{-1} \rightarrow ze^{-\beta\varepsilon}. \quad (73)$$

Portanto, os limites da magnetização e do número de partículas são dados por

$$M = \mu_B V C z 2 \operatorname{senh}(\beta \mu_B H) \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \exp(-\beta \varepsilon) d\varepsilon \quad (74)$$

e

$$N = 2 V C z \cosh(\beta \mu_B H) \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \exp(-\beta \varepsilon) d\varepsilon. \quad (75)$$

Eliminando o potencial químico, temos

$$M = N \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B H}{k_B T}\right), \quad (76)$$

de onde vem a suscetibilidade a campo nulo,

$$\chi_0 = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0} = \frac{N \mu_B^2}{k_B T}, \quad (77)$$

que é a famosa lei de Curie, característica dos materiais paramagnéticos. No sentido mais estrito do limite clássico, essa suscetibilidade se anula (pois o magneton de Bohr depende linearmente da constante de Planck  $\hbar$ ). No entanto, a expressão

(77) pode ser tomada como um tipo de limite clássico em que os operadores de spin são substituídos por momentos magnéticos permanentes de módulo  $\mu = \mu_B$ .

#### \*9.4 DIAMAGNETISMO DE LANDAU

Para explicar o fenômeno do diamagnetismo, vamos agora levar em conta a interação entre o campo magnético externo e o movimento orbital dos elétrons. Descartando o termo de spin, o hamiltoniano de uma partícula de massa  $m$  e carga  $q$ , na presença de um campo magnético  $\vec{H}$ , é dado pela expressão

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 , \quad (78)$$

onde  $\vec{A}$  é o potencial vetor associado ao campo e  $c$  a velocidade da luz. No contexto da mecânica estatística clássica, no entanto, não há possibilidade de ocorrência do diamagnetismo. De fato, basta escrever a função de partição no espaço de fase clássico,

$$Z_1 = \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{p} \exp \left[ -\frac{\beta}{2m} \left( \vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 \right] . \quad (79)$$

É fácil perceber que uma simples mudança de variáveis,  $\vec{p}' \rightarrow \vec{p} - (q/c) \vec{A}$ , conduz à expressão trivial de  $Z_1$  para o gás ideal clássico, sem qualquer dependência com o campo magnético. Portanto, o diamagnetismo é um fenômeno puramente quântico. Utilizando a força de Lorentz, pode-se calcular a freqüência de rotação,  $\omega = qH/mc$ , de uma partícula na presença de um campo magnético uniforme. A quantização dessas órbitas das partículas é que vai produzir o diamagnetismo de Landau.

Considerando um campo magnético uniforme na direção  $z$ ,

$$\vec{H} = H \vec{k} , \quad (80)$$

podemos escolher o potencial vetor no chamado *gauge* de Landau,

$$\vec{A} = xH \vec{j} . \quad (81)$$

Então, o hamiltoniano de partícula única pode ser escrito na forma

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left[ p_x^2 + \left( p_y - \frac{qH}{c} x \right)^2 + p_z^2 \right]. \quad (82)$$

Escolhendo uma função de onda do tipo

$$\psi = \exp(ik_y y) \exp(ik_z z) f(x), \quad (83)$$

a equação de Schroedinger independente do tempo,  $\mathcal{H}\psi = \varepsilon\psi$ , pode ser escrita como

$$\frac{1}{2m} \left[ p_x^2 + \left( \hbar k_y - \frac{qH}{c} x \right)^2 \right] f(x) = \left( \varepsilon - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) f(x). \quad (84)$$

Fazendo a mudança de variáveis

$$x' = x - \frac{c\hbar}{qH} k_y, \quad (85)$$

a equação (84) pode ser colocada na forma

$$\left[ \frac{1}{2m} (p_{x'})^2 + \frac{q^2 H^2}{2mc^2} (x')^2 \right] f(x') = \left( \varepsilon - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) f(x'). \quad (86)$$

Dessa maneira, o problema fica reduzido à equação de Schroedinger de um oscilador harmônico unidimensional com freqüência básica

$$\omega = \frac{qH}{mc}, \quad (87)$$

que é idêntica à freqüência de Larmor clássica. Podemos, então, reescrever a equação (86) na forma

$$\left[ \frac{1}{2m} (p_{x'})^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 (x')^2 \right] f_n(x') = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) f_n(x'), \quad (88)$$

onde  $n = 0, 1, 2, \dots$ , e

$$f_n(x') = H_n(x') \exp\left[-\frac{1}{2}\alpha(x')^2\right], \quad (89)$$

onde  $H_n$  é um polinômio de Hermite e

$$\alpha = \frac{qH}{\hbar c}. \quad (90)$$

A partir dessas considerações, podemos escrever o espectro de energia,

$$\varepsilon = \varepsilon(n, k_z) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (91)$$

e as funções de Landau,

$$\psi = \psi_n^{k_y, k_z}(x, y, z) = \exp(ik_y y) \exp(ik_z z) f_n\left(x - \frac{1}{\alpha} k_y\right), \quad (92)$$

ficando muito clara uma enorme degenerescência em relação a  $k_y$ .

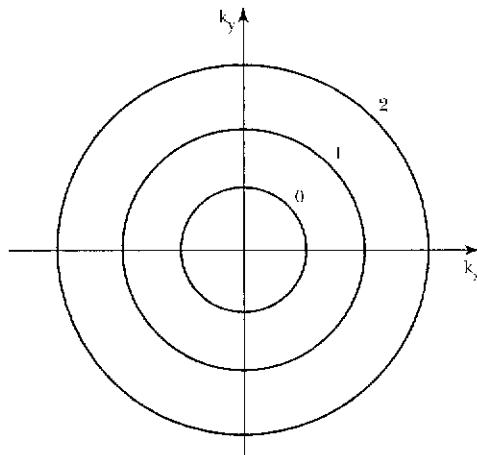


Figura 9.5 Órbitas permitidas para um sistema de elétrons livres na presença de um campo magnético na direção  $z$ .

Para calcular o fator de degenerescência, vamos fazer uma comparação com o espectro de elétrons livres, na ausência de um campo magnético,

$$\varepsilon_{livres} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (93)$$

Na presença do campo magnético, os estados de elétrons livres no plano  $k_x - k_y$  entram em colapso em certas órbitas permitidas (ver figura 9.5), cujo raio ao quadrado é dado por

$$k_x^2 + k_y^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right) = \frac{2qH}{\hbar c} \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (94)$$

Considerando o sistema dentro de um cubo de lado  $L$ , até o nível  $n = 0$ , temos

$$2 \left( \frac{L}{2\pi} \right)^2 \pi \frac{qH}{\hbar c} = \frac{qHL^2}{hc} \quad (95)$$

estados eletrônicos. Até o nível  $n = 1$ , temos

$$2 \left( \frac{L}{2\pi} \right)^2 \pi 3 \frac{qH}{\hbar c} = 3 \frac{qHL^2}{hc} \quad (96)$$

estados eletrônicos. Até o nível  $n = 2$ , temos

$$2 \left( \frac{L}{2\pi} \right)^2 \pi 5 \frac{qH}{\hbar c} = 5 \frac{qHL^2}{hc} \quad (97)$$

estados eletrônicos, e assim por diante. Portanto, a cada nível de Landau deve ser associado o fator de degenerescência

$$g = 2 \frac{qHL^2}{hc}. \quad (98)$$

Levando em conta essa degenerescência, devemos reescrever o espectro de energia na forma

$$\epsilon = \epsilon(n, k_z, \delta) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (99)$$

onde  $k_z = -\infty, \dots, +\infty$ , com espaçamento  $L/2\pi$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$  e  $\delta = 1, 2, \dots, g$ .

Podemos, finalmente, escrever a função de partição no ensemble grande canônico,

$$\ln \Xi = 2 \frac{qHL^2}{hc} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_z \ln \left\{ 1 + z \exp \left[ -\frac{\beta \hbar^2 k_z^2}{2m} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\beta \hbar q H}{mc} \left( n + \frac{1}{2} \right) \right] \right\} . \quad (100)$$

## (A) LIMITE DE ALTAS TEMPERATURAS

No limite de altas temperaturas ( $z \ll 1$ ), o termo dominante da função de partição grande canônica pode ser escrito na forma

$$\ln \Xi = 2 \frac{qHL^2}{hc} \frac{L}{2\pi} z \left( \frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{1/2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\beta \hbar q H}{mc} \left( n + \frac{1}{2} \right) \right] . \quad (101)$$

Portanto,

$$\ln \Xi = \frac{qHL^3}{\lambda hc} z [\operatorname{senh}(\beta \mu_B H)]^{-1} , \quad (102)$$

onde

$$\mu_B = \frac{q\hbar}{2mc} \quad (103)$$

é o magneton de Bohr e

$$\lambda = \frac{\hbar}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \quad (104)$$

é o comprimento de onda térmico. As expressões clássicas (isto é, de altas temperaturas) para o número de partículas e a magnetização são dadas por

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = \frac{qHL^3}{hc\lambda} z [\operatorname{senh}(\beta \mu_B H)]^{-1} \quad (105)$$

e

$$M = -\frac{\partial \Phi}{\partial H} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial H} \ln \Xi = \frac{qL^3 z}{\beta h c \lambda} \left\{ \frac{1}{\operatorname{senh}(\beta \mu_B H)} - \right. \\ \left. - \frac{\beta \mu_B H \cosh(\beta \mu_B H)}{\operatorname{senh}^2(\beta \mu_B H)} \right\}. \quad (106)$$

Eliminando o potencial químico por meio da equação (105), a magnetização pode ser escrita na forma

$$M = -N\mu_B \mathcal{L}(\beta \mu_B H), \quad (107)$$

onde

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (108)$$

é a *função de Langevin*. Esse resultado é curioso: a magnetização no limite de altas temperaturas é dada pela mesma expressão obtida no modelo clássico de Langevin para o paramagnetismo, mas com o sinal trocado. Esse sinal da magnetização não depende da carga, pois a função  $\mathcal{L}(x)$  é ímpar e a carga  $q$  comparece linearmente na expressão do magneton de Bohr. No limite de campos fracos,  $\beta \hbar q H \ll mc$ , temos o termo dominante

$$M = -\frac{N\mu_B^2 H}{3k_B T}. \quad (109)$$

Então, a suscetibilidade a campo nulo é dada por

$$\chi_0 = -\frac{1}{3} \frac{N\mu_B^2}{k_B T}. \quad (110)$$

Note que essa expressão não tem nenhum análogo na mecânica estatística clássica (de fato,  $\chi_0$  se anula para  $\hbar = 0$ ). Note também que  $\chi_0$  corresponde justamente a um terço, com o sinal trocado, da suscetibilidade de Pauli no regime de altas temperaturas.

## (B) O EFEITO DE HAAS-VAN ALPHEN

Vamos agora ignorar a direção  $k_z$ , considerando os níveis de Landau no plano  $k_x - k_y$ . O espectro de energia vai ser dado por

$$\varepsilon_n = 2\mu_B H \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (111)$$

com a degenerescência

$$g = \frac{NH}{H_0}, \quad (112)$$

onde

$$H_0 = \frac{\hbar c}{2q} \frac{N}{L^2}. \quad (113)$$

No estado fundamental, com  $H > H_0$ , todas as partículas podem ser acomodadas no nível de Landau mais baixo. Nesse caso, a energia total é dada por  $E_0 = N\mu_B H$ .

Quando  $H < H_0$ , algumas partículas têm de ocupar níveis mais altos de energia. Vamos supor que para um dado valor do campo os  $j$  níveis mais baixos estejam ocupados enquanto o nível  $j+1$  esteja apenas parcialmente ocupado. Nessas circunstâncias, temos

$$(j+1)g < N < (j+2)g, \quad (114)$$

ou seja,

$$\frac{1}{j+2} < \frac{H}{H_0} < \frac{1}{j+1}. \quad (115)$$

Para o campo nesse intervalo, temos a energia do estado fundamental

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} E_0 &= g \sum_{i=0}^j \varepsilon_i + [N - (j+1)g] \varepsilon_{j+1} = \\ &= \mu_B \left( \frac{H}{H_0} \right) \left[ 2j+3 - (j+1)(j+2) \frac{H}{H_0} \right]. \end{aligned} \quad (116)$$

Introduzindo o parâmetro  $x = H/H_0$ , podemos, então, escrever

$$\frac{1}{N} E_0 = \mu_B H_0 x,$$

para  $x > 1$ , ou

$$\frac{1}{N} E_0 = \mu_B H_0 x [2j + 3 - (j+1)(j+2)x],$$

para

$$\frac{1}{j+2} < x < \frac{1}{j+1},$$

com  $j = 0, 1, 2, \dots$ . Tomando as derivadas dessa expressão em relação ao campo obtemos a magnetização e a suscetibilidade magnética. Em particular, a suscetibilidade em unidades adimensionais (isto é, dividida por  $2N\mu_B/H_0$ ) contra  $x = H/H_0$  tem a forma esquematizada no gráfico da figura 9.6. Em termos de  $x^{-1} = H_0/H$ , esse gráfico da suscetibilidade exibe um comportamento oscilatório, com um período bem definido. Um estudo mais detalhado destas oscilações com o inverso do campo, que constituem o efeito de Haas-van Alphen, está além dos nossos objetivos. Levando em conta o potencial cristalino, pode-se mostrar que os diversos períodos de oscilação são proporcionais às áreas das seções extremais da superfície de Fermi numa direção normal ao campo. O efeito de Haas-van Alphen fornece, portanto, um esquema muito poderoso de reconstrução “tomográfica” da superfície de Fermi dos cristais metálicos.

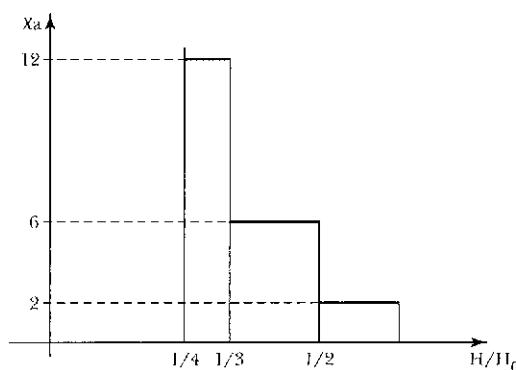


Figura 9.6 Suscetibilidade magnética (em unidades apropriadas) contra o campo magnético aplicado no estado fundamental do modelo diamagnético de Landau.

## EXERCÍCIOS

- Qual é a compressibilidade de um gás de férmiões livres a temperatura nula? Obtenha um valor numérico para elétrons com a densidade dos elétrons de condução do sódio metálico e compare com os valores experimentais para o sódio à temperatura ambiente.
- Um gás ideal de férniions, com massa  $m$  e energia de Fermi  $\varepsilon_F$ , está em repouso no zero absoluto. Encontre expressões para os valores esperados  $\langle v_x \rangle$  e  $\langle v_x^2 \rangle$ , onde  $\vec{v}$  é a velocidade de uma partícula.
- Considere um gás de elétrons livres, num espaço  $d$ -dimensional, dentro de uma caixa hipercúbica de lado  $L$ . Esboce gráficos da densidade de estados  $D(\varepsilon)$  contra a energia  $\varepsilon$  para dimensões  $d = 1$  e  $d = 2$ . Qual a expressão da energia de Fermi em função da densidade para  $d = 1$  e  $d = 2$ ?
- Mostre que o potencial químico de um gás clássico ideal de  $N$  partículas monoatômicas no volume  $V$ , a temperatura  $T$ , pode ser escrito na forma

$$\mu = k_B T \ln \left( \frac{\lambda^3}{v} \right),$$

onde

$$v = \frac{V}{N} \quad \text{e} \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

é o comprimento de onda térmico. Esboce um gráfico de  $\mu/k_B T$  contra  $T$ . Obtenha agora a primeira correção quântica desse resultado. Isto é, mostre que

$$\frac{\mu}{k_B T} - \ln \left( \frac{\lambda^3}{v} \right) = A \left( \frac{\lambda^3}{v} \right) + B \left( \frac{\lambda^3}{v} \right)^2 + \dots$$

e obtenha explicitamente o prefator  $A$  nos casos de férniions e de bósons. Esboce um gráfico de  $\mu/k_B T$  contra  $\lambda^{-2}$  (isto é, contra a temperatura em unidades convenientes) para férniions, bósons e partículas clássicas.

5. Obtenha uma forma assintótica, quando  $T \ll T_F$ , para o calor específico de um gás de  $N$  férmiões livres adsorvidos sobre uma superfície de área  $A$  em uma dada temperatura  $T$ .
6. Considere um gás de Nelétrons livres, dentro de uma região de volume  $V$ , num regime ultra-relativístico. O espectro de energia é dado por

$$\varepsilon = \left[ p^2 c^2 + m^2 c^4 \right]^{1/2} \approx pc,$$

onde  $\vec{p}$  é o momento linear.

- (a) Calcule a energia de Fermi desse sistema;  
 (b) Qual a energia do sistema no estado fundamental?  
 (c) Obtenha uma forma assintótica para o calor específico a volume constante no limite  $T \ll T_F$ .
7. A baixas temperaturas, a energia interna de um sistema de elétrons livres pode ser escrita na forma

$$U = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 - A \left( \frac{T}{T_F} \right)^4 + \dots \right\}.$$

Obtenha o valor da constante  $A$  e indique a ordem de grandeza dos termos que estão sendo desprezados.

8. Considere um sistema de férmiões num espaço  $d$ -dimensional, com o espectro de energia

$$\varepsilon_{\vec{k},\sigma} = c |\vec{k}|^a,$$

onde  $c > 0$  e  $a > 1$ .

- (a) Calcule o prefator  $A$  da relação  $pV = AU$ ;  
 (b) Calcule a energia de Fermi em função do volume  $V$  e do número de partículas  $N$ ;  
 (c) Calcule uma forma assintótica, quando  $T \ll T_F$ , para o calor específico a volume constante.

9. Considere novamente o gás de  $N$  elétrons livres ultra-relativísticos, dentro de uma região de volume  $V$ , a uma temperatura  $T$ , na presença de um campo magnético  $\vec{H}$ . Desprezando os efeitos magnéticos orbitais, o espectro de energia é dado por

$$\varepsilon_{\vec{p},\sigma} = cp - \mu_B H \sigma ,$$

onde  $\mu_B$  é o magneton de Bohr e  $\sigma = \pm 1$ .

- (a) Mostre que a energia de Fermi desse sistema pode ser escrita na forma

$$\varepsilon_F = A + BH^2 + O(H^4) .$$

Calcule expressões para os prefatores  $A$  e  $B$ ;

- (b) Mostre que a magnetização no estado fundamental pode ser escrita na forma

$$M = CH + O(H^3) .$$

Obtenha uma expressão para a constante  $C$ ;

- (c) Calcule a suscetibilidade a campo nulo no estado fundamental.

10. A teoria clássica de Langevin para o paramagnetismo, proposta antes do estabelecimento das estatísticas quânticas, parte de um hamiltoniano clássico dado pela expressão

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{H} = - \sum_{i=1}^N \mu H \cos \theta_i ,$$

onde  $\vec{\mu}_i$  é o momento magnético de um íon.

- (a) Mostre que a função canônica de partição é dada por

$$Z = Z_1^N = \left\{ \int d\Omega \exp(\beta \mu H \cos \theta) \right\}^N ,$$

onde  $d\Omega$  é o elemento de integração de ângulo sólido;

- (b) Mostre que a magnetização (na direção do campo) é dada por

$$M = N \langle \mu \cos \theta \rangle = N \mu \mathcal{L}(\beta \mu H) ,$$

onde

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$$

é a função de Langevin e

- (c) Mostre que a suscetibilidade a campo nulo é dada pela lei de Curie,

$$\chi_0 = \frac{N\mu^2}{3k_B T} .$$

11. Obtenha uma expressão para a suscetibilidade magnética associada ao movimento orbital dos elétrons livres, na presença de um campo magnético uniforme  $H$ , em condições de forte degenerescência,  $T \ll T_F$ , e campos muito fracos,  $\mu_B H \ll k_B T$ . Como sugestão, utilize a regra de soma de Euler,

$$\sum_{n=0}^{\infty} f\left(n + \frac{1}{2}\right) \approx \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{24} f'(0),$$

a fim de simplificar a expressão de  $\ln \Xi$ .

## BÓSONS LIVRES: CONDENSAÇÃO DE BOSE-EINSTEIN; GÁS DE FÓTONS

As propriedades termodinâmicas de um gás ideal de bósons podem ser obtidas por meio da grande função de partição,

$$\ln \Xi(T, V, \mu) = - \sum_j \ln \left\{ 1 - \exp \left[ -\beta(\varepsilon_j - \mu) \right] \right\}, \quad (1)$$

onde a soma deve ser feita sobre todos os estados de partícula única. No limite termodinâmico, a pressão como função da temperatura e do potencial químico é dada pela expressão

$$p(T, \mu) = -k_B T \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi(T, V, \mu). \quad (2)$$

Apartir da grande função de partição, podemos obter o valor esperado do número de ocupação dos orbitais,

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] - 1}, \quad (3)$$

o número termodinâmico de partículas,

$$N = \sum_j \langle n_j \rangle = \sum_j \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] - 1}, \quad (4)$$

e a energia interna do sistema,

$$U = \sum_j \varepsilon_j \langle n_j \rangle = \sum_j \frac{\varepsilon_j}{\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] - 1}. \quad (5)$$

Essas equações só têm sentido para  $\varepsilon_j - \mu > 0$ , ou seja, para um potencial químico estritamente negativo,  $\mu < 0$ . Para temperaturas muito altas (isto é, no limite clássico), é fácil verificar que o potencial químico é sempre negativo. No contexto quântico, com o número de partículas fixo, à medida que a temperatura diminui o potencial químico aumenta e pode eventualmente se anular, dando origem a um fenômeno peculiar, denominado *condensação de Bose-Einstein*, que mantém certo paralelismo com a transição de superfluidez no hélio líquido (e com a condensação dos pares de Cooper na teoria BCS da supercondutividade).

Neste capítulo vamos inicialmente estudar a transição de Bose-Einstein num sistema de bósons livres de massa  $m$ . Em seguida, vamos considerar uma série de exemplos de sistemas bosônicos de massa nula (fôtons, fônon e mágmons), caracterizados pela existência de um vácuo quântico que impede a conservação do número de quase-partículas. No formalismo que estamos utilizando, a presença do vácuo quântico é equivalente a um potencial químico nulo, simplificando a expressão da grande função de partição. Um gás de fôtons livres surge naturalmente por meio da quantização do campo eletromagnético, permitindo o estabelecimento da famosa lei de Planck para a radiação do corpo negro. O estudo do gás de fôtons proporciona um excelente exercício de aplicação das leis do eletromagnetismo e de análise das limitações do formalismo canônico clássico. No próximo capítulo vamos estudar os gases de fônon e mágmon livres. Fônon livres são quase-partículas associadas à quantização das vibrações cristalinas na aproximação harmônica, proporcionando uma explicação para o calor específico dos sólidos a baixas temperaturas. Os mágmons são quase-partículas associadas à quantização das “ondas de spin”, representando pequenos desvios da magnetização de um ferromagneto em relação ao valor ordenado do estado fundamental.

## 10.1 CONDENSAÇÃO DE BOSE-EINSTEIN

A partir da equação (4) podemos obter o potencial químico  $\mu$  em termos da temperatura  $T$  e da densidade  $\rho = N/V$ . Infelizmente, não é possível escrever uma expressão analítica para a função  $\mu = \mu(T, \rho)$ . No entanto, no limite clássico, que funciona para altas temperaturas, é fácil mostrar que (ver capítulo 8)

$$\frac{\mu}{k_B T} = \ln \left[ \frac{1}{\gamma} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \right)^{3/2} \right] + \ln \left( \frac{N}{V} \right) - \frac{3}{2} \ln T , \quad (6)$$

onde  $\gamma = 2S + 1$  é a multiplicidade do spin. Portanto, para densidades fixas e temperaturas suficientemente altas, o potencial químico é negativo. Recorrendo a métodos numéricos, para um determinado valor da densidade, podemos obter as três curvas esboçadas na figura 10.1 representando o potencial químico contra a temperatura no caso de férmons, bôsons e partículas clássicas livres. Para temperaturas altas, as três curvas são idênticas. À medida que a temperatura diminui, o potencial químico dos férmons (ou das partículas clássicas) pode-se tornar positivo, mas o potencial químico dos bôsons atinge o limite  $\mu \rightarrow 0^-$ , numa determinada temperatura  $T_0$ , e “gruda” no valor  $\mu = 0$  para qualquer  $T \leq T_0$ .

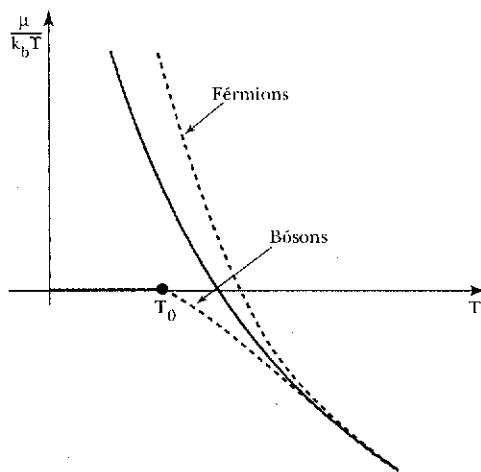


Figura 10.1 Potencial químico contra a temperatura, a uma densidade fixa, para férmons e bôsons livres. A linha cheia indica o limite clássico. A temperatura  $T_0$  marca a condensação de Bose-Einstein.

Para calcular a temperatura  $T_0$ , vamos fazer  $\mu = 0$  na equação (4). Utilizando o espectro de energia usual de partículas livres,

$$\varepsilon_j = \varepsilon_{\vec{k},\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} , \quad (7)$$

e notando que a soma pode ser transformada numa integral convergente (no limite termodinâmico!), temos

$$N = \gamma V C \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{\exp(\beta_0 \epsilon) - 1}, \quad (8)$$

onde

$$C = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (9)$$

como no caso dos férmiões. Introduzindo a mudança de variáveis  $x = \beta_0 \epsilon$  e utilizando o resultado

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right), \quad (10)$$

temos a expressão

$$T_0 = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left[ \frac{4\pi^2}{\gamma \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \right]^{2/3} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}, \quad (11)$$

que é conhecida como *temperatura de Bose-Einstein*. Abaixo de  $T_0$  o gás de bôsons livres apresenta características bastante peculiares, que historicamente foram associadas ao comportamento superfluido do hélio líquido, embora seja pouco razoável desprezar as interações entre as partículas num sistema denso e fortemente interagente como o hélio líquido. Recentemente, foi detectada a existência de um condensado de Bose-Einstein num gás diluído de átomos de rubídio confinados magneticamente e resfriados por evaporação (abaixo de uma temperatura da ordem de 170 nanokelvin!). Um sistema diluído desse tipo está muito mais próximo de um gás de bôsons livres do que o hélio superfluido ou os supercondutores metálicos [ver M. H. Anderson e colaboradores, *Science* **269**, 198 (1995)].

Podemos obter a ordem de grandeza da temperatura de Bose-Einstein por meio de uma argumentação puramente qualitativa. Vamos supor que  $\epsilon_0 \approx k_B T_0$  seja a energia de ponto zero para localizar uma partícula numa região de volume  $V/N$ , com dimensão típica

$$\Delta x \approx \left( \frac{V}{N} \right)^{1/3}.$$

Como  $\Delta x \Delta p \approx h$ , devemos ter

$$\Delta p \approx h \left( \frac{V}{N} \right)^{1/3}.$$

Escrevendo a energia de ponto zero na forma

$$\varepsilon_0 \approx k_B T_0 \approx \frac{1}{2m} (\Delta p)^2,$$

temos

$$T_0 \approx \frac{h^2}{2mk_B} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3},$$

que tem a mesma ordem de grandeza da temperatura de Bose-Einstein, dada pela equação (11).

Vamos agora voltar à expressão para o número de partículas, dada pela soma da equação (4), tomado cuidado para verificar o que está acontecendo no limite  $\mu \rightarrow 0^-$  com  $T \leq T_o$ . Na realidade, deveríamos ter escrito a equação (4) na forma

$$\frac{N}{V} = \left[ \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \right] + \frac{1}{V} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta \varepsilon_j) - 1}. \quad (12)$$

Nessa expressão, o limite  $z = \exp(\beta\mu) \rightarrow 1$  deve ser tomado concomitantemente com o limite termodinâmico,  $V \rightarrow \infty$ . Já vimos que não há qualquer problema na transformação da soma em uma integral (o limite inferior da integração, para energias pequenas, não causa dificuldades). Com a razão  $N/V$  fixa e  $T \leq T_o$ , no limite  $\mu \rightarrow 0^-$  e  $V \rightarrow \infty$ , devemos, então, escrever

$$\left[ \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \right] \rightarrow \frac{N_0}{V}, \quad (13)$$

onde  $N_0/V$  é a densidade de partículas no estado com energia nula (ou seja, no *condensado de Bose-Einstein*), e

$$\frac{1}{V} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta \epsilon_j) - 1} \rightarrow \gamma C \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{\exp(\beta \epsilon) - 1} = \frac{N_e}{V}, \quad (14)$$

onde  $N_e/V$  é a densidade de partículas nos estados excitados. Portanto,

$$N = N_0 + N_e. \quad (15)$$

Como a equação (8) fixa o número total de partículas, também podemos escrever

$$\frac{N}{V} = \gamma C \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{\exp(\beta_0 \epsilon) - 1}, \quad (16)$$

onde  $\beta_0$  é o inverso da temperatura de Bose-Einstein. Então, temos a relação

$$N_0 = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right]. \quad (17)$$

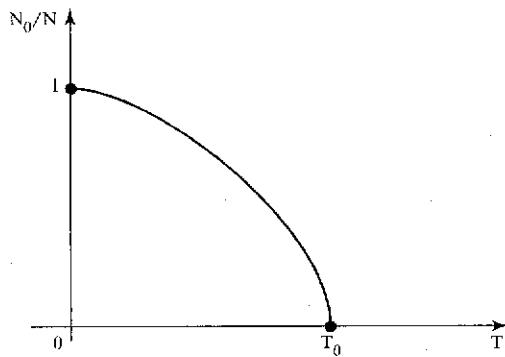


Figura 10.2 Fração de partículas no condensado de Bose-Einstein em função da temperatura ao longo da região de coexistência ( $\mu = 0$ , com  $T < T_0$ ).

Na figura 10.2 representamos  $N_0/N$  contra a temperatura  $T$ , ao longo da região de coexistência entre um condensado macroscópico e os estados excitados (isto é, para  $\mu = 0$ , com  $T \leq T_0$ , num diagrama de fases de  $\mu$  contra  $T$ ). Deve-se notar que  $N_0 \rightarrow N$  para  $T \rightarrow 0$  e  $N_0 \rightarrow 0$  para  $T \rightarrow T_0$ . Nas vizinhanças de  $T_0$  ainda podemos escrever

$$\frac{N_0}{N} \sim \frac{3}{2} \frac{T_0 - T}{T_0}. \quad (18)$$

Uma abordagem mais sofisticada para o gás de bósons, indica que  $(N_0/N)^{1/2}$  é proporcional ao módulo do “parâmetro de ordem” da transição: anula-se para  $T \geq T_o$  e comporta-se, para  $T \rightarrow T_o^-$ , de acordo com a lei assintótica  $(T_o - T)^\beta$ , com o expoente crítico  $\beta = 1/2$  (que é um comportamento característico das transições de fases de segunda ordem na aproximação de campo médio; ver, mais adiante, as discussões sobre transições de fases no capítulo 12). No entanto, a temperatura  $T_o$  depende da densidade e não define um ponto crítico usual, como no caso do ponto crítico da transição líquido-gás. No diagrama de fases, em termos dos campos termodinâmicos  $\mu$  e  $T$ , há uma linha de coexistência (ou seja, de transições de primeira ordem) entre o condensado de Bose-Einstein e os estados excitados, ao longo do eixo  $\mu = 0$ , até a temperatura  $T_o$  (ver figura 10.3). Essa linha de transições de primeira ordem, no entanto, não pode ser cruzada, pois o gás de bósons livres não tem sentido físico para  $\mu > 0$  (embora haja expectativas de que a introdução de interações entre as partículas possa corrigir esses aspectos pouco físicos do modelo). Vale a pena também enfatizar que a condensação de Bose-Einstein, ao contrário da condensação usual de um fluido no espaço real, representa uma condensação de partículas no espaço de momentos (pois ocorre uma ocupação macroscópica dos estados de partícula única com momento nulo).

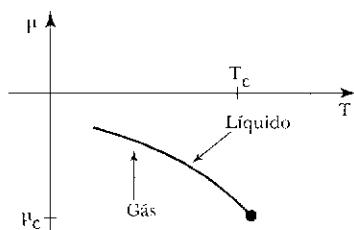


Figura (a)

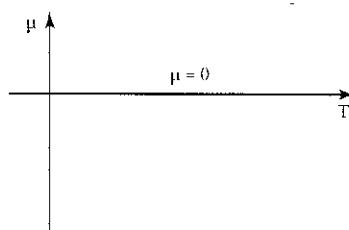


Figura (b)

Figura 10.3 Na figura (a) está representado um esquema do diagrama de fases de um fluido simples, nas vizinhanças do ponto crítico, em termos do potencial químico e da temperatura (a linha cheia é uma curva de coexistência de duas fases distintas que se tornam idênticas no ponto crítico). A figura (b) representa o mesmo tipo de diagrama para um gás de bósons livres (não tem sentido físico cruzar a curva de coexistência, que coincide com o eixo  $\mu = 0$ ).

#### (A) DIAGRAMA DE FASES DO HÉLIO

O hélio é a única substância que não se solidifica a pressão atmosférica, mesmo a temperaturas extremamente baixas. O hélio líquido apresenta uma transição entre uma fase líquida normal e uma fase superfluida, que no passado

foi associada à transição de Bose-Einstein (ver, por exemplo, o texto clássico de Fritz London, *Superfluids*, New York, Dover, volume I, 1961). Estamos sempre nos referindo ao isótopo mais comum do hélio,  $He^4$ , que é um bóson; o isótopo mais raro,  $He^3$ , que é um férnion, não se condensa, mas apresenta outras propriedades curiosíssimas a temperaturas bem mais baixas.

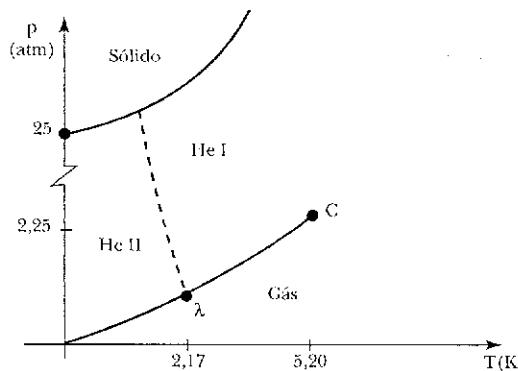


Figura 10.4 Representação esquemática do diagrama de fases do hélio no plano da pressão contra a temperatura. A linha pontilhada representa uma transição de segunda ordem (ou contínua) entre uma fase normal ( $He\text{ I}$ ) e uma fase superfluida ( $He\text{ II}$ );  $C$  é um ponto crítico usual.

Na figura 10.4 apresentamos um esquema do diagrama de fases do hélio em termos das variáveis intensivas pressão e temperatura. As linhas cheias representam transições de primeira ordem, ou seja, linhas de coexistência de duas fases termodinâmicas distintas, caracterizadas por densidades diferentes, mas com os mesmos parâmetros intensivos e a mesma energia livre de Gibbs por partícula. A linha pontilhada representa uma transição contínua, de segunda ordem, entre a fase líquida normal ( $I$ ) e a fase líquida superfluida ( $II$ ). Nesse diagrama ainda está indicado um ponto crítico usual ( $C$ ), com temperatura crítica  $T_c \approx 5,2\text{ K}$  e pressão crítica  $p_c \approx 2\text{ atm}$ , e o chamado ponto  $\lambda$ , dado por  $T_\lambda \approx 2,17\text{ K}$  e  $p_\lambda \approx 1\text{ atm}$ , com o volume específico  $v_\lambda \approx 46,2\text{ \AA}^3$ . Ao contrário da transição líquido-gás, que é sempre de primeira ordem, envolvendo fases com densidades diferentes e calor latente, a transição superfluida é sempre de segunda ordem, pois a fase  $II$  transforma-se na fase  $I$  de maneira contínua. Medidas extremamente cuidadosas do calor específico a volume constante nas proximidades do ponto  $\lambda$ , realizadas por Buckingham e Fairbank na década de 50, estão representadas na figura 10.5. Foi exatamente a forma desses gráficos que deu origem ao nome *ponto  $\lambda$* . Na imediata vizinhança de  $T_\lambda$ , medidas ainda mais detalhadas do calor específico têm sido ajustadas a uma expressão do tipo

$$c_V = A + B \ln|T - T_\lambda|,$$

onde os coeficientes podem ser diferentes acima e abaixo da temperatura crítica. Na realidade, esse ajuste, incorporando a divergência do calor específico a volume constante, é impressionante: ele acaba valendo para  $t = |T - T_\lambda| / T_\lambda$  desde  $10^{-1}$  até  $10^{-5} - 10^{-6}$  (ver, por exemplo, M. J. Buckingham e W. M. Fairbank, em *Progress in Low Temperature Physics*, editado por C. J. Gorter, Amsterdam, North Holland, 1961).

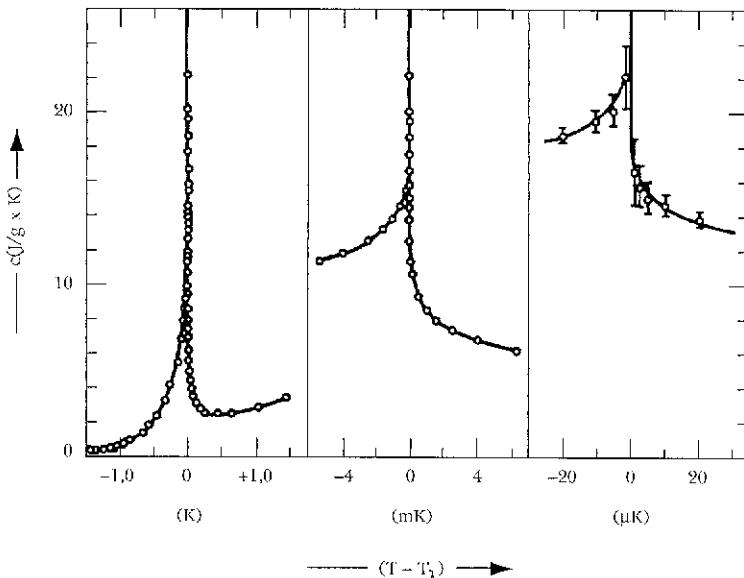


Figura 10.5 Medidas do calor específico do hélio a volume constante nas vizinhanças do ponto  $\lambda$  (onde as curvas têm, de fato, a forma da letra  $\lambda$ ). Note a precisão com que a temperatura crítica pode ser definida [figura baseada em artigo de M. J. Buckingham e W. M. Fairbank, publicado em *Progress in Low Temperature Physics*, vol. 3, editado por C. J. Gorter, Amsterdam, North Holland, 1961].

Por curiosidade, vamos calcular a temperatura de Bose-Einstein  $T_o$ , dada pela equação (11), usando os dados disponíveis para o hélio no ponto  $\lambda$  ( $m = 4M$ , onde  $M$  é a massa do próton, e  $V/N = v_\lambda \approx 46,2 \text{ \AA}^3$ ). Com esses dados, temos  $T_o \approx 3,14 K$ , que é um valor muito próximo da temperatura do ponto  $\lambda$ . Sem dúvida, esta não é uma mera coincidência: de fato, há semelhanças entre a fase superfluida do hélio e um gás ideal de Bose na fase condensada (isto é, com potencial químico nulo e temperaturas abaixo de  $T_o$ ). Também há grandes diferenças, pois já apontamos que é pouco realista desprezar as interações entre as partículas num líquido quântico. Modelos mais realistas para a transição superfluida do hélio, no entanto, estão além dos propósitos deste texto.

(B) BÓSONS LIVRES NA REGIÃO NORMAL ( $\mu < 0$ )

Com o potencial químico estritamente negativo, podemos escrever o logaritmo da função de partição como uma série de potências da fugacidade  $z = \exp(\beta\mu)$ . A partir da equação (1) temos

$$\frac{1}{V} \ln \Xi(\beta, V, z) = -\frac{1}{V} \ln(1-z) - \frac{1}{V} \sum_{j \neq 0} \ln[1 - z \exp(-\beta\varepsilon_j)]. \quad (19)$$

Portanto, no limite termodinâmico,  $V \rightarrow \infty$ , com  $z < 1$ , temos

$$\frac{1}{V} \ln \Xi(\beta, V, z) \rightarrow -\gamma C \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \ln[1 - z \exp(-\beta\varepsilon)] d\varepsilon, \quad (20)$$

onde a transformação da soma numa integral não apresenta quaisquer problemas. Então, podemos escrever

$$\frac{1}{V} \ln \Xi(\beta, V, z) = \gamma C \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \left[ z e^{-\beta\varepsilon} + \frac{1}{2} z^2 e^{-2\beta\varepsilon} + \dots \right] d\varepsilon = \frac{\gamma}{\lambda^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{5/2}}, \quad (21)$$

onde

$$\lambda = \frac{\hbar}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \quad (22)$$

é o comprimento de onda térmico.

Introduzindo a função

$$g_\alpha(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^\alpha}, \quad (23)$$

podemos escrever a forma mais compacta

$$\frac{1}{V} \ln \Xi(\beta, V, z) = \frac{\gamma}{\lambda^3} g_{5/2}(z). \quad (24)$$

Portanto,

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(\beta, V, z) = \frac{\gamma V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \quad (25)$$

e

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(\beta, V, z) = \frac{3\gamma V}{2\beta \lambda^3} g_{5/2}(z). \quad (26)$$

Para obter a energia interna  $U$  como função das variáveis mais convenientes  $T$ ,  $V$  e  $N$ , temos de utilizar a equação (25) para eliminar  $z$ . Em geral, isso pode ser bastante trabalhoso, devendo ser feito numericamente.

A título de exemplo, vamos calcular o calor específico a volume constante, definido pela relação

$$c_V = c_V(T, v) = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = -\frac{k_B \beta^2}{N} \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{V,N}. \quad (27)$$

Para levar a cabo esse cálculo, precisamos da função  $U$  escrita em termos de  $\beta$ ,  $V$  e  $N$ . No entanto, dispomos apenas de  $U$  como função de  $\beta$ ,  $V$  e da fugacidade  $z$  (e de  $N$  como função de  $\beta$ ,  $V$  e  $z$ ). Vamos, então, recorrer à técnica dos jacobianos (ver apêndice A.5). Omitindo a dependência no volume, que está sempre fixo, podemos escrever

$$\left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_N = \frac{\partial(U, N)}{\partial(\beta, N)} = \frac{\partial(U, N)}{\partial(\beta, z)} \frac{\partial(\beta, z)}{\partial(\beta, N)} = \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_z - \left( \frac{\partial U}{\partial z} \right)_\beta \frac{\left( \frac{\partial N}{\partial \beta} \right)_z}{\left( \frac{\partial N}{\partial z} \right)_\beta}. \quad (28)$$

Utilizando as equações (25) e (26), temos agora condições de calcular todas essas derivadas. Assim, temos

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_z &= -\frac{15\gamma V}{4\beta^2 \lambda^3} g_{5/2}(z); \\ \left( \frac{\partial U}{\partial z} \right)_\beta &= \frac{3\gamma V}{2\beta \lambda^3 z} g_{3/2}(z); \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial N}{\partial \beta} \right)_z &= -\frac{3\gamma V}{2\beta \lambda^3 z} g_{3/2}(z); \\ \left( \frac{\partial N}{\partial z} \right)_\beta &= \frac{\gamma V}{\lambda^3 z} g_{1/2}(z). \end{aligned} \tag{30}$$

Portanto, o calor específico a volume constante será dado por

$$c_V = \frac{3}{2} k_B \left\{ \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{3}{2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \right\}, \tag{31}$$

onde a fugacidade deve ser eliminada através da equação (25). No limite clássico,  $g(z) \approx z$ ; portanto,  $c_V \approx (3/2) k_B$ , de acordo com o teorema da eqüipartição. Na transição de Bose-Einstein ( $z = 1$ ,  $T = T_o$ ),  $c_V$  é finito, pois  $g_{1/2}(1) \rightarrow \infty$ ,  $g_{3/2}(1) = \xi(3/2) = 2,612\dots$  e  $g_{5/2}(1) = \xi(5/2) = 1,342\dots$ .

Como exemplo adicional, vamos também obter uma expressão para a entropia como função de  $T$ ,  $V$  e da fugacidade  $z$ . No formalismo do grande potencial termodinâmico, temos

$$S = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} = V \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu. \tag{32}$$

Por meio da equação (24), podemos obter a pressão em termos da temperatura e do potencial químico,

$$p = p(T, \mu) = \frac{\gamma}{\lambda^3 \beta} g_{5/2}(z). \tag{33}$$

Portanto,

$$S = \frac{k_B \gamma V}{\lambda^3} \left\{ \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - g_{3/2}(z) \ln z \right\}. \tag{34}$$

Utilizando a equação (25), também podemos escrever

$$S = k_B N \left\{ \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \ln z \right\}. \tag{35}$$

(C) BÓSONS LIVRES NA REGIÃO DE COEXISTÊNCIA ( $\mu = 0, T < T_0$ )

Sobre a linha de coexistência os cálculos são mais simples, pois o condensado tem energia nula. Então, utilizando as equações (25) e (26), a energia interna do sistema e o número de partículas nos estados excitados são dados por

$$U = \frac{3\gamma V}{2\beta \lambda^3} g_{5/2}(1) \quad (36)$$

e

$$N_e = \frac{\gamma V}{\lambda^3} g_{3/2}(1). \quad (37)$$

O calor específico a volume constante pode ser obtido facilmente,

$$c_V = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{15\gamma V k_B}{4\lambda^3 N} g_{5/2}(1) = c \left( \frac{V}{N} \right) T^{3/2}, \quad (38)$$

onde  $c$  é um prefator constante. Para  $T \rightarrow 0$ ,  $c_V$  comporta-se como  $T^{3/2}$ , ao contrário do calor específico do hélio líquido, que apresenta um comportamento assintótico do tipo  $T^3$ , como no caso do modelo de Debye para os sólidos cristalinos. Por meio dessa expressão, notamos também que não há descontinuidade no gráfico de  $c_V$  contra  $T$  quando cruzamos a temperatura da transição de Bose-Einstein.

A pressão pode ser obtida a partir do logaritmo da grande função de partição, dado pela equação (19). No entanto, esse cálculo deve ser feito com o maior cuidado. Para  $\mu \rightarrow 0$  e  $V \rightarrow \infty$ , segundo a equação (13), que fornece a densidade de partículas no condensado, temos

$$\frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \rightarrow \frac{1}{V} \frac{1}{1-z} \rightarrow \frac{N_0}{V}, \quad (39)$$

onde  $N_0/V$  tem um valor finito. Portanto, também devemos ter

$$\frac{1}{V} \ln(1-z) \rightarrow 0. \quad (40)$$

Então, considerando a equação (19), a pressão na linha de coexistência deve ser dada por

$$\varepsilon = \frac{\gamma}{\beta \lambda^3} g_{5/2}(1). \quad (41)$$

gás de Fermi, a pressão dos

$$p = \frac{1}{\beta V} \ln \Xi(\beta, V, z) \rightarrow \frac{\gamma C}{\beta} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \ln [1 - e^{-\beta \varepsilon}] d\varepsilon$$

Portanto, ao contrário do que acontece no caso do gás de Fermi, a pressão dos bósons livres se anula no zero absoluto.

Para calcular a entropia, vamos escrever

$$(42) \quad S = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} = V \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu$$

Portanto,

$$(43) \quad S(T, V, \mu = 0) = V \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\mu=0} = \frac{5k_B \gamma V}{2\lambda^3} g_{5/2}(1),$$

uma integração da equação (41) no zero absoluto, o gás condensado, portanto, não

como poderia ter sido obtido diretamente por meio de (38) para o calor específico. A entropia se anula (contraria ao que se esperaria), de acordo com a terceira lei da termodinâmica; o gás condensado não carrega nenhuma entropia!

## 10.2 GÁS DE FÓTONS. ESTATÍSTICA DE PLANCK

*a radiação do corpo negro*, que consiste na tentativa de explicar a distribuição da intensidade da radiação eletromagnética provinda de uma pequena cavidade. Vamos considerar que a energia  $d\nu$  seja a quantidade de energia por volume de uma cavidade, num intervalo de freqüências entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$ . A intensidade da radiação é medida de maneira a depender da maneira como as paredes da cavidade emitem ou absorvem energia. Certamente  $u(\nu)$  poderia depender da forma da cavidade, mas apenas se sabia, no final do século XIX, que a radiação emitida por uma cavidade, da cavidade, mas apenas quando observada fazendo-se um corte no topo da cavidade, era proporcional à intensidade da radiação emitida por uma cavidade plana,  $I(\nu) = cu(\nu)$ , onde  $c$  é a constante dimensional esboçada na figura 10.6, onde também está indicada a curva prevista pelo modelo de Rayleigh-Jeans.

A teoria quântica tem suas origens no problema da radiação de um fôton. A teoria quântica consiste na tentativa de explicar a distribuição da intensidade da radiação eletromagnética provinda de uma pequena cavidade. Vamos considerar que a energia  $d\nu$  seja a quantidade de energia por volume de uma cavidade, num intervalo de freqüências entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$ . A intensidade da radiação é medida de maneira a depender da maneira como as paredes da cavidade emitem ou absorvem energia. Certamente  $u(\nu)$  poderia depender da forma da cavidade, mas apenas se sabia, no final do século XIX, que a radiação emitida por uma cavidade, da cavidade, mas apenas quando observada fazendo-se um corte no topo da cavidade, era proporcional à intensidade da radiação emitida por uma cavidade plana,  $I(\nu) = cu(\nu)$ , onde  $c$  é a constante dimensional esboçada na figura 10.6, onde também está indicada a curva prevista pelo modelo de Rayleigh-Jeans.

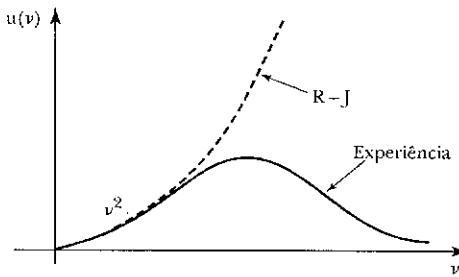


Figura 10.6 Densidade de energia em função da freqüência de radiação de um corpo negro. A linha tracejada indica o resultado teórico de Rayleigh-Jeans.

Com os recursos teóricos da mecânica estatística clássica e do eletromagnetismo, só é possível deduzir a lei de Rayleigh-Jeans, que funciona apenas para freqüências baixas. Essa lei conduz a um resultado absurdo, pois a integral de  $u(\nu)$  seria divergente, implicando a existência de uma quantidade infinita de energia dentro da cavidade. A discrepância entre a lei de Rayleigh-Jeans e os resultados experimentais ficou historicamente conhecida como a *catástrofe do ultravioleta*.

A partir de argumentos termodinâmicos, de caráter fenomenológico, é possível mostrar que

$$u(\nu) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right), \quad (44)$$

mas não é possível estabelecer a forma da função  $f(\nu/T)$ . Utilizando as equações de estado,

$$pV = \frac{2}{3}U \quad \text{e} \quad U = Vu(T), \quad (45)$$

onde  $U$  é a energia interna do sistema, também é possível deduzir a “lei de Stefan-Boltzmann”,

$$u(T) = \int_0^\infty u(\nu) d\nu = \sigma T^4, \quad (46)$$

onde  $\sigma$  é uma constante. Além desses resultados termodinâmicos, conhecidos no final do século XIX, ainda se conhecia uma fórmula empírica, devida a Wien,

$$u(v) = v^3 \exp\left(-\frac{hv}{k_B T}\right), \quad (47)$$

onde a constante  $h$  seria posteriormente identificada com a constante de Planck e  $k_B$  com a constante de Boltzmann, que funciona muito bem na região de altas freqüências.

#### (A) DECOMPOSIÇÃO ESPECTRAL DO CAMPO ELETROMAGNÉTICO

Vamos, inicialmente, utilizar o eletromagnetismo maxwelliano para obter a decomposição espectral da energia associada ao campo eletromagnético. Dentro de uma cavidade vazia de volume  $V$ , a energia eletromagnética é dada pela expressão

$$\mathcal{H} = \frac{1}{8\pi} \int_V (\vec{E}^2 + \vec{H}^2) d^3\vec{r}, \quad (48)$$

onde os campos  $\vec{E}$  e  $\vec{H}$  são funções da posição  $\vec{r}$  e do tempo  $t$ , obedecendo as equações de Maxwell,

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}; \quad (49)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0,$$

e

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}; \quad (50)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0.$$

Numa primeira etapa vamos determinar como a energia está distribuída entre as diversas freqüências presentes na cavidade a uma dada temperatura  $T$ .

Introduzindo os potenciais de Hertz, podemos escrever

$$\vec{H} = \nabla \times \vec{A} \quad (51)$$

e

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \nabla \phi . \quad (52)$$

As equações de Maxwell para o divergente do campo magnético e o rotacional do campo elétrico são satisfeitas automaticamente. As duas outras equações de Maxwell devem, então, servir para definir os potenciais  $\vec{A}$  e  $\phi$ . Devemos observar, no entanto, que esses potenciais ficam definidos a menos de uma mudança *de gauge*. De fato, os novos potenciais,

$$\vec{A} \rightarrow \vec{A} - \nabla \psi \quad \text{e} \quad \phi \rightarrow \phi + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t} , \quad (53)$$

onde  $\psi$  é uma função arbitrária, definem exatamente os mesmos campos  $\vec{E}$  e  $\vec{H}$ . Como temos ampla liberdade para escolher  $\psi$ , sempre podemos mudar para uma situação em que

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0 , \quad (54)$$

que é o chamado *gauge de Coulomb*. Fazendo esse tipo de escolha, temos

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \phi \quad (55)$$

e

$$\nabla^2 \phi = 0 . \quad (56)$$

Como não há cargas na cavidade, podemos tomar  $\phi = 0$ , ou seja, podemos escrever

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0 , \quad (57)$$

ficando os campos definidos pelas equações

$$\vec{H} = \nabla \times \vec{A} \quad \text{e} \quad \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} . \quad (58)$$

Como já foi dito, verifica-se experimentalmente que a geometria ou o material das paredes da cavidade não influem na distribuição de equilíbrio. Vamos, então,

considerar uma cavidade na forma de um paralelepípedo de lados  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$ . Podemos imaginar que essa estrutura seja repetida periodicamente em todo o espaço e que os campos sejam os mesmos nos pontos correspondentes em todos os paralelepípedos. Do ponto de vista termodinâmico, essas condições de contorno se justificam porque as paredes servem apenas para impedir que o sistema ganhe ou perca energia. A periodicidade dos campos tem o mesmo efeito, pois, dessa forma, qualquer paralelepípedo não pode ganhar ou perder energia para os outros. Com essas condições de contorno podemos fazer uma análise de Fourier dos campos. Então, vamos escrever

$$\vec{A} = \sum_{\vec{k}} \vec{A}_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (59)$$

onde o vetor de onda  $\vec{k}$  é dado por

$$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = \left( \frac{2\pi m}{L_1}, \frac{2\pi n}{L_2}, \frac{2\pi l}{L_3} \right), \quad (60)$$

com  $m, n, l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Como o potencial vetor é real, também devemos ter

$$\vec{A}_{\vec{k}} = \vec{A}_{-\vec{k}}^*, \quad (61)$$

A condição de transversalidade,  $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ , implica a relação

$$\vec{k} \cdot \vec{A}_{\vec{k}} = 0, \quad (62)$$

ou seja, os vetores complexos  $\vec{A}_{\vec{k}}$  são normais aos vetores de onda  $\vec{k}$ . Temos, então, a equação de onda,

$$\frac{d^2 \vec{A}_{\vec{k}}}{dt^2} + c^2 k^2 \vec{A}_{\vec{k}} = 0, \quad (63)$$

que coloca em evidência o caráter harmônico das vibrações do campo eletromagnético.

As soluções da equação (63) podem ser escritas na forma

$$\vec{A}_{\vec{k}} = \vec{a}_{\vec{k}} \exp(i\omega_{\vec{k}} t) + \vec{b}_{\vec{k}} \exp(-i\omega_{\vec{k}} t), \quad (64)$$

onde o espectro de freqüências é dado por

$$\omega_{\vec{k}} = ck . \quad (65)$$

Levando em conta as restrições impostas pela equação (61), podemos escrever a (64) na forma

$$\bar{A}_{\vec{k}} = \bar{a}_{\vec{k}} \exp(i \omega_{\vec{k}} t) + \bar{a}_{-\vec{k}}^* \exp(-i \omega_{\vec{k}} t) . \quad (66)$$

Portanto, inserindo na equação (59), o potencial vetor será dado pela expressão real

$$\bar{A} = \sum_{\vec{k}} \left[ \bar{a}_{\vec{k}} \exp(i \omega_{\vec{k}} t + i \vec{k} \cdot \vec{r}) + c.c. \right] , \quad (67)$$

onde *c.c.* significa o complexo conjugado do termo anterior. Os campos  $\vec{E}$  e  $\vec{H}$  serão, finalmente, dados por

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = \sum_{\vec{k}} \left[ -ik \bar{a}_{\vec{k}} \exp(i \omega_{\vec{k}} t + i \vec{k} \cdot \vec{r}) + c.c. \right] \quad (68)$$

e

$$\vec{H} = \nabla \times \vec{A} = \sum_{\vec{k}} \left[ i(\vec{k} \times \bar{a}_{\vec{k}}) \exp(i \omega_{\vec{k}} t + i \vec{k} \cdot \vec{r}) + c.c. \right] . \quad (69)$$

Agora devemos obter  $\vec{E}^2$  e  $\vec{H}^2$  e integrar no volume  $d^3 \vec{r}$ . Utilizando a propriedade de normalização,

$$\int_V \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r} + i \vec{k}' \cdot \vec{r}) d^3 \vec{r} = V \delta_{\vec{k}, -\vec{k}'} , \quad (70)$$

não é difícil mostrar que

$$\begin{aligned} \int_V \vec{E}^2 d^3 \vec{r} &= \sum_{\vec{k}} \left[ -V k^2 \bar{a}_{\vec{k}} \cdot \bar{a}_{-\vec{k}} \exp(2i \omega_{\vec{k}} t) + V k^2 \bar{a}_{\vec{k}} \cdot \bar{a}_{\vec{k}}^* + \right. \\ &\quad \left. + V k^2 \bar{a}_{\vec{k}}^* \cdot \bar{a}_{\vec{k}} - V k^2 \bar{a}_{\vec{k}}^* \cdot \bar{a}_{-\vec{k}} \exp(-2i \omega_{\vec{k}} t) \right] . \end{aligned} \quad (71)$$

Da mesma forma, utilizando as propriedades do produto vetorial misto e a transversalidade dos campos, também podemos mostrar que

$$\int_V \bar{H}^2 d^3\bar{r} = \sum_{\vec{k}} \left[ V k^2 \vec{a}_{\vec{k}} \cdot \vec{a}_{-\vec{k}} \exp(2i\omega_{\vec{k}} t) + V k^2 \vec{a}_{\vec{k}} \cdot \vec{a}_{\vec{k}}^* + V k^2 \vec{a}_{\vec{k}}^* \cdot \vec{a}_{\vec{k}} + V k^2 \vec{a}_{\vec{k}}^* \cdot \vec{a}_{-\vec{k}} \exp(-2i\omega_{\vec{k}} t) \right]. \quad (72)$$

Portanto, podemos escrever a expressão

$$\mathcal{H} = \frac{1}{8\pi} \int_V (\bar{E}^2 + \bar{H}^2) d^3\bar{r} = \frac{V}{2\pi} \sum_{\vec{k}} k^2 \vec{a}_{\vec{k}} \cdot \vec{a}_{\vec{k}}^*, \quad (73)$$

que fornece a decomposição espectral da energia do campo eletromagnético dentro da cavidade de volume  $V$ .

## (B) SOLUÇÃO CLÁSSICA

Para utilizar o formalismo canônico clássico, vamos definir as coordenadas generalizadas de posição,

$$\bar{Q}_{\vec{k}}(t) = \alpha \left[ \vec{a}_{\vec{k}} \exp(i\omega_{\vec{k}} t) + \vec{a}_{\vec{k}}^* \exp(-i\omega_{\vec{k}} t) \right], \quad (74)$$

onde  $\alpha$  é uma constante real (a fim de que as coordenadas generalizadas também sejam reais), e as coordenadas generalizadas de momento,

$$\bar{P}_{\vec{k}}(t) = \frac{d}{dt} \bar{Q}_{\vec{k}}(t) = \alpha \left[ i\omega_{\vec{k}} \vec{a}_{\vec{k}} \exp(i\omega_{\vec{k}} t) - i\omega_{\vec{k}} \vec{a}_{\vec{k}}^* \exp(-i\omega_{\vec{k}} t) \right]. \quad (75)$$

Escrevendo  $\vec{a}_{\vec{k}}$  e  $\vec{a}_{\vec{k}}^*$  em termos dessas coordenadas generalizadas de posição e de momento e substituindo na equação (73), temos

$$\mathcal{H} = \frac{V}{8\pi\alpha^2 c^2} \sum_{\vec{k}} \left[ \bar{P}_{\vec{k}}^2 + k^2 c^2 \bar{Q}_{\vec{k}}^2 \right]. \quad (76)$$

As equações canônicas de Hamilton,

$$\frac{d}{dt} \vec{Q}_{\vec{k}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{P}_{\vec{k}}} \quad \text{e} \quad \frac{d}{dt} \vec{P}_{\vec{k}} = - \frac{\partial H}{\partial \vec{Q}_{\vec{k}}} , \quad (77)$$

serão imediatamente satisfeitas com a escolha

$$\alpha = \left( \frac{V}{4\pi c^2} \right)^{1/2} . \quad (78)$$

Diante de uma forma canônica, podemos utilizar todo o formalismo da mecânica estatística clássica. Devido à transversalidade dos campos, é importante notar que

$$\vec{Q}_{\vec{k}} \cdot \vec{k} = \vec{P}_{\vec{k}} \cdot \vec{k} = 0 . \quad (79)$$

Então, tanto  $\vec{Q}_{\vec{k}}$  quanto  $\vec{P}_{\vec{k}}$  têm duas componentes apenas e o hamiltoniano desse sistema pode ser escrito na forma

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, j} \left[ P_{\vec{k}, j}^2 + \omega_{\vec{k}, j}^2 Q_{\vec{k}, j}^2 \right] = \sum_{\vec{k}, j} H_{\vec{k}, j} , \quad (80)$$

onde  $j=1,2$  e  $H_{\vec{k}, j}$  é o hamiltoniano de um oscilador harmônico unidimensional com freqüência angular característica  $\omega_{\vec{k}, j} = kc$ .

A função canônica de partição é dada por

$$Z = \prod_{\vec{k}, j} \int_{-\infty}^{+\infty} \int dQ_{\vec{k}, j} dP_{\vec{k}, j} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \left[ P_{\vec{k}, j}^2 + \omega_{\vec{k}, j}^2 Q_{\vec{k}, j}^2 \right] \right\} . \quad (81)$$

Portanto,

$$\ln Z = \sum_{\vec{k}, j} \ln \left( \frac{2\pi}{\beta kc} \right) . \quad (82)$$

Então, temos a energia interna

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \sum_{\vec{k}, j} \frac{1}{\beta} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{1}{\beta} d^3 k \rightarrow \infty , \quad (83)$$

cuja divergência constitui a famosa catástrofe do ultravioleta. Pelo menos formalmente ainda podemos escrever

$$U = \frac{V}{4\pi^3} k_B T \int_0^\infty 4\pi k^2 dk = \frac{8\pi}{c^3} V k_B T \int_0^\infty v^2 dv , \quad (84)$$

onde

$$v = \frac{1}{2\pi} \omega_{\vec{k}} = \frac{kc}{2\pi} . \quad (85)$$

Portanto, temos a *lei de Rayleigh-Jeans*,

$$u(v) = 8\pi \frac{k_B T}{c^3} v^2 , \quad (86)$$

que reproduz os dados experimentais somente na região de baixas freqüências.

### (C) LEI DE PLANCK

Em 1900, Planck propôs que a energia de um oscilador de freqüência  $\nu$  ficasse restrita aos múltiplos inteiros de uma entidade básica  $\hbar\nu$ . Dessa forma, a função canônica de partição seria dada pela expressão

$$Z = \prod_{\vec{k}, j} Z_{\vec{k}, j} , \quad (87)$$

onde

$$Z_{\vec{k}, j} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{\hbar}{2\pi} \omega_{\vec{k}} n\right) = [1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{\vec{k}})]^{-1} . \quad (88)$$

Temos, então,

$$\ln Z = \sum_{\vec{k}, j} \ln Z_{\vec{k}, j} = -2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} \ln [1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{\vec{k}})] . \quad (89)$$

Portanto, a energia interna é finita e é dada por

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} \frac{\hbar k c}{\exp(\beta \hbar k c) - 1}, \quad (90)$$

de onde obtemos a densidade espectral de energia

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp(\beta h\nu) - 1}, \quad (91)$$

que é a famosa *lei de Planck*.

No limite de baixas freqüências,  $\nu \rightarrow 0$ , a equação (91) reproduz a fórmula de Rayleigh-Jeans,

$$u(\nu) \rightarrow 8\pi \frac{k_B T}{c^3} \nu^2, \quad (92)$$

de acordo com a equação (86). Utilizando a equação (91), no entanto, a energia total não apresenta nenhuma divergência. De fato, temos

$$\frac{U}{V} = \int_0^\infty u(\nu) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{\exp(\beta h\nu) - 1}. \quad (93)$$

Com a mudança de variáveis  $\beta h\nu = x$ , obtemos a lei de Stefan-Boltzmann,

$$\frac{U}{V} = \frac{8\pi}{(hc)^3} \left[ \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] (k_B T)^4 = \sigma T^4, \quad (94)$$

onde  $\sigma$  é uma constante.

#### (D) QUANTIZAÇÃO DO CAMPO ELETROMAGNÉTICO

Em 1928 Dirac sugeriu que as variáveis canônicas clássicas  $Q_{\vec{k},j}$  e  $P_{\vec{k},j}$  fossem tratadas como operadores, obedecendo as relações de comutação

$$[Q_{\vec{k},j}, P_{\vec{k}',j'}] = i\hbar \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \delta_{j,j'} \quad (95)$$

$$[Q_{\vec{k},j}, Q_{\vec{k}',j'}] = [P_{\vec{k},j}, P_{\vec{k}',j'}] = 0 . \quad (96)$$

O hamiltoniano, portanto, passa a ser considerado como um operador quântico.

Dirac ainda introduziu os novos operadores

$$a_m = \alpha_1 Q_m + i\alpha_2 P_m \quad (97)$$

e

$$a_m^\dagger = \alpha_1 Q_m - i\alpha_2 P_m , \quad (98)$$

tal que

$$[a_m, a_n^\dagger] = 2\hbar\alpha_1\alpha_2\delta_{m,n} \quad (99)$$

e

$$[a_m^\dagger, a_n^\dagger] = [a_m, a_n] = 0 . \quad (100)$$

Com a escolha das constantes  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , tal que

$$2\hbar\alpha_1\alpha_2 = 1 \quad (101)$$

e

$$\omega_{\vec{k}}^2 = 4\hbar^2\alpha_1^4 , \quad (102)$$

o hamiltoniano pode, finalmente, ser escrito na linguagem característica da segunda quantização,

$$H = \sum_{\vec{k},j} \hbar\omega_{\vec{k},j} \left( a_{\vec{k},j}^\dagger a_{\vec{k},j} + \frac{1}{2} \right) , \quad (103)$$

incluindo o termo de ponto zero (isto é, o vácuo quântico).

Utilizando o formalismo de Dirac, é possível associar ao campo eletromagnético determinadas partículas, denominadas fôtons, que obedecem a estatística de

Bose-Einstein. O spin do fóton é 1, embora devido à transversalidade já só possa assumir dois valores. Dessa maneira, podemos recuperar todos os resultados de Planck. Nos textos introdutórios de mecânica quântica, sempre há um capítulo sobre o tratamento do oscilador harmônico, em que são estudadas as propriedades dos operadores de criação e de aniquilação,  $a$  e  $a^\dagger$ , do operador número de partículas,  $a^\dagger a$ , e da representação dos números de ocupação (associada ao chamado espaço de Fock). No caso desse gás de fôtons, o mecanismo que produz o equilíbrio térmico é a absorção e a emissão de fôtons pela matéria. Como o número de fôtons é uma grandeza variável, o potencial químico do gás deve ser nulo. Voltaremos a esse problema quântico no próximo capítulo, no contexto dos sistemas ideais de fônonas e magnons.

## EXERCÍCIOS

1. Considere um sistema de bósons ideais de spin nulo ( $\gamma = 1$ ), dentro de um recipiente de volume  $V$ .

- (a) Mostre que a entropia acima da temperatura de condensação  $T_c$  deve ser dada pela expressão

$$S = k_B \frac{V}{\lambda^3} \left[ \frac{5}{2} g_{5/2}(z) - \frac{\mu}{k_B T} g_{3/2}(z) \right],$$

onde

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

e

$$g_\alpha(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^\alpha}.$$

- (b) Dados  $N$  e  $V$ , qual a expressão da entropia abaixo de  $T_c$ ? Qual a entropia associada às partículas do condensado?
- (c) A partir da expressão para a entropia, mostre que o calor específico a volume constante acima de  $T_c$  é dado pela expressão

$$c_V = \frac{3}{4} k_B \left[ 5 \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - 3 \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \right].$$

(d) Mostre que, abaixo de  $T_o$ , o calor específico a volume constante é dado por

$$c_V = \frac{15}{4} k_B \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1).$$

- (e) Dado o volume específico  $v$ , trace um gráfico de  $c_V/k_B$  contra  $\lambda^{-2}$  (isto é, contra a temperatura em unidades convenientes). Obtenha as formas assintóticas do calor específico para  $T \rightarrow 0$  e  $T \rightarrow \infty$  e o valor do calor específico para  $T = T_o$ .
2. Como seriam modificadas as expressões do item (a) do problema anterior no caso de um gás de bósons livres em duas dimensões (numa região de área  $A$ )? Mostre que não há condensação de Bose-Einstein para esse gás bidimensional (isto é, mostre que, nesse caso, a temperatura de Bose-Einstein é nula).
3. Considere um gás ideal de partículas bosônicas com graus internos de liberdade. Suponha que, além do estado fundamental com energia nula ( $\varepsilon_0 = 0$ ), somente seja necessário levar em conta o primeiro estado excitado interno, com energia  $\varepsilon_1 > 0$ . Determine a temperatura da condensação de Bose-Einstein desse gás em função do valor de  $\varepsilon_1$ .
4. Considere um gás de bósons não-interagentes cujo espectro de energia é dado pela expressão

$$\varepsilon = \hbar c |\vec{k}|,$$

onde  $\hbar$  e  $c$  são constantes e  $\vec{k}$  é um vetor de onda. Calcule a pressão exercida pelo gás quando o potencial químico for nulo. Qual a forma da pressão da radiação de um gás de fótons?

5. O hamiltoniano de um gás de fótons dentro de um volume  $V$  é dado pela expressão

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}, j} \hbar \omega_{\vec{k}, j} \left[ a_{\vec{k}, j}^\dagger a_{\vec{k}, j} + \frac{1}{2} \right],$$

onde  $j = 1, 2$  indica a polarização,  $\vec{k}$  é o vetor de onda,

$$\omega_{\vec{k}, j} = ck,$$

$c$  é a velocidade da luz e  $k = |\vec{k}|$ .

- (a) Calcule a função de partição canônica associada a esse hamiltoniano.
- (b) Mostre que a energia interna é dada pela expressão

$$U = \sigma V T^n .$$

Obtenha o valor das constantes  $n$  e  $\sigma$ .

- (c) Considere o sol como um corpo negro a uma temperatura de  $5800K$ . O diâmetro solar e a distância entre o sol e a terra são da ordem de  $10^9m$  e de  $10^{11}m$ , respectivamente. Calcule a intensidade total da radiação solar na superfície da terra. Qual o valor da pressão dessa radiação sobre a terra?

# 11

## FÔNONS E MÁGNONS

Neste capítulo vamos continuar apresentando alguns exemplos de sistemas bosônicos — fônons e mágmons — de interesse em física dos sólidos. Fônons são quase-partículas produzidas pela quantização das vibrações elásticas da rede cristalina. Mágmons são quase-partículas associadas às excitações magnéticas elementares acima de um estado fundamental ferromagnético (embora também se construam mágmons a partir do antiferromagnetismo ou de outros ordenamentos magnéticos ainda mais complexos). Modelos de quase-partículas não-interagentes são muito úteis para explicar uma série de propriedades termodinâmicas a baixas temperaturas, como a famosa fórmula de Debye para o calor específico dos sólidos cristalinos. Fônons não-interagentes correspondem a potenciais elásticos harmônicos. Mágmons livres correspondem a um tratamento aproximado, presumivelmente válido a baixas temperaturas, que consiste em levar em conta apenas os estados excitados de menor energia acima do estado fundamental magnético. Na última seção deste capítulo vamos examinar o papel das interações num sistema bosônico. A título de curiosidade, decidimos apresentar o esboço de uma teoria para a superfluidez no hélio líquido.

### 11.1 FÔNONS CRISTALINOS

As propriedades de um sólido cristalino podem ser descritas por um modelo de partículas iônicas executando pequenas excursões em relação às suas posições respectivas de equilíbrio (que definem a chamada rede de Bravais). Na construção

desse modelo estamos adotando uma aproximação adiabática, que consiste em considerar isoladamente os movimentos iônicos, separando os graus de liberdade associados ao movimento muito mais rápido dos elétrons. Escolhendo uma forma quadrática para os potenciais interiônicos (que não passa de uma aproximação de primeira ordem para o potencial cristalino real), podemos obter diversas propriedades físicas dos sólidos, principalmente a baixas temperaturas. Os fônons livres são quase-partículas provenientes da quantização das vibrações elásticas desse modelo com potenciais harmônicos. A temperaturas mais altas, ou quando as excursões em relação ao equilíbrio não forem suficientemente pequenas, efeitos anarmônicos tornam-se importantes, dando origem a um gás de fônons interagentes (cujo estudo ultrapassa os objetivos deste texto).

Em vez de considerar um modelo realista, numa rede de Bravais tridimensional, como deve ser feito nos cursos de física dos sólidos, vamos inicialmente analisar um modelo harmônico ainda mais simples, em uma dimensão, contendo, no entanto, todos os ingredientes do problema físico original.

#### (A) VIBRAÇÕES ELÁSTICAS EM UMA DIMENSÃO

Vamos considerar uma cadeia de  $N$  íons de massa  $m$ , ligados por molas ideais de constante elástica  $k$ , com energia cinética

$$T = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m \dot{x}_j^2 , \quad (1)$$

e energia potencial

$$V = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} k (x_{j+1} - x_j - a_0)^2 , \quad (2)$$

onde  $a_0$  é uma constante positiva e  $x_j$  é a posição do  $j$ -ésimo íon cristalino. Em uma dimensão podemos escrever

$$x_j = ja + u_j , \quad (3)$$

onde  $a$  é a distância interiônica de equilíbrio,  $j = 1, 2, \dots, N$ , e  $u_j$  designa uma (pequena) excursão em relação ao equilíbrio. Vamos ainda impor condições periódicas de contorno,

$$x_{N+1} = x_1 . \quad (4)$$

Utilizando o novo conjunto  $\{u_j\}$  de variáveis, temos

$$T = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m \dot{u}_j^2 \quad (5)$$

e

$$V = \frac{1}{2} kN(a - a_0)^2 + \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} k(u_{j+1} - u_j)^2 . \quad (6)$$

Podemos agora escrever os deslocamentos em termos dos modos normais de vibração do sistema (ou seja, de suas componentes de Fourier),

$$u_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \hat{u}_q \exp(igja) . \quad (7)$$

Devido às condições periódicas de contorno, e supondo que  $N$  seja par, o número de onda  $q$  pode assumir  $N$  valores discretos,

$$q = 0, \pm \frac{2\pi}{Na}, \pm \frac{2\pi}{Na} 2, \dots, \pm \frac{2\pi}{Na} \left( \frac{N}{2} - 1 \right), \frac{\pi}{a} , \quad (8)$$

que constituem a primeira *zona de Brillouin* desse cristal unidimensional. Além disso, como os deslocamentos são reais, ainda devemos ter a condição

$$\hat{u}_q = \hat{u}_{-q}^* . \quad (9)$$

Utilizando a propriedade de ortogonalização,

$$\sum_{j=1}^N \exp[i(q_1 + q_2)ja] = N\delta_{q_1, -q_2} , \quad (10)$$

podemos escrever a energia total na forma

$$E = T + V = \sum_q \left\{ \frac{1}{2} m \dot{u}_q \dot{u}_{-q} + \frac{1}{2} m\omega_q^2 \hat{u}_q \hat{u}_{-q} \right\} + \frac{1}{2} kN(a - a_0)^2 , \quad (11)$$

onde

$$\omega_q^2 = \frac{2k}{m} (1 - \cos qa) \quad (12)$$

e o último termo representa uma contribuição elástica trivial.

Procedendo de forma análoga ao que já foi feito no caso dos fótons, vamos escrever

$$\hat{u}_q = a_q \exp(i\omega_q t) + a_{-q}^* \exp(-i\omega_q t), \quad (13)$$

onde é bom frisar que  $a_q$  e  $a_{-q}$  não são funções do tempo (e que estamos preservando a relação  $\hat{u}_q = \hat{u}_{-q}^*$ ). Então, é fácil verificar que a energia harmônica associada às pequenas vibrações é dada pela decomposição espectral

$$\mathcal{H} = E - \frac{1}{2} kN (a - a_0)^2 = \sum_q m\omega_q^2 a_q a_q^*, \quad (14)$$

onde o número de onda  $q$  pertence à primeira zona de Brillouin. Podemos agora introduzir as coordenadas generalizadas reais

$$Q_q = \alpha \left[ a_q \exp(i\omega_q t) + a_q^* \exp(-i\omega_q t) \right] \quad (15)$$

e

$$P_q = \dot{Q}_q = \alpha i\omega_q \left[ a_q \exp(i\omega_q t) - a_q^* \exp(-i\omega_q t) \right], \quad (16)$$

onde  $\alpha$  é uma constante positiva. Em termos dessas novas coordenadas, temos a energia

$$\mathcal{H} = \sum_q \left\{ \frac{m}{4\alpha^2} P_q^2 + \frac{m\omega_q^2}{4\alpha^2} Q_q^2 \right\}. \quad (17)$$

Para compatibilizar as definições (15) e (16) com as equações canônicas de Hamilton,

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q_q} = \frac{m\omega_q^2}{2\alpha^2} Q_q = -\dot{P}_q \quad (18)$$

e

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P_q} = \frac{m}{2\alpha^2} P_q = \dot{Q}_q , \quad (19)$$

basta fazer a escolha

$$\alpha^2 = \frac{m}{2} , \quad (20)$$

que fornece o hamiltoniano clássico do problema,

$$\mathcal{H} = \sum_q \left\{ \frac{1}{2} P_q^2 + \frac{1}{2} \omega_q^2 Q_q^2 \right\} . \quad (21)$$

No formalismo canônico clássico, a função de partição se fatoriza. Sem levar em consideração o termo uniforme de energia elástica, que produz uma contribuição trivial para a energia livre, temos

$$Z = \prod_q Z_q , \quad (22)$$

onde

$$Z_q = \int_{-\infty}^{+\infty} dQ_q \int_{-\infty}^{+\infty} dP_q \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} P_q^2 - \frac{\beta}{2} \omega_q^2 Q_q^2 \right\} = \frac{2\pi}{\beta \omega_q} , \quad (23)$$

devendo-se excluir o modo  $q = 0$ , que corresponde a uma translação pura do sistema. No limite termodinâmico, temos

$$\frac{1}{N} \ln Z = \frac{1}{N} \sum_{q \neq 0} \ln \left( \frac{2\pi}{\beta \omega_q} \right) = \frac{a}{4\pi} \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} \ln \left[ \frac{2\pi^2 m}{k\beta^2 (1 - \cos qa)} \right] dq . \quad (24)$$

Calculando o valor da integral, temos, finalmente,

$$\frac{1}{N} \ln Z = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{2\pi^2 m}{k\beta^2} \right) - \frac{1}{4\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \ln(1 - \cos \theta) d\theta = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{4\pi^2 m}{k\beta^2} \right) , \quad (25)$$

de onde vêm os resultados clássicos para a energia interna por íon,  $u = k_B T$ , e para o calor específico a volume constante,  $c_V = (\partial u / \partial T)_a = k_B$ , de acordo com a lei de Dulong e Petit para um sistema unidimensional. Isso significa que a inclusão de interações harmônicas entre os íons, dentro de um contexto clássico, ainda não é capaz de explicar a variação do calor específico dos sólidos com a temperatura.

### (B) QUANTIZAÇÃO DO MODELO UNIDIMENSIONAL

Percorrendo as etapas usuais da quantização de um oscilador harmônico clássico, vamos introduzir o operador momento,

$$P_q = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial Q_q}, \quad (26)$$

na equação (21) a fim de escrever

$$\mathcal{H} = \sum_q \frac{1}{2} \hbar \omega_q \left\{ -\frac{\hbar}{\omega_q} \frac{\partial^2}{\partial Q_q^2} + \frac{\omega_q}{\hbar} Q_q^2 \right\}. \quad (27)$$

Redefinindo as coordenadas de posição,

$$Q_q = \left( \frac{\hbar}{\omega_q} \right)^{1/2} \xi_q, \quad (28)$$

temos a forma mais conveniente

$$\mathcal{H} = \sum_q \frac{1}{2} \hbar \omega_q \left\{ -\frac{\partial^2}{\partial \xi_q^2} + \xi_q^2 \right\}. \quad (29)$$

Introduzindo agora os famosos operadores de aniquilação e de criação,

$$a_q = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi_q + \frac{\partial}{\partial \xi_q} \right) \quad (30)$$

$$a_q^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi_q - \frac{\partial}{\partial \xi_q} \right). \quad (31)$$

com as propriedades de comutação dos bôsons,

$$[a_{q_1}, a_{q_2}] = [a_{q_1}^\dagger, a_{q_2}^\dagger] = 0 \quad \text{e} \quad [a_{q_1}, a_{q_2}^\dagger] = \delta_{q_1, q_2}, \quad (32)$$

temos, finalmente,

$$\mathcal{H} = \sum_q \left[ \hbar \omega_q a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2} \hbar \omega_q \right], \quad (33)$$

onde o espectro de freqüências  $\omega_q$  é dado pela equação (12).

Nesse ponto é interessante recordar alguns aspectos do processo de quantização do oscilador harmônico. Vamos considerar um sistema de partícula única. Dado um número quântico  $n$ , fica totalmente caracterizado o estado (de partícula única) do sistema (os polinômios de Hermite). O estado de partícula única  $\psi_n$  representa uma situação com  $n$  quanta (no nosso caso fônon) e energia  $\hbar n \omega$ . Torna-se, então, conveniente introduzir a notação  $\psi_n \equiv |n\rangle$ . Os operadores de criação e destruição atuam sobre esses estados de partícula única de acordo com as relações

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad \text{e}$$

$$a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle.$$

Verifica-se, portanto, que

$$a^\dagger a |n\rangle = n |n\rangle,$$

ou seja, o operador  $a^\dagger a$  conta o número de quanta (fônon) no estado  $|n\rangle$ . Então o hamiltoniano é diagonal nessa representação dos números de ocupação (que é conhecida como segunda quantização). Um estado de partícula única com  $n$  quanta é obtido pela atuação sucessiva do operador de criação sobre o vácuo quântico,

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle.$$

O hamiltoniano (33) representa um conjunto de  $N$  osciladores quânticos localizados. A função de onda correspondente a um estado com  $n_q$  fônlons associados ao  $q$ -ésimo oscilador, para todos os valores de  $q$ , será dada pelo produto direto

$$|n_0, n_1, \dots\rangle = \prod_q |n_q\rangle,$$

garantindo a forma diagonal do hamiltoniano nesse espaço de números de ocupação (também chamado espaço de Fock).

A função (canônica) de partição é dada pela soma

$$Z = \text{Tr} \exp(-\beta \mathcal{H}) = \sum_{\{n_q\}} \exp \left\{ -\beta \sum_q \left[ \hbar \omega_q n_q + \frac{1}{2} \hbar \omega_q \right] \right\}, \quad (34)$$

onde não há restrições sobre os valores dos números de ocupação  $n_q$ . Na linguagem da segunda quantização, o traço é realizado sobre todos os estados do espaço de Fock (como o hamiltoniano  $\mathcal{H}$  é diagonal, o resultado é muito simples). Então, temos

$$Z = \prod_q \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[ -\beta \hbar \omega_q n - \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_q \right] \right\} = \prod_q \frac{\exp \left( -\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_q \right)}{1 - \exp \left( -\beta \hbar \omega_q \right)}. \quad (35)$$

Portanto, a energia interna por partícula pode ser escrita na forma

$$u = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{1}{N} \sum_q \frac{1}{2} \hbar \omega_q + \frac{1}{N} \sum_q \frac{\hbar \omega_q}{\exp(\beta \hbar \omega_q) - 1}, \quad (36)$$

onde o primeiro termo representa a energia de ponto zero e o segundo termo é o análogo da energia de Planck do gás de fônlons. No limite termodinâmico, as excitações em relação ao vácuo quântico têm energia média

$$u = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} \frac{\hbar \omega_q}{\exp(\beta \hbar \omega_q) - 1} dq. \quad (37)$$

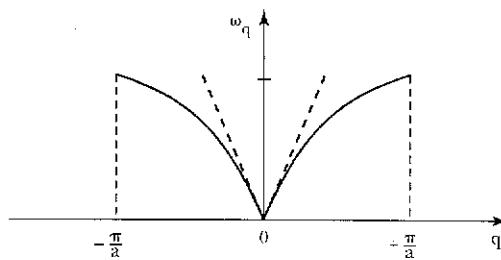


Figura 11.1 Espectro de freqüências de um gás de fônon em uma dimensão. Note a dependência linear,  $\omega = cq$ , para  $q$  pequeno.

A partir da equação (37), temos o calor específico a volume constante,

$$c_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{ak_B}{\pi} \int_0^{+\pi/a} \frac{(\beta \hbar \omega_q)^2 \exp(\beta \hbar \omega_q)}{\left[ \exp(\beta \hbar \omega_q) - 1 \right]^2} dq. \quad (38)$$

Para altas temperaturas ( $\beta \hbar \omega_q \ll 1$ ), podemos escrever a expansão

$$\frac{(\beta \hbar \omega_q)^2 \exp(\beta \hbar \omega_q)}{\left[ \exp(\beta \hbar \omega_q) - 1 \right]^2} = 1 + O(\beta \hbar \omega_q). \quad (39)$$

Portanto,  $c_V \rightarrow k_B$ , de acordo com a lei clássica de Dulong e Petit. Para baixas temperaturas ( $\beta \hbar \omega_q \gg 1$ ), considerando a forma do espectro de freqüências (ver figura 11.1), uma boa aproximação consiste em trabalhar apenas com a forma do integrando no limite de valores pequenos do número de onda  $q$ . De fato, a partir da equação (12) temos

$$\omega_q^2 = \frac{2k}{m}(1 - \cos qa) = c^2 q^2 + O(q^4), \quad (40)$$

onde a constante  $c = a(k/m)^{1/2}$  pode ser interpretada como a velocidade do som no cristal. Inserindo essa expansão na fórmula para o calor específico, temos o limite

$$\begin{aligned} c_V &\rightarrow \frac{ak_B}{\pi} \int_0^{+\pi/a} \frac{(\beta \hbar cq)^2 \exp(\beta \hbar cq)}{\left[ \exp(\beta \hbar cq) - 1 \right]^2} dq = \\ &= \frac{ak_B}{\pi} \left( \frac{k_B T}{\hbar c} \right) \int_0^{\beta \hbar \pi/a} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \end{aligned} \quad (41)$$

A baixas temperaturas, o erro é exponencialmente pequeno quando substituímos por  $+\infty$  o limite superior dessa última integração. Temos, então, a forma assintótica para baixas temperaturas,

$$c_V = \frac{ak_B}{\pi} \left( \frac{k_B T}{\hbar c} \right) \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{ak_B}{\pi} \zeta(2) \left( \frac{k_B T}{\hbar c} \right). \quad (42)$$

Ao contrário do modelo de Einstein, em que  $c_V$  se anula exponencialmente, nesse caso de um cristal unidimensional com partículas interagentes o calor específico a volume constante se anula de forma muito mais lenta, com a primeira potência da temperatura.

Vamos agora introduzir a definição de *temperatura de Debye*. Na primeira zona de Brillouin cabem  $N$  modos normais de vibração do cristal. Portanto, o maior momento, que será chamado momento de Debye, é dado por  $q_D = \pi/a$ . A energia de Debye é definida como

$$\varepsilon_D = \hbar\omega_D = \hbar cq_D = \frac{\hbar c \pi}{a}. \quad (43)$$

Temos, então, a temperatura de Debye,

$$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar c \pi}{k_B a}. \quad (44)$$

Em termos dessa temperatura de Debye, a forma assintótica do calor específico é dada por

$$c_V = \zeta(2) k_B \left( \frac{T}{T_D} \right). \quad (45)$$

Os efeitos quânticos deixam de ser significativos para  $T \gg T_D$ .

### (C) CALOR ESPECÍFICO EM TRÊS DIMENSÕES

Embora a notação seja mais complicada, no caso de um modelo realista, para um cristal tridimensional com um átomo por célula primitiva, podemos seguir os mesmos passos do cálculo anterior a fim de escrever um hamiltoniano quântico da forma

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{q},j} \left[ \hbar \omega_{\vec{q},j} a_{\vec{q},j}^\dagger a_{\vec{q},j} + \frac{1}{2} \hbar \omega_{\vec{q},j} \right], \quad (46)$$

onde  $j=1,2,3$  designa os três ramos do espectro de energia (um ramo longitudinal e dois ramos transversais) e  $\omega_{\vec{q},j}$  certamente não apresenta a forma simples da equação (12). Entretanto, ainda podemos escrever a energia interna por átomo (em relação ao nível de ponto zero) na forma

$$u = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q},j} \frac{\hbar \omega_{\vec{q},j}}{\exp(\beta \hbar \omega_{\vec{q},j}) - 1}. \quad (47)$$

O *modelo de Debye*, que funciona para baixas temperaturas, consiste em introduzir uma aproximação linear para o espectro de freqüências,

$$\omega_{\vec{q},j} = cq, \quad (48)$$

onde a constante  $c$  é a velocidade do som. Além disso, a primeira zona de Brillouin é aproximada por uma esfera de raio  $q_D$ . Temos, então, a forma assintótica (a baixas temperaturas) do calor específico a volume constante,

$$c_V = \frac{3}{N} \left( \frac{V}{8\pi^3} \right) \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{q_D} \frac{(\hbar cq) 4\pi q^2 dq}{\exp(\beta \hbar cq) - 1} = \frac{3k_B v}{2\pi^2 (\beta \hbar c)^3} \int_0^{\beta \hbar cq_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}, \quad (49)$$

que já está indicando a famosa dependência com o cubo da temperatura. O momento de Debye em três dimensões é definido pela relação

$$N = \frac{V}{8\pi^3} \int_0^{q_D} 4\pi q^2 dq, \quad (50)$$

ou seja,

$$q_D = \left( \frac{6\pi^2}{v} \right)^{1/3}. \quad (51)$$

Portanto, em três dimensões, a temperatura de Debye é dada por

$$T_D = \frac{\hbar c q_D}{k_B} = \frac{\hbar c}{k_B} \left( \frac{6\pi^2}{v} \right)^{1/3}. \quad (52)$$

No regime de baixas temperaturas devemos ter  $\beta \hbar c q_D \gg 1$ . Portanto, com erro de ordem exponencial, podemos calcular a integral que comparece na equação (49),

$$\int_0^\infty \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = 24 \zeta(4) = \frac{4\pi^4}{15}, \quad (53)$$

Utilizando esse último resultado, obtemos, finalmente, uma forma compacta para o limite de baixas temperaturas do calor específico a volume constante,

$$c_V = \frac{12\pi^4}{5} k_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3, \quad (54)$$

que constitui a famosa *lei de Debye*. Na tabela abaixo registramos alguns valores típicos da temperatura de Debye.

<i>Cristal</i>	$T_D(K)$
<i>Li</i>	400
<i>Na</i>	150
<i>K</i>	10
<i>Si</i>	625
<i>Pb</i>	88
<i>C</i>	1860

Exceto no caso do carbono na forma de diamante, as temperaturas de Debye se mantêm numa faixa da ordem de grandeza de  $100K$ .

## 11.2 MÁGNONS FERROMAGNÉTICOS

Como já vimos em capítulos anteriores, o comportamento paramagnético de compostos cristalinos pode ser bem explicado por meio de um modelo de spins localizados interagindo apenas com um campo magnético externo. Esse modelo

de spins não-interagentes, no entanto, é incapaz de descrever um ordenamento do tipo ferromagnético, em que o cristal permanece magnetizado mesmo na ausência do campo magnético externo. Do ponto de vista físico, certamente seria razoável incluir termos de interação do tipo dipolo-dipolo num hamiltoniano de spins localizados a fim de explicar o ferromagnetismo. As interações de caráter magnético, entretanto, são muito fracas e não seriam suficientes para manter um estado ordenado até temperaturas razoavelmente altas, como acontece em inúmeros cristais ferromagnéticos. Na década de 30, Dirac, Heisenberg e outros propuseram, então, um novo mecanismo, baseado em argumentos quânticos e envolvendo interações de natureza coulombiana que seriam suficientemente fortes para dar conta de um estado ferromagneticamente ordenado mesmo a temperaturas mais altas.

#### (A) A INTERAÇÃO DE TROCA. MODELO DE HEISENBERG

Para justificar a *interação de troca* introduzida por Dirac e Heisenberg, vamos calcular perturbativamente a energia coulombiana de interação entre dois elétrons. Há duas funções de onda globalmente anti-simétricas (portanto, fisicamente aceitáveis) associadas a um sistema de dois elétrons livres:

$$\psi_1 = \phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_A(\sigma_1, \sigma_2), \quad (55)$$

com a parte posicional simétrica e a parte de spin anti-simétrica, e

$$\psi_2 = \phi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_S(\sigma_1, \sigma_2), \quad (56)$$

com a situação invertida. Levando em conta a forma das funções de onda posicionais,

$$\phi_{S,A}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \pm \varphi_2(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2)], \quad (57)$$

temos as contribuições perturbativas para a energia,

$$\left\langle \psi_1 \left| -\frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_1 \right\rangle = A + B \quad (58)$$

$$\left\langle \psi_2 \left| -\frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_2 \right\rangle = A - B , \quad (59)$$

onde

$$A = \left\langle \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \left| -\frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \right\rangle \quad (60)$$

é o *termo direto*, e

$$B = \left\langle \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \left| -\frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_2(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2) \right\rangle \quad (61)$$

é o *termo de troca*. Portanto,

$$\left\langle \psi_1 \left| -\frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_1 \right\rangle - \left\langle \psi_2 \left| -\frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_2 \right\rangle = 2B , \quad (62)$$

ou seja, a diferença entre os dois níveis de energia depende do termo de troca, que é de natureza coulombiana, mas envolve a justaposição de funções de onda, com origem nas exigências quânticas de anti-simetria.

Vamos agora mostrar que um *hamiltoniano efetivo de spin*, da forma

$$\mathcal{H} = C \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + D , \quad (63)$$

onde  $C$  e  $D$  são constantes, é capaz de simular a separação dos elétrons em dois níveis distintos de energia. A função de onda anti-simétrica,

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) , \quad (64)$$

é um singlet com spin total nulo ( $\alpha$  e  $\beta$  são os estados com “spin para cima” e “spin para baixo”, respectivamente). A função de onda simétrica é dada pelo triplete

$$\chi_S = \begin{cases} \alpha\alpha, \\ \beta\beta, \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha), \end{cases} \quad (65)$$

com spin total igual a 1. Escrevendo a equação (63) na forma

$$\mathcal{H} = C \left\{ \frac{1}{2} (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 - \frac{1}{2} \vec{S}_1^2 - \frac{1}{2} \vec{S}_2^2 \right\} + D, \quad (66)$$

e notando que

$$(\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 \chi_A = 0; \quad (67)$$

$$(\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 \chi_S = 2\chi_S;$$

$$\begin{aligned} \vec{S}_{1,2}^2 \chi_A &= \frac{3}{4} \chi_A && \text{e} \\ \vec{S}_{1,2}^2 \chi_S &= \frac{3}{4} \chi_S, \end{aligned} \quad (68)$$

temos

$$\langle \chi_s | \mathcal{H} | \chi_s \rangle = \frac{1}{4} C + D \quad (69)$$

e

$$\langle \chi_A | \mathcal{H} | \chi_A \rangle = -\frac{3}{4} C + D. \quad (70)$$

Portanto,

$$\langle \chi_s | \mathcal{H} | \chi_s \rangle - \langle \chi_A | \mathcal{H} | \chi_A \rangle = C, \quad (71)$$

possibilitando a identificação entre o coeficiente  $C$  do produto escalar entre os vetores de spin e o termo de troca, de origem coulombiana.

Com base nessa argumentação, podemos agora introduzir o *hamiltoniano de spin de Heisenberg*,

$$H = -J \sum_{(jk)} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k - g\mu_B \sum_{j=1}^N \vec{H} \cdot \vec{S}_j , \quad (72)$$

onde o segundo termo representa a interação dos spins com um campo magnético externo (como já foi analisado anteriormente),  $J$  é o parâmetro de troca e a primeira soma deve ser feita sobre pares de vizinhos mais próximos numa rede cristalina (pois o termo de troca envolve justaposições de funções de onda, que apenas se tornam apreciáveis entre sítios vizinhos). Neste capítulo vamos considerar apenas o caso  $J > 0$ , que conduz a um estado fundamental ordenado ferromagneticamente.

## (B) ONDAS DE SPIN NO FERROMAGNETO DE HEISENBERG

Com  $J > 0$ ,  $H > 0$ , e o campo na direção  $z$ , o hamiltoniano de Heisenberg pode ser escrito na forma

$$H = -J \sum_{(jk)} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k - g\mu_B H \sum_{j=1}^N S_j^z , \quad (73)$$

onde os operadores de spin estão em unidades de  $\hbar$ . Levando em conta as definições

$$S^+ = S^x + iS^y \quad \text{e} \quad S^- = S^x - iS^y , \quad (74)$$

e as regras de comutação dos operadores de momento angular,

$$\left[ S^x, S^y \right] = iS^z , \quad (75)$$

com suas permutações cíclicas, podemos escrever a equação (73) na forma

$$H = -J \sum_{(jk)} \left[ S_j^z S_k^z + \frac{1}{2} (S_j^+ S_k^- + S_j^- S_k^+) \right] - g\mu_B H \sum_{j=1}^N S_j^z . \quad (76)$$

Uma simples inspeção dessa última equação indica que o estado fundamental é dado pela função de onda

$$\Psi_o = \prod_j |S\rangle_j , \quad (77)$$

onde cada íon está num estado com  $S^z = +\frac{1}{2}$ . É imediato verificar que

$$\mathcal{H}\Psi_o = \left[ -JdN S^2 - g\mu_B HNS \right] \Psi_o , \quad (78)$$

onde  $d$  é a dimensão de uma rede hipercúbica. Portanto, a energia do estado fundamental é dada por

$$E_o = -JdNS^2 - g\mu_B HNS . \quad (79)$$

É interessante notar que o momento angular total e a sua componente segundo a direção  $z$  são constantes do movimento (pois comutam com o hamiltoniano  $\mathcal{H}$ ).

Para simplificar o estudo dos estados excitados, vamos considerar o problema na ausência de campo externo. Reduzindo a componente de spin do  $n$ -ésimo íon de uma unidade, temos um possível candidato a estado excitado,

$$\Psi_n = S_n^- \prod_j |S\rangle_j . \quad (80)$$

Vamos simplificar um pouco mais o problema, considerando um hamiltoniano de Heisenberg em uma dimensão,

$$\mathcal{H}_1 = -J \sum_{j=1}^N \left[ S_j^z S_{j+1}^z + \frac{1}{2} (S_j^+ S_{j+1}^- + S_j^- S_{j+1}^+) \right] , \quad (81)$$

com condições periódicas de contorno. Então, não é difícil mostrar que

$$\mathcal{H}_1 \Psi_n = -J(N S^2 - 2S) \Psi_n - J S \Psi_{n+1} - J S \Psi_{n-1} , \quad (82)$$

ou seja,  $\Psi_n$  não é uma autofunção do operador hamiltoniano!

Vamos agora realizar um novo teste com um estado na forma de uma superposição de desvios de spin,

$$\Psi = \sum_n \Psi_n \exp(iqan), \quad (83)$$

onde  $n$  percorre os sítios da rede e  $a$  é o espaçamento entre vizinhos. No caso do hamiltoniano unidimensional, também não é difícil mostrar que

$$\mathcal{H}_1 \Psi = \left[ -J(Ns^2 - 2s) - JS \exp(-iqa) - JS \exp(iqa) \right] \Psi, \quad (84)$$

ou seja,  $\Psi$  agora é um auto-estado do hamiltoniano, com autovalor de energia

$$E_q = -JNs^2 + 2JS(1 - \cos qa). \quad (85)$$

Portanto, as excitações elementares correspondentes a esses estados, que se chamam *ondas de spin*, são caracterizadas pelo espectro de energia,

$$\varepsilon_q = E_q + JNs^2 = 2JS(1 - \cos qa), \quad (86)$$

acima do estado fundamental ferromagnético (do modelo unidimensional na ausência de campo). No limite de pequenos valores do número de onda  $q$ , o espectro é quadrático, dado pela forma assintótica

$$\varepsilon_q = JSa^2 q_*^2 = \frac{\hbar^2 q_*^2}{2m^*}, \quad (87)$$

com a massa efetiva

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2JSa^2}. \quad (88)$$

O que significam essas excitações? Será que são realmente quase-partículas de caráter bosônico? Para considerar essas questões, vamos introduzir a transformação de Holstein-Primakoff.

### (C) TRANSFORMAÇÃO DE HOLSTEIN-PRIMAKOFF

Para escrever o hamiltoniano (76) do modelo de Heisenberg em termos de operadores bosônicos, podemos introduzir uma transformação definida pelas equações

$$S_j^+ = (2S)^{1/2} \left[ 1 - \frac{a_j^\dagger a_j}{2S} \right]^{1/2} a_j \quad (89)$$

e

$$S_j^- = (2S)^{1/2} a_j^\dagger \left[ 1 - \frac{a_j^\dagger a_j}{2S} \right]^{1/2}, \quad (90)$$

onde os operadores  $a_j$  e  $a_j^\dagger$  obedecem regras de comutação de bôsons,

$$[a_j, a_k^\dagger] = \delta_{j,k} \quad (91)$$

e

$$[a_j, a_k] = [a_j^\dagger, a_k^\dagger] = 0. \quad (92)$$

Com um mínimo de álgebra, pode-se mostrar que

$$S_j^+ S_j^- = 2S \left\{ 1 - \frac{a_j^\dagger a_j}{2S} + a_j^\dagger a_j \left[ 1 - \frac{a_j^\dagger a_j}{2S} \right] \right\} \quad (93)$$

e que

$$S_j^- S_j^+ = 2S \left\{ a_j^\dagger a_j - \frac{1}{2S} a_j^\dagger a_j^\dagger a_j a_j \right\}. \quad (94)$$

Também temos o resultado sugestivo

$$S_j^z = \frac{1}{2} [S_j^+, S_j^-] = S - a_j^\dagger a_j, \quad (95)$$

indicando que o operador número de quase-partículas,  $a_j^\dagger a_j$ , está associado a um decréscimo da componente  $z$  do spin do  $j$ ésimo sítio.

Vamos agora considerar o hamiltoniano de Heisenberg numa rede cúbica em  $d$  dimensões,

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} J \sum_{R,\delta} \left[ S_R^z S_{R+\delta}^z + \frac{1}{2} (S_R^+ S_{R+\delta}^- + S_R^- S_{R+\delta}^+) \right], \quad (96)$$

onde o vetor  $R$  designa um sítio da rede, o vetor  $\delta$  é um dos seus primeiros vizinhos e o fator  $1/2$  foi colocado para não contar duas vezes cada par. Em vez de enfrentar o problema algébrico das transformações de Holstein-Primakoff na sua plena generalidade, vamos expandir a raiz quadrada nas equações (89) e (90), retendo apenas os maiores termos em ordem  $1/S$  (isto é, fazendo uma expansão para valores grandes do spin). Assim, temos

$$S_j^+ = (2S)^{1/2} a_j \quad \text{e} \quad S_j^- = (2S)^{1/2} a_j^\dagger. \quad (97)$$

Nesse limite, o hamiltoniano de Heisenberg (96) envolve apenas termos de dois corpos, adquirindo a forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\frac{1}{2} J \sum_{R,\delta} \left[ S^2 - S(a_R^\dagger a_R + a_{R+\delta}^\dagger a_{R+\delta}) + \right. \\ & \left. + \frac{S}{2} a_R a_{R+\delta}^\dagger + \frac{S}{2} a_R^\dagger a_{R+\delta} \right]. \end{aligned} \quad (98)$$

Para obter uma expressão diagonalizada, vamos tirar partido das condições periódicas de contorno, introduzindo as transformadas de Fourier

$$b_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R a_R \exp(iq \cdot R) \quad (99)$$

e

$$b_q^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R a_R^\dagger \exp(-iq \cdot R), \quad (100)$$

onde o vetor de onda  $q$  deve estar dentro da primeira zona de Brillouin. Deve-se notar que tanto  $R$  quanto  $q$  são vetores, mas, como não há ambigüidades, estamos omitindo as setas a fim de simplificar a notação. Note-se também que a transformada de Fourier é canônica, isto é, preserva as propriedades de comutação dos operadores envolvidos. Invertendo as equações (99) e (100) e inserindo na expressão (98), temos

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & -\frac{1}{2} J \left\{ 2dNS^2 - 4dS \sum_q b_q^\dagger b_q + S \sum_{q,\delta} e^{iq\delta} b_q^\dagger b_q + \right. \\
 & \left. + S \sum_{q,\delta} e^{-iq\delta} b_q^\dagger b_q \right\} = -JdNS^2 + \\
 & + \sum_q \left\{ 2JSd - 2JS(\cos aq_1 + \dots + \cos aq_d) \right\} b_q^\dagger b_q , \tag{101}
 \end{aligned}$$

que fornece o espectro de energia das quase-partículas,

$$\varepsilon_q = 2JSd - 2JS(\cos aq_1 + \dots + \cos aq_d) . \tag{102}$$

Para  $d = 1$ , recuperamos a equação (86). Para grandes comprimentos de onda, temos novamente a forma quadrática

$$\varepsilon_q \approx JSa^2 q^2 . \tag{103}$$

Em resumo, de maneira análoga ao tratamento dos fônon em um meio elástico, temos um hamiltoniano aproximado (válido para  $S$  grande; presumivelmente razoável na região de baixas temperaturas), correspondente a um sistema de ondas de spin não-interagentes,

$$\mathcal{H} = -JdNS^2 + \sum_q \epsilon_q b_q^\dagger b_q , \tag{104}$$

onde a soma deve ser feita sobre os vetores da zona de Brillouin. O estudo mais detalhado das transformações de Holstein-Primakoff, iniciado com um trabalho pioneiro de F. J. Dyson, está certamente além das perspectivas deste texto (o leitor interessado deve consultar D. C. Mattis, *Theory of Magnetism I: Statics and Dynamics*, New York, Springer-Verlag, 1988).

#### (D) MAGNETIZAÇÃO DO MODELO DE HEISENBERG

No modelo de Heisenberg, a componente na direção do campo da magnetização adimensional é dada pela expressão

$$M_z = \sum_R \left\langle S_R^z \right\rangle = NS - \sum_R \left\langle a_R^\dagger a_R \right\rangle = NS - \sum_q \left\langle b_q^\dagger b_q \right\rangle, \quad (105)$$

onde estamos omitindo a notação vetorial.

Para calcular as médias térmicas na aproximação de ondas de spin, devemos calcular a função de partição associada ao hamiltoniano (104),

$$Z = Tr \exp \left( -\sum_q \beta \varepsilon_q b_q^\dagger b_q \right). \quad (106)$$

Como o traço no espaço de Fock se fatoriza, temos

$$Z = \prod_q \left[ \sum_n \exp(-\beta \varepsilon_q n) \right] = \prod_q \left[ 1 - \exp(-\beta \varepsilon_q) \right]^{-1} \quad (107)$$

Portanto,

$$\ln Z = - \sum_q \ln \left[ 1 - \exp(-\beta \varepsilon_q) \right], \quad (108)$$

com o espectro de energia dado pela equação (102). Utilizando essa expressão, obtemos

$$\left\langle b_q^\dagger b_q \right\rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_q} \ln Z = \frac{1}{\exp(\beta \varepsilon_q) - 1}, \quad (109)$$

de onde podemos escrever a magnetização,

$$M_z = NS - \sum_{\vec{q}} \frac{1}{\exp(\beta \varepsilon_{\vec{q}}) - 1}, \quad (110)$$

onde a soma deve ser efetuada sobre a zona de Brillouin.

Essa última expressão pode ter problemas sérios de convergência no limite termodinâmico. De fato, considerando uma rede hiperódrica  $d$ -dimensional e analisando a contribuição dos termos de pequenos momentos ( $|\vec{q}| \rightarrow 0$ ), temos

$$\sum_{\vec{q}} \frac{1}{\exp(\beta \varepsilon_{\vec{q}}) - 1} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^d} \int d^d \vec{q} \frac{1}{\exp(\beta JSq^2 + \dots) - 1} \rightarrow \int_0^{q^{d-1}} \frac{q^{d-1} dq}{q^2}, \quad (111)$$

que somente existe para  $d > 2$ . Há, portanto, indicações de que o modelo de Heisenberg em duas dimensões não é capaz de apresentar um estado ordenado a temperaturas finitas. Esse resultado, conhecido como teorema de Mermin-Wagner, foi colocado em bases rigorosas na década de 60. Em três dimensões, para baixas temperaturas, podemos ter confiança na forma assintótica

$$M_z \sim NS - \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{4\pi q^2 dq}{\exp(\beta JSq^2) - 1}. \quad (112)$$

Introduzindo a mudança de variáveis  $q = \sqrt{\beta}x$ , temos, finalmente,

$$\frac{1}{V} M_z - \frac{NS}{V} \sim AT^{3/2}, \quad (113)$$

onde  $A$  é um prefator constante. Essa lei assintótica para baixas temperaturas tem sido realmente observada em sistemas magnéticos.

### 11.3 ESBOÇO DE UMA TEORIA DA SUPERFLUIDEZ

No caso de um gás de bósons diluído, a maior parte das partículas ocupa o estado fundamental (de momento nulo) e apenas colisões binárias, com pequenas transferências de momento, devem ter alguma importância. Vamos, então, considerar um gás de bósons de massa  $m$ , definido pelo seguinte hamiltoniano na representação dos números de ocupação,

$$\mathcal{H} = \sum_k \epsilon_k^o a_k^\dagger a_k + \frac{g}{2V} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} a_{k_1}^\dagger a_{k_2}^\dagger a_{k_3} a_{k_4} \delta_{k_1+k_2, k_3+k_4}, \quad (114)$$

onde a constante  $g$  é um pseudopotencial. No termo de interação, duas partículas, de momentos  $k_3$  e  $k_4$ , são destruídas e duas outras partículas são criadas, mantendo-se o momento total do sistema.

A baixas temperaturas, como quase todas as partículas estão no condensado ( $N - N_0 \ll N$ ), no limite termodinâmico é razoável substituir os operadores  $a_o^\dagger$  e  $a_o$  por  $\sqrt{N_0}$ . Vamos, então, classificar os termos do hamiltoniano de interação pelo número de vezes em que aparecem os operadores  $a_o^\dagger$  e  $a_o$ . Retendo apenas os termos dominantes, temos

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{int} = & \frac{g}{2V} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} a_{k_1}^\dagger a_{k_2}^\dagger a_{k_3} a_{k_4} \delta_{k_1+k_2, k_3+k_4} \approx \frac{g}{2V} a_o^\dagger a_o^\dagger a_o a_o + \\ & + \frac{g}{2V} \sum_{k \neq 0} \left\{ 4 a_k^\dagger a_k a_o^\dagger a_o + a_o^\dagger a_o^\dagger a_k a_{-k} + a_k^\dagger a_{-k}^\dagger a_o a_o \right\}, \end{aligned} \quad (115)$$

onde estão sendo abandonadas todas as interações que não envolvem partículas no condensado. Então, podemos escrever

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{int} = & \frac{g}{2V} \left\{ N_o^2 + 2N_o \sum_{k \neq 0} \left\{ a_k^\dagger a_k + a_{-k}^\dagger a_{-k} \right\} + \right. \\ & \left. + N_o \sum_{k \neq 0} \left\{ a_k a_{-k} + a_k^\dagger a_{-k}^\dagger \right\} \right\}. \end{aligned} \quad (116)$$

Dentro dessa mesma aproximação, o operador número de partículas  $N_{op}$  pode ser escrito na forma

$$N_{op} = \sum_k a_k^\dagger a_k \approx N_o + \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \left( a_k^\dagger a_k + a_{-k}^\dagger a_{-k} \right). \quad (117)$$

Vamos agora supor conhecido o número  $N$  de partículas e eliminar  $N_o$  do hamiltoniano. Abandonando termos de ordem superior a  $N^2$ , temos

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{1}{2} V g n^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \left\{ (\epsilon_k^o + ng) \left( a_k^\dagger a_k + a_{-k}^\dagger a_{-k} \right) + \right. \\ & \left. + ng \left( a_k a_{-k} + a_k^\dagger a_{-k}^\dagger \right) \right\}, \end{aligned} \quad (118)$$

onde  $n = N/V$  e  $\epsilon_k^o$  é o espectro de energia de partícula livre. Essa forma quadrática, conhecida como *hamiltoniano de Bogoliubov*, pode ser completamente diagonalizada através da transformação (de Bogoliubov),

$$a_k = u_k \alpha_k - v_k \alpha_{-k}^\dagger \quad (119)$$

e

$$a_k^\dagger = u_k \alpha_k^\dagger - v_k \alpha_{-k} , \quad (120)$$

onde  $u_k$  e  $v_k$  são funções reais e esfericamente simétricas do vetor  $k$ . Além disso, impondo a condição

$$u_k^2 - v_k^2 = 1 , \quad (121)$$

garantimos o caráter canônico da transformação, com o conjunto de operadores  $\{\alpha_k\}$  obedecendo relações bosônicas de comutação,

$$\left[ \alpha_{k_1}, \alpha_{k_2}^\dagger \right] = \delta_{k_1, k_2} , \quad (122)$$

$$\left[ \alpha_{k_1}^\dagger, \alpha_{k_2}^\dagger \right] = \left[ \alpha_{k_1}, \alpha_{k_2} \right] = 0 . \quad (123)$$

Em termos desses novos operadores, temos o hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} V g n^2 - \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} (\epsilon_k^o + ng - E_k) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} E_k (\alpha_k^\dagger \alpha_k + \alpha_{-k}^\dagger \alpha_{-k}) , \quad (124)$$

onde

$$E_k = \left[ (\epsilon_k^o + ng)^2 - (ng)^2 \right]^{1/2} . \quad (125)$$

Vamos agora analisar o espectro de energia dado pela equação (125). Para valores pequenos do momento  $k$ , temos a forma assintótica

$$E_k \rightarrow \left( 2ng\epsilon_k^o \right)^{1/2} = \left( \frac{ng}{m} \right)^{1/2} \hbar k = ck . \quad (126)$$

Nesse limite, portanto, o espectro é linear com o momento, indicando a presença de excitações semelhantes aos fônon de um cristal elástico. A constante  $c$  pode ser interpretada como a velocidade de propagação do som no hélio superfluido. No limite  $k \rightarrow \infty$ , temos

$$E_k \rightarrow \epsilon_k^o + ng , \quad (127)$$

recuperando o espectro quadrático de partícula livre. Portanto, um gráfico de  $E_k$  contra o momento  $k$  deve ter a forma esboçada na figura 11.2, com um mínimo num certo valor  $k_0$ . As excitações elementares nas vizinhanças desse mínimo definem uma nova quase-partícula, denominada *rótón*, com uma série de propriedades características (mas cuja análise está além de nossos propósitos).

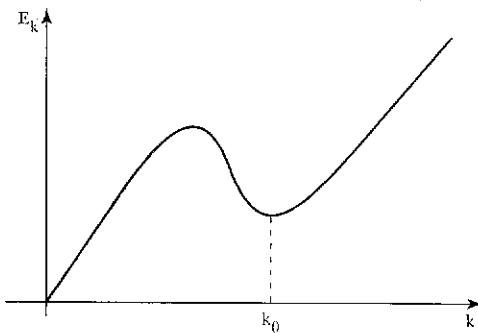


Figura 11.2 Espectro de energia das quase-partículas do hélio superfluido. Para  $k$  pequeno, o espectro é linear; para  $k$  grande, quadrático.

Há um critério famoso, proposto por Landau, para decidir se um determinado sistema pode-se tornar superfluido. Segundo Landau, só pode haver superfluido quando

$$\min_k \left\{ \frac{E_k}{\hbar k} \right\} \equiv v_{cr} > 0 . \quad (128)$$

Esse critério é certamente satisfeito pelo espectro (125), mas não é satisfeito pelo espectro de energia de uma partícula livre. A argumentação de Landau (ver L. D. Landau e E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Londres, Pergamon Press, 1958) é baseada num cálculo elementar, considerando um fluido perto do zero absoluto, escoando com velocidade constante  $v$  por meio de um tubo capilar. Devido à viscosidade, a energia cinética do fluido poderia estar sendo dissipada, destruindo gradualmente o movimento. No entanto, o atrito também funciona para excitar os “modos internos de movimento” do fluido (correspondentes ao surgimento de quase-partículas). O critério de Landau pode ser facilmente deduzido a partir das equações de transformação de energia e de momento entre os sistemas de referência ligados ao capilar e ao fluido em movimento, respectivamente.

## EXERCÍCIOS

- O cobre tem uma temperatura de Debye  $T_D = 340K$  e uma temperatura de Fermi  $T_F = 81000K$ . Calcule a temperatura em que se igualam as contribuições para o calor específico devido às vibrações da rede cristalina (no modelo de Debye) e aos elétrons de condução (num modelo de elétrons livres).
- Considere o modelo de um determinado sistema físico tridimensional cujo hamiltoniano tenha sido diagonalizado por meio de uma decomposição de Fourier. As excitações elementares são representadas pelo operador

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} ,$$

onde a soma é sobre a zona de Brillouin e os operadores de criação e de aniquilação obedecem regras de comutação de bósons. O espectro de energia é dado por

$$\varepsilon_{\vec{k}} = A |\vec{k}|^n ,$$

onde  $A$  é uma constante positiva e  $n$  é um inteiro (por exemplo,  $n = 1$ , no caso do modelo de Debye para fônonos, ou  $n = 2$ , no caso de mágmons ferromagnéticos no limite de grandes comprimentos de onda). Obtenha uma expressão assintótica para o calor específico desse sistema a baixas temperaturas. Como seria modificado o seu resultado para um sistema definido numa rede hipercúbica em  $d \geq 3$  dimensões?

- Para  $T \ll T_D$ , mostre que a diferença entre os calores específicos a pressão constante e a volume constante de um sólido de Debye se comporta com  $T^7$  (observe que a razão  $c_p/c_V$  deve tender à unidade).
- Os estados de energia mais baixa de um antiferromagneto de Heisenberg de spin 1/2 numa cadeia linear de  $N$  átomos podem ser representados em termos de ondas de spin que de certa forma se comportam como os fônonos de um sólido cristalino. A onda de spin com momento  $q = 2\pi m/N$ , onde  $m$  é um inteiro entre  $-N/2$  e  $+N/2$ , tem energia

$$\varepsilon_q = A |\sin q| ,$$

onde  $A$  é uma constante positiva. Esboce um gráfico de  $\varepsilon_q$  contra o momento  $q$ . Ao contrário dos fônonos, no entanto, devido às especificidades desse problema, pode haver somente uma onda de spin em cada estado (para cada valor do momento). Os níveis de energia do sistema global (isto é, da cadeia), dados por

$$E\{n_q\} = \sum_q n_q \varepsilon_q + E_o ,$$

onde  $E_o > 0$  é a energia do estado fundamental, são especificados pelo conjunto de valores  $\{n_q; n_q = 0,1\}$  dos números de ocupação.

- (a) A partir da função de partição, obtenha expressões para a energia, a entropia e o calor específico no limite termodinâmico ( $N$  grande). Suas respostas podem ser dadas em termos de integrais cujos limites devem ser devidamente especificados.
- (b) Mostre que o comportamento assintótico da entropia para baixas temperaturas é dado pela expressão

$$S \rightarrow S_o + BT^a .$$

Obtenha as constantes  $S_o$ ,  $B$  e  $a$ .

5. Considere o espectro de energia da teoria da superfluidez de Bogoliubov,

$$E_k = \left[ \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + ng \right)^2 - (ng)^2 \right]^{1/2} .$$

Obtenha o valor de  $k_o$  correspondente ao mínimo associado aos rótons. Faça uma expansão de  $E_k$  nas vizinhanças de  $k_o$ . Retendo termos até segunda ordem nessa expansão, calcule a contribuição dos rótons para a entropia e o calor específico desse sistema.

## TRANSIÇÕES DE FASES E FENÔMENOS CRÍTICOS: TEORIAS CLÁSSICAS

Transições de fases e fenômenos críticos ocorrem em uma enorme variedade de sistemas: fluidos simples e misturas de fluidos, materiais magnéticos, ligas metálicas, materiais ferroelétricos, superfluidos e supercondutores, cristais líquidos etc., etc. A tese de doutorado de van der Waals, publicada em 1873, contém a primeira teoria de sucesso sobre a “continuidade dos estados líquido e gasoso da matéria”, permanecendo como um instrumento importante para a análise do comportamento crítico em sistemas fluidos. A transição para o ferromagnetismo também tem sido explicada, desde o início do século, por uma teoria fenomenológica proposta por Pierre Curie, e desenvolvida por Pierre Weiss, que apresenta muitos pontos em comum com a teoria de van der Waals. Teorias dessa natureza, conhecidas como *teorias clássicas das transições de fases*, têm sido utilizadas para descrever os aspectos qualitativos de vários tipos de transições de fases.

As teorias clássicas passaram a sofrer um processo mais sério de análise a partir da década de 60 quando se desenvolveram as técnicas necessárias para realizar experiências cuidadosas nas vizinhanças dos chamados pontos críticos. Diversas grandezas termodinâmicas (os calorcs específicos, a compressibilidade ou a suscetibilidade magnética) apresentam um comportamento peculiar na região crítica, com divergências assintóticas que foram caracterizadas por meio de uma coleção de *expoentes críticos*. Logo se percebeu que o comportamento crítico de grandezas termodinâmicas análogas (como a compressibilidade de um fluido e a suscetibilidade de um ferromagneto) tinha um caráter universal, caracterizado pelo mesmo valor de um expoente bem definido. As teorias clássicas para sistemas distintos também corroboravam esse caráter universal, fornecendo um conjunto

(clássico) de valores para os expoentes críticos. Tanto os dados experimentais quanto diversos resultados teóricos apontavam, no entanto, para a existência de classes de universalidade, definidas por pouquíssimos parâmetros (como a dimensionalidade dos sistemas sob consideração), com expoentes críticos definitivamente distintos do conjunto de expoentes clássicos.

Neste capítulo vamos apresentar as teorias clássicas que podem ser englobadas por uma fenomenologia proposta por Landau na década de 30. No capítulo seguinte vamos discutir algumas propriedades do modelo de Ising, incluindo o cálculo exato das funções termodinâmicas em uma dimensão e a construção de um análogo do modelo com interações de longo alcance. Devido ao caráter universal dos fenômenos críticos, torna-se relevante a consideração de modelos estatísticos simplificados mas não-triviais, como o modelo de Ising, envolvendo a interação entre um número muito grande de graus de liberdade.

Do ponto de vista fenomenológico, foram propostas teorias de homogeneidade (ou de escala) que substituem a fenomenologia de Landau, mas não fornecem valores para os expoentes críticos. Os esquemas perturbativos usuais, que geralmente são úteis para tratar sistemas de muitos corpos, falham completamente nas vizinhanças dos pontos críticos. Fora da criticalidade, um sistema físico de muitos corpos apresenta correlações entre seus elementos que decaem exponencialmente com a distância, governadas por um (pequeno) comprimento característico de correlação. Na criticalidade, no entanto, as correlações decaem de forma muito mais lenta, sem nenhum comprimento característico. Essas idéias foram incorporadas pela teoria de grupo de renormalização, proposta por Kenneth Wilson na década de 70, que representou o avanço de maior impacto nessa área. A teoria do grupo de renormalização justifica as leis de escala e o caráter universal dos expoentes críticos, além de fornecer um esquema, que tem sido muito aperfeiçado, para obter, de fato, os valores desses expoentes.

## 12.1 FLUIDOS SIMPLES. EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS

Vamos considerar o diagrama de fases de um fluido simples em termos dos campos termodinâmicos, como a pressão e a temperatura. Na figura 12.1, as linhas cheias indicam uma coexistência de fases, com densidades diferentes, mas com os mesmos valores dos campos termodinâmicos (por meio de uma linha cheia, temos uma transição de primeira ordem, segundo uma antiga classificação de Ehrenfest). No ponto triplo,  $T_t, p_t$ , há uma coexistência de três fases distintas, com valores diferentes para as densidades termodinâmicas (volume específico, entropia por mol). O ponto triplo da água pura, dado por  $T_t = 273,16\text{K}$  e  $p_t = 4,58\text{mmHg}$ , é utilizado atualmente como um padrão para

o estabelecimento da escala Kelvin de temperaturas. O ponto crítico,  $T_c, p_c$ , representa o *terminus* de uma linha de coexistência de fases (no caso da água pura, a temperatura crítica é muito alta, da ordem de  $650K$ ; no caso do nitrogênio ou do monóxido de carbono, por exemplo, a temperatura crítica é bem mais baixa, inferior a  $150K$ ). Percorrendo a curva de coexistência entre as fases líquida e gasosa no diagrama  $p - T$ , a diferença entre as densidades do líquido e do gás é cada vez menor, anulando-se finalmente no ponto crítico, em que as duas fases se tornam idênticas (a transição crítica é, portanto, contínua, ou de segunda ordem). Nas vizinhanças do ponto crítico, determinadas derivadas termodinâmicas, como a compressibilidade ou o calor específico, podem apresentar um comportamento singular ou anômalo, caracterizando um *estado crítico* da matéria.

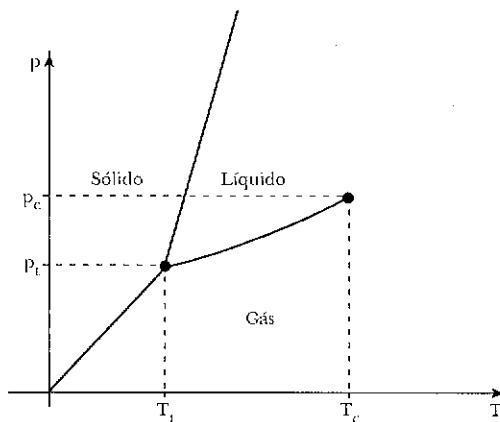


Figura 12.1 Diagrama de fases, em termos da pressão contra a temperatura, de um fluido simples com um único componente. As linhas cheias indicam transições de primeira ordem. No ponto tripló, há uma coexistência de três fases.

Às vezes, é mais conhecido um diagrama  $p - v$ , em que  $v = V/N$  é o volume específico ( $V$  é o volume total e  $N$  é o número de moles). Na figura 12.2 há um patamar, para  $T < T_c$ , indicando a coexistência, a uma dada pressão, de uma fase líquida (com volume específico  $v_L$ ) e uma fase gasosa (com volume específico  $v_G$ ). À medida que a temperatura  $T$  aumenta, a diferença  $\psi = v_G - v_L$  diminui, anulando-se finalmente no ponto crítico (também poderíamos ter definido  $\psi$  como a diferença de densidades,  $\rho_L - \rho_G$ , onde  $\rho = 1/v$ ). Acima da temperatura crítica, a pressão é uma função bem-comportada do volume específico.

Agora já podemos introduzir um expoente crítico para caracterizar o comportamento assintótico de  $\psi$  quando  $T \rightarrow T_c$ ,

$$\psi \sim B \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta , \quad (1)$$

onde o prefator  $B$  e a temperatura crítica  $T_c$  não têm qualquer caráter universal, mas o expoente  $\beta$  é aproximadamente  $1/3$  para quaisquer fluidos (ou no caso de grandezas análogas em outros sistemas físicos). A figura 12.3 representa os dados coligidos por Guggenheim em 1945 para  $\rho/\rho_c$  (onde  $\rho_c$  é a densidade no ponto crítico) contra  $T/T_c$  ao longo da curva de coexistência de oito fluidos diferentes. Esses dados podem ser razoavelmente bem ajustados com uma equação cúbica.

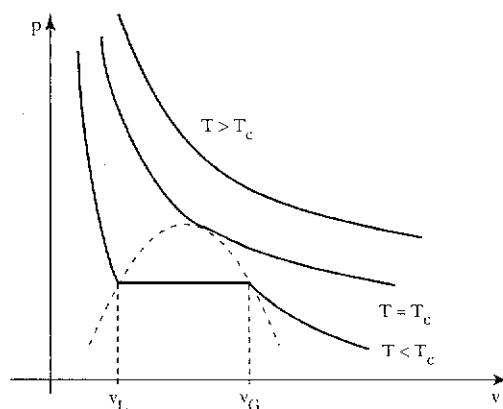


Figura 12.2 Isotermas de um fluido simples nas vizinhanças do ponto crítico. O patamar indica a coexistência de duas fases, com volumes específicos  $v_L$  e  $v_G$ .

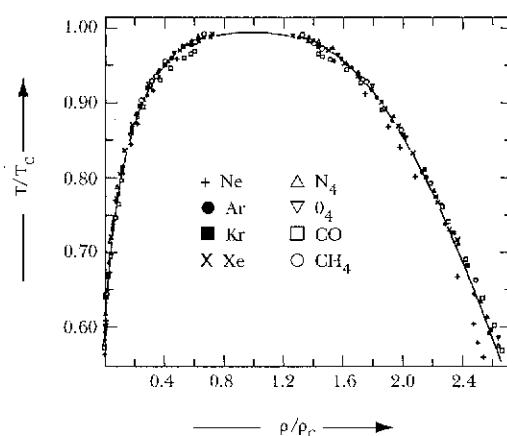


Figura 12.3 Dados coligidos por Guggenheim em 1945 para a curva de coexistência de oito fluidos diferentes (as densidades e as temperaturas são divididas pelos valores no ponto crítico). Note o ajuste com uma equação cúbica.

A linha de coexistência (ou de transições de primeira ordem) no diagrama  $p-T$  é descrita pela equação de Clausius-Clapeyron, obtida por meio da igualdade entre os valores da energia livre de Gibbs por mol nas duas fases. Por exemplo, ao longo da curva de coexistência entre as fases líquida e gasosa, temos

$$g_G(T, p) = g_L(T, p), \quad (2)$$

onde  $g$  é a energia livre de Gibbs por mol. Portanto, a partir da forma diferencial

$$dg = -sdT + vdp, \quad (3)$$

onde  $s$  é a entropia por mol, podemos escrever

$$-s_GdT + v_Gdp = -s_LdT + v_Ldp, \quad (4)$$

de onde obtemos a forma diferencial da equação de Clausius-Clapeyron,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_L - s_G}{v_L - v_G} = \frac{L}{T\Delta v}, \quad (5)$$

onde  $\Delta v$  é a variação do volume específico e  $L$ , o calor latente da transição.

#### (A) O MODELO FENOMENOLÓGICO DE VAN DER WAALS

O comportamento de um sistema fluido a temperaturas suficientemente altas pode ser explicado pela lei de Boyle,

$$pv = RT, \quad (6)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases. A primeira teoria de sucesso para a região crítica foi proporcionada pelo tratamento fenomenológico de van der Waals, que consiste em introduzir na lei de Boyle as substituições

$$v \rightarrow v - b,$$

e

$$p \rightarrow p + a/v^2, \quad (7)$$

onde  $b$  é um volume efetivo, que leva em conta a repulsão de caroço duro entre as moléculas, e  $a/v^2$  é um termo de correção devido à parte atrativa do potencial intermolecular. Portanto, a equação de van der Waals é dada por

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT . \quad (8)$$

Na figura 12.4 esquematizamos um gráfico de  $p$  contra  $v$  para  $T < T_c$ . Em vez de um patamar, como na situação experimental, surgem as famosas *alças* de van der Waals. Dadas a pressão e a temperatura, pode haver até três valores distintos de  $v$ . Além disso, há um trecho termodinamicamente instável, com  $(\partial p / \partial v)_T > 0$ . Esse defeito foi corrigido por Maxwell mediante uma construção de áreas iguais, ou de dupla tangente, que será discutida logo adiante. Acima de  $T_c$ , as isotermas de van der Waals são funções biunívocas de  $p$  contra  $v$ , tendendo para a lei de Boyle à medida que a temperatura aumenta.

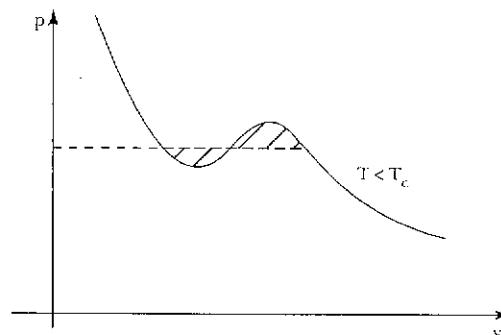


Figura 12.4 Isotermă de van der Waals para  $T < T_c$ . A região hachurada corresponde à construção (de Maxwell) de áreas iguais.

Para calcular os parâmetros críticos em função dos parâmetros fenomenológicos  $a$  e  $b$ , vamos escrever a equação de van der Waals na forma de um polinômio em  $v$ ,

$$v^3 - \left( b + \frac{RT}{p} \right) v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0 . \quad (9)$$

No ponto crítico ( $T = T_c; p = p_c$ ), esse polinômio tem três raízes idênticas, podendo ser escrito como

$$(v - v_c)^3 = 0 . \quad (10)$$

Portanto, é fácil verificar que

$$v_c = 3b ;$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$

e

$$p_c = \frac{a}{27b^2} . \quad (11)$$

Também podemos escrever a equação de van der Waals na forma

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} . \quad (12)$$

Então,

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = -\frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3} , \quad (13)$$

de onde vem que

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T; v=v_c} = -\frac{RT}{4b^2} + \frac{2a}{27b^3} = -\frac{R}{4b^2} (T - T_c) . \quad (14)$$

Acima da temperatura crítica, com  $v = v_c$ , temos, então, um comportamento assintótico divergente da compressibilidade isotérmica,

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \sim C \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\gamma} , \quad (15)$$

com o expoente crítico  $\gamma = 1$  (em discordância com os resultados experimentais, que fornecem  $\gamma$  numa faixa entre 1,2 e 1,4 para os sistemas fluidos). Com maior esforço algébrico (e utilizando a construção de Maxwell) ainda é possível obter os seguintes resultados: (i) o mesmo expoente  $\gamma = 1$  continua caracterizando a divergência da compressibilidade isotérmica para temperaturas abaixo de  $T_c$ ; (ii) um expoente  $\beta = 1/2$  (em desacordo com o resultado experimental  $\beta \approx 1/3$ )

caracteriza o comportamento assintótico de  $\psi = v_G - v_L$  (ou, de forma equivalente,  $\psi = \rho_L - \rho_G$ ) ao longo da curva de coexistência, e (iii) o calor específico a volume constante (no volume crítico) apresenta apenas uma descontinuidade na temperatura crítica (que pode ser associada a um expoente crítico  $\alpha = 0$ ).

Considerando a pressão como função de  $T$  e  $v$ , de acordo com a equação (12), temos

$$p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \quad (16)$$

Portanto, a energia livre de Helmholtz por mol do modelo de van der Waals é dada pela expressão

$$f(T, v) = -RT \ln(v-b) - \frac{a}{v} + f_o(T), \quad (17)$$

onde  $f_o(T)$  é uma função bem-comportada da temperatura. O primeiro termo dessa expressão é convexo em  $v$ , mas o segundo termo é côncavo. A construção de Maxwell (ou das áreas iguais) equivale a uma restauração da convexidade dessa energia livre de Helmholtz (ver figura 12.5). Como indicado na figura, devemos traçar uma dupla tangente à curva de  $f$  contra  $v$ , definindo os volumes específicos  $v_L$  e  $v_G$  das fases líquida e gasosa em coexistência. O segmento de reta entre esses dois pontos restaura a convexidade da energia livre e corresponde ao patamar obtido por meio da construção de áreas iguais no diagrama de  $p$  contra  $v$  ilustrado na figura 12.4.

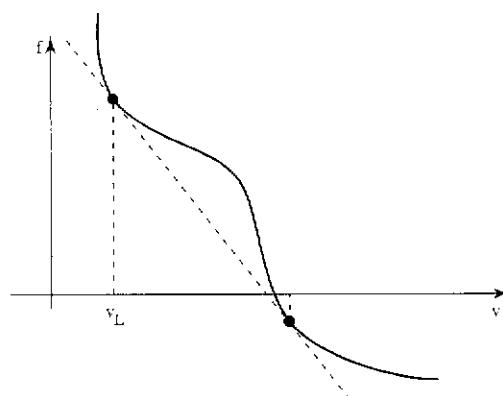


Figura 12.5 Energia livre de Helmholtz por mol em função do volume específico para uma dada temperatura (abaixo da temperatura crítica). A construção da dupla tangente, que é equivalente à construção de áreas iguais da figura 12.4, restaura a convexidade da energia livre.

A energia livre de Gibbs por mol do modelo de van der Waals é dada pela transformada de Legendre

$$g(T, p) = \min_v \{f(T, v) + pv\}. \quad (18)$$

Na realidade, deveríamos tomar a transformada de Legendre da função  $f(T, v)$  devidamente corrigida pela construção da dupla tangente de Maxwell. Nessas circunstâncias, o gráfico da função côncava  $g(T, p)$  contra a pressão  $p$ , para temperaturas inferiores a  $T_c$ , teria uma “dobra” não-diferenciável em  $p = p_c$ , com derivadas distintas à direita e à esquerda, correspondendo aos volumes específicos das fases em coexistência. No entanto, para fazer posteriormente a minimização, é mais interessante definir

$$g(T, p; v) = f(T, v) + pv, \quad (19)$$

com a função  $f(T, v)$  dada pela equação (17), e escrever uma expansão em torno do volume crítico  $v_c = 3b$ . Com a notação  $\psi = v - v_c$ , temos

$$g(T, p; v) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n(T, p) \psi^n, \quad (20)$$

onde

$$g_0 = -RT \ln(2b) - \frac{a}{3b} + f_o(T) + 3bp, \quad (21)$$

$$g_1 = -\frac{RT}{2b} + \frac{a}{9b^2} + p = -\frac{4a}{27b^2}t + \frac{a}{27b^2}\Delta p, \quad (22)$$

$$g_2 = \frac{1}{b^2} \left( \frac{RT}{8} - \frac{a}{27b} \right) = \frac{a}{27b^3}t, \quad (23)$$

$$g_3 = -\frac{1}{3b^3} \left( \frac{RT}{8} - \frac{a}{27b} \right) = -\frac{a}{81b^4}t, \quad (24)$$

$$g_4 = \frac{1}{b^4} \left( \frac{RT}{4 \cdot 2^4} - \frac{a}{3^5 b} \right) = \frac{a}{1944b^5} + \frac{a}{216b^5}t, \quad (25)$$

e assim por diante, onde

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad \text{e} \quad \Delta p = \frac{p - p_c}{p_c}. \quad (26)$$

No ponto crítico ( $t = 0; \Delta p = 0$ ) os coeficientes  $g_1, g_2$  e  $g_3$  se anulam e o coeficiente  $g_4$  é positivo. Como  $g_4$  é positivo, a existência de um mínimo em relação a  $\psi$  fica assegurada se truncarmos essa expansão a partir desse ponto. Portanto, para analisar a região crítica, poderíamos simplesmente ter escrito

$$g(T, p; \psi) = g_o + g_1 \psi + g_2 \psi^2 + g_3 \psi^3 + g_4 \psi^4. \quad (27)$$

Como os coeficientes  $g_1, g_2$  e  $g_3$  se anulam na criticalidade — e como há uma certa arbitrariedade na escolha do parâmetro  $\psi$  de expansão —, podemos ainda fazer uma translação em  $\psi$  a fim de tentar eliminar, por exemplo, o termo cúbico. Escrevendo

$$\psi' = \psi - c, \quad (28)$$

onde

$$c = -\frac{g_3}{4g_4}, \quad (29)$$

temos

$$g(T, p; \psi) = A_0 + A_1 \psi' + A_2 (\psi')^2 + A_4 (\psi')^4, \quad (30)$$

onde

$$A_1 = g_1 - \frac{1}{2} \frac{g_2 g_3}{g_4} + \frac{1}{8} \frac{g_3^3}{g_4^2}, \quad (31)$$

$$A_2 = g_2 - \frac{3}{8} \frac{g_3^2}{g_4}, \quad (32)$$

e

$$A_4 = g_4. \quad (33)$$

Na criticalidade ( $t = 0; \Delta p = 0$ ), é claro que  $A_1 = A_2 = 0$ , com  $A_4 > 0$ , e que  $\psi \rightarrow \psi' \rightarrow 0$ , corroborando a idéia de que há uma ampla liberdade de escolha da grandeza  $\psi$  que diferencia entre as fases em coexistência (contanto que escolhas diferentes se anulem no ponto crítico!). Para verificar que é exatamente isso que acontece, basta notar que

$$A_1 = -\frac{4a}{27b^2}t + \frac{a}{27b^2}\Delta p + O(t^2), \quad (34)$$

$$A_2 = \frac{a}{27b^3}t + O(t^2) \quad (35)$$

e

$$A_4 = \frac{a}{1944b^5} + O(t). \quad (36)$$

Agora não é difícil analisar os mínimos da equação (30) nas vizinhanças do ponto crítico (isso vai ser feito um pouco mais adiante). Como será visto nas próximas seções deste capítulo, as expansões (27) ou (30) mostram que o modelo de van der Waals está perfeitamente de acordo com um esquema geral proposto por Landau para examinar o comportamento crítico. Num fluido simples, os pontos críticos só podem ocorrer como pontos isolados no diagrama de fases  $T - p$  (pois precisamos anular simultaneamente dois coeficientes, que por sua vez dependem das duas variáveis independentes  $T$  e  $p$ ). Caso dispuséssemos de um fluido com dois componentes, teríamos três graus termodinâmicos de liberdade e poderíamos ter uma linha de pontos críticos num diagrama  $T - p - \mu_1$  ou  $T - p - \mu_2$ , por exemplo.

## 12.2 FERROMAGNETO UNIAXIAL SIMPLES. EQUAÇÃO DE CURIE-WEISS

Um ferromagneto uniaxial simples é muito mais simétrico do que um fluido, tornando-se um sistema de análise bem mais fácil. O diagrama de fases no plano do campo externo aplicado ( $H$ ) contra a temperatura (que é o análogo ao diagrama  $p - T$  dos fluidos) está esquematizado na figura 12.6.

Ao longo da curva de coexistência ( $H = 0, T < T_c$ ), as fases ordenadas ferro-1 (“spins para cima”) e ferro-2 (“spins para baixo”) têm a mesma energia livre magnética por átomo,  $g(T, H=0)$ , e magnetizações (espontâneas) iguais em módulo,

mas com sinais contrários (na direção do campo externo). Podemos, então, desenhar o gráfico da figura 12.7, onde  $\psi$  é a magnetização espontânea e  $T_c$  é a temperatura de Curie. A magnetização espontânea, que se anula acima de  $T_c$ , desempenha aqui um papel semelhante à diferença  $v_G - v_L$  (ou  $\rho_L - \rho_G$ ) no caso dos fluidos simples, embora seja muito mais simétrica. Grandezas desse tipo são denominadas *parâmetros de ordem*. No caso do ferromagneto uniaxial, o parâmetro de ordem  $\psi$  está associado a uma quebra de simetria do sistema: para  $H=0$ , acima de  $T_c$ , há uma fase simétrica, com  $\psi = 0$ ; abaixo de  $T_c$  essa simetria se quebra (pois  $\psi \neq 0$ ).

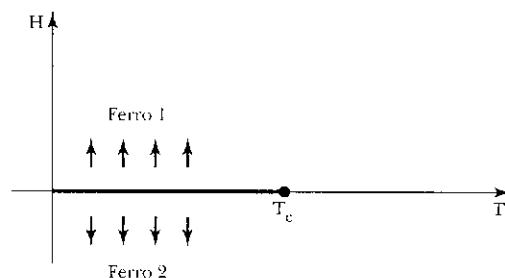


Figura 12.6 Diagrama de fases em termos do campo aplicado contra a temperatura para um sistema ferromagnético uniaxial simples. A linha de coexistência é dada por  $H=0$  com  $T < T_c$ .

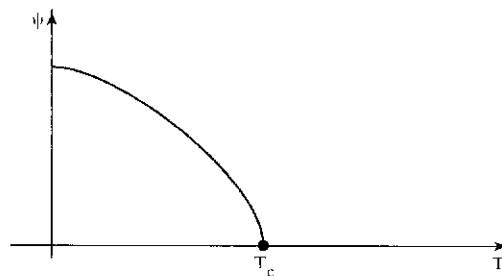


Figura 12.7 Parâmetro de ordem (magnetização espontânea) em função da temperatura para um ferromagneto uniaxial simples.

Landau introduziu a noção de *parâmetro de ordem* e deu vários exemplos: a magnetização espontânea de um ferromagneto; a diferença  $v_G - v_L$  ao longo da curva de coexistência de um fluido; a diferença entre as densidades do cobre e do zinco num sítio da rede cristalina da liga binária de cobre e zinco; a polarização espontânea de um material ferroelétrico; a magnetização espontânea de sub-rede ou magnetização alternada de um sistema antiferromagnético etc., etc.

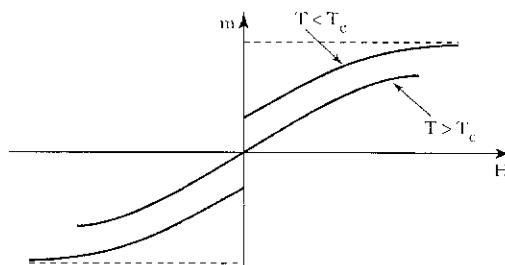


Figura 12.8 Isotermas do ferromagneto uniaxial simples (magnetização contra o campo).

Vamos explorar um pouco mais as propriedades do ferromagneto uniaxial. O diagrama  $m - H$ , onde  $m$  é a magnetização (corrigida eventualmente para eliminar os efeitos de desmagnetização, associados à forma do cristal), é dado pelo esquema esboçado na figura 12.8. A situação agora é bem mais simétrica do que no caso dos fluidos. Vamos, então, tirar partido dessa simetria — e da linguagem mais intuitiva do ferromagnetismo — para definir os expoentes críticos mais conhecidos:

- (i) o parâmetro de ordem da transição comporta-se como

$$\psi = m(T, H \rightarrow 0+) \sim B(-t)^\beta, \quad (37)$$

com  $T < T_c$  e  $t = (T - T_c)/T_c$ . O prefator  $B$  não é universal, mas o expoente  $\beta$  está sempre próximo de  $1/3$ , como no caso dos fluidos. Na realidade, também poderíamos ter definido  $\psi$  por meio de  $m(T, H \rightarrow 0-)$  ou da diferença  $m(T, H \rightarrow 0+) - m(T, H \rightarrow 0-)$ . Vamos sempre usar o sinal  $\sim$  para indicar um comportamento assintótico nas vizinhanças do ponto crítico, ao longo de um determinado percurso no diagrama de fases;

- (ii) a suscetibilidade magnética,

$$\chi(T, H) = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_T, \quad (38)$$

que corresponde à resposta do parâmetro de ordem em relação ao campo termodinamicamente conjugado, comporta-se como

$$\chi(T, H=0) \sim \begin{cases} C_+ t^{-\gamma}; & (T > T_c), \\ C_- (-t)^{-\gamma}; & (T < T_c), \end{cases} \quad (39)$$

dando origem a um expoente crítico  $\gamma$  entre 1,2 e 1,4, como no caso dos fluidos. De maneira mais precisa, deveríamos ter distinguido entre um expoente  $\gamma$  acima de  $T_c$  e outro expoente  $\gamma'$  abaixo de  $T_c$ ; na prática, essa distinção é pouco relevante;

- (iii) o calor específico a campo nulo (ou seja, ao longo de um *locus* paralelo à curva de coexistência no diagrama dos campos termodinâmicos) comporta-se como

$$\epsilon_{H=0} \sim \begin{cases} A_+ t^{-\alpha}; & (T > T_c), \\ A_- (-t)^{-\alpha}; & (T < T_c), \end{cases} \quad (40)$$

com um expoente crítico  $\alpha$  positivo, mas próximo de zero (compatível, portanto, com uma divergência muito fraca, de caráter logarítmico);

- (iv) a partir da isotermia crítica,

$$m(T = T_c, H) \sim H^{1/\delta}, \quad (41)$$

define-se o expoente  $\delta \approx 3$ .

#### (A) A TEORIA FENOMENOLÓGICA DE CURIE-WEISS

Como já foi visto em capítulos anteriores, o paramagnetismo foi explicado classicamente por Langevin por meio de um modelo de momentos magnéticos localizados e não-interagentes. Na versão quântica de Brillouin, para spin-1/2, considerando os momentos magnéticos localizados numa rede cristalina, podemos descrever o sistema paramagnético pelo hamiltoniano de spin

$$\mathcal{H} = -H \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (42)$$

onde  $\sigma_i = \pm 1$  para todos os sítios da rede e  $H$  é o campo magnético aplicado (em unidades apropriadas). A magnetização (adimensional) por spin é dada pela equação de estado

$$m = \tanh\left(\frac{H}{k_B T}\right), \quad (43)$$

que representa um papel análogo ao da lei de Boyle para os fluidos. É claro que  $m = 0$  para  $H = 0$ , sem nenhuma possibilidade de ferromagnetismo. Utilizando a notação usual da mecânica estatística,  $\beta = 1/(k_B T)$ , podemos escrever a suscetibilidade magnética,

$$\chi(T, H) = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = \frac{\beta}{\cosh^2(\beta H)}. \quad (44)$$

Portanto,

$$\chi(T, H=0) \equiv \chi_o(T) = \frac{1}{k_B T}, \quad (45)$$

que é uma expressão da famosa lei de Curie, estabelecida experimentalmente no final do século passado.

Para explicar a ocorrência de uma magnetização espontânea, vamos lançar mão do conceito de *campo efetivo* (também conhecido como *campo molecular* ou *campo médio*), introduzido por Pierre Weiss. No estilo do tratamento fenomenológico de van der Waals, vamos substituir o campo externo aplicado  $H$  por um campo efetivo dado por

$$H_{ef} = H + \lambda m, \quad (46)$$

onde  $m$  é a magnetização por spin e  $\lambda$  é um parâmetro que exprime a influência (em média) do campo produzido pelos spins da vizinhança sobre um determinado sítio da rede. Temos, então, a equação de estado

$$m = \tanh(\beta H + \beta \lambda m), \quad (47)$$

que é conhecida como *equação de Curie-Weiss*. Para  $H=0$ , é fácil pesquisar as soluções gráficas dessa equação. Considerando a figura 12.9, percebemos que  $m=0$  é uma solução sempre. No entanto, para  $\beta \lambda > 1$ , ou seja, para

$$T < T_c = \frac{\lambda}{k_B}, \quad (48)$$

há duas soluções adicionais,  $\pm m \neq 0$ , iguais em módulo e simétricas.

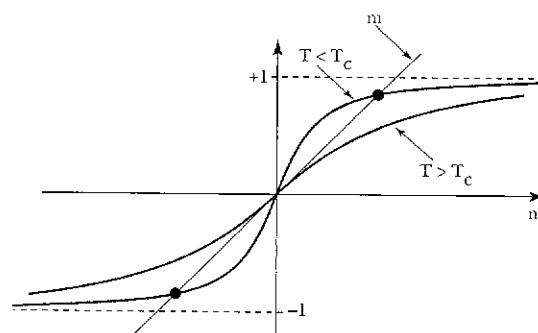


Figura 12.9 Soluções da equação de Curie-Weiss para campo nulo.

Perto da criticalidade ( $T \approx T_c$ ,  $H \approx 0$ ), o valor de  $m$  é pequeno, justificando uma expansão da equação (47),

$$\beta(H + \lambda m) = \tanh^{-1} m = m + \frac{1}{3}m^3 + \frac{1}{5}m^5 + \dots \quad (49)$$

Estamos agora em condições de deduzir as formas assintóticas nas vizinhanças do ponto crítico:

- (i) para calcular a magnetização espontânea (isto é, com  $H=0$ ), vamos escrever

$$\beta \lambda m = m + \frac{1}{3}m^3 + \dots \quad (50)$$

Portanto,  $m^2 \approx -3t$ , de onde vem que

$$m(T, H=0) \sim \pm \sqrt{3}(-t)^{1/2}. \quad (51)$$

O expoente  $\beta$  para o parâmetro de ordem é  $1/2$ , de acordo com a teoria de van der Waals, mas em franco desacordo com os dados experimentais;

- (ii) para calcular a suscetibilidade magnética, vamos tomar a derivada em relação ao campo nos dois lados da equação (49),

$$\beta \left( \frac{\partial H}{\partial m} + \lambda \right) = 1 + m^2 + m^4 + \dots \quad (52)$$

Para  $H=0$  e  $T > T_c$ , temos

$$\beta \left( \frac{1}{\chi_o} + \lambda \right) = 1 . \quad (53)$$

Portanto,

$$\chi_o = \chi(T, H=0) \sim \frac{1}{k_B T_c} t^{-1} . \quad (54)$$

Para  $H=0$  e  $T < T_c$ , temos

$$\beta \left( \frac{1}{\chi_o} + \lambda \right) = 1 - 3t + O(t^2) . \quad (55)$$

Portanto,

$$\chi_o \sim \frac{1}{2k_B T_c} (-t)^{-1} . \quad (56)$$

Então,  $\gamma = 1$  e  $C_+ / C_- = 2$ , de acordo com a teoria de van der Waals;

(iii) para obter a isoterma crítica, com  $T = T_c$ , ou seja,  $\beta\lambda = 1$ , podemos escrever

$$\beta_c H + m = m + \frac{1}{3} m^3 + \dots \quad (57)$$

Portanto, temos a forma assintótica

$$H \sim \frac{k_B T_c}{3} m^3 , \quad (58)$$

de onde vem  $\delta = 3$ , que também está de acordo com van der Waals. Mais adiante vamos mostrar que o calor específico a campo nulo é finito, mas exibe uma descontinuidade em  $T_c$ . Portanto, pode ser caracterizado por um expoente  $\alpha = 0$ .

Como no caso do modelo de van der Waals, podemos agora obter uma expansão para a energia livre em termos do parâmetro de ordem. Devido à simetria do sistema ferromagnético essa expansão vai ser muito mais simples. A partir da magnetização, definida por

$$m = m(T, H) = - \left( \frac{\partial g}{\partial H} \right)_T , \quad (59)$$

podemos construir uma energia livre de Helmholtz magnética,

$$f(T, m) = g(T, H) + mH , \quad (60)$$

onde

$$H = \left( \frac{\partial f}{\partial m} \right)_T . \quad (61)$$

Então, escrevendo a equação de Curie-Weiss (47) na forma

$$H = \frac{1}{\beta} \tanh^{-1} m - \lambda m , \quad (62)$$

temos

$$f(T, m) = \frac{1}{\beta} \int (\tanh^{-1} m) dm - \frac{\lambda}{2} m^2 + f_o(T) , \quad (63)$$

onde  $f_o(T)$  deve ser uma função bem-comportada da temperatura. Fazendo uma expansão de  $\tanh^{-1} m$  e integrando termo a termo, obtemos

$$f(T, m) = f_o(T) + \frac{1}{2\beta} (1 - \beta \lambda) m^2 + \frac{1}{\beta} \left( \frac{1}{12} m^4 + \frac{1}{30} m^6 + \dots \right) . \quad (64)$$

Ao contrário do que ocorre no caso dos fluidos, nessa expansão apenas aparecem as potências pares do parâmetro de ordem, simplificando significativamente o problema (certamente ocorrem aqui os mesmos problemas de quebra de convexidade apontados anteriormente na equação de van der Waals). Como a energia livre de Gibbs por partícula deve ser dada por

$$g(T, H) = \min_m \{g(T, H; m)\} = \min_m \{f(T, m) - mH\} , \quad (65)$$

obtemos a expansão (de Landau) para o ferromagnetismo,

$$g(T, H; m) = f_o(T) - Hm + \frac{1}{2\beta} (1 - \beta \lambda) m^2 + \frac{1}{12\beta} m^4 + \frac{1}{30\beta} m^6 + \dots . \quad (66)$$

Na criticalidade, devem-se anular os coeficientes do termo linear ( $H = 0$ ) e do termo quadrático ( $\beta\lambda = 1$ ), permanecendo positivo o coeficiente do termo quârtico. Para  $H = 0$  e  $T > T_c$ , o mínimo de  $g(T, H; m)$  se verifica para  $m = 0$ . Para  $H = 0$  e  $T < T_c$ , a solução  $m = 0$  é um máximo; nesse caso, há dois mínimos simétricos para  $\pm m \neq 0$ . Não é difícil utilizar essa expansão para mostrar que o calor específico a campo nulo permanece finito, mas exibe uma descontinuidade,  $\Delta c = (3k_B)/2$ , na temperatura crítica.

### 12.3 A FENOMENOLOGIA DE LANDAU

A teoria de Landau para as transições de fases contínuas, proposta na década de 30, baseia-se na introdução do conceito de parâmetro de ordem e no estabelecimento de uma expansão da energia livre em termos dos invariantes dessa grandeza. Exige-se, portanto, que a energia livre seja uma função analítica nas vizinhanças da criticalidade.

Muitas vezes é possível definir o parâmetro de ordem associado a uma determinada transição de diferentes maneiras. Nem sempre o parâmetro de ordem é um escalar (para sistemas mais complexos, pode ser um vetor ou até mesmo um tensor). Em geral, temos  $\psi = 0$  na fase mais simétrica (desordenada ou que ocorre a altas temperaturas) e  $\psi \neq 0$  na fase menos simétrica (ou ordenada). Vários exemplos podem ser considerados: (i) a transição líquido-gás, em que  $\psi$  pode ser tomado como  $v_G - v_L$  ou  $\rho_L - \rho_G$  ( $v$  é um volume específico e  $\rho$  é uma densidade); (ii) a transição para-ferromagnética, em que o parâmetro de ordem  $\psi$  pode ser o vetor magnetização quando o campo externo tende a zero (tornando-se um escalar para um sistema uniaxial); (iii) a transição para-antiferromagnética, em que  $\psi$  pode ser associado à magnetização de sub-rede; (iv) a transição ordem-desordem nas ligas binárias do tipo  $Cu-Zn$ , em que o parâmetro de ordem pode ser escolhido como a diferença entre as densidades de  $Cu$  e de  $Zn$  nos sítios de uma das sub-redes; (v) a transição estrutural em substâncias como o titanato de bário,  $BaTiO_3$ , em que  $\psi$  está associado ao deslocamento de uma sub-rede de íons em relação à outra sub-rede, e (vi) a transição superfluida no hélio líquido, em que  $\psi$  está associado a uma função de onda complexa.

Em todos esses casos, a energia livre deve ser expandida em termos dos invariantes do parâmetro de ordem, refletindo a simetria subjacente do sistema físico.

No caso de um fluido simples, em que o parâmetro de ordem é um escalar, temos a expansão

$$\begin{aligned} g(T, p; \psi) = & g_o(T, p) + g_1(T, p)\psi + g_2(T, p)\psi^2 + \\ & + g_3(T, p)\psi^3 + g_4(T, p)\psi^4 + \dots, \end{aligned} \tag{67}$$

onde os coeficientes  $g_n$  são funções dos campos termodinâmicos ( $T$  e  $p$ ). O modelo de van der Waals está perfeitamente enquadrado nessa fenomenologia. Para descrever um ponto crítico simples, basta que  $g_4$  seja positivo (para assegurar a existência de um mínimo em relação a  $\psi$ ). Podemos, então, ignorar os termos de ordem superior nessa expansão de Landau. Como há certa arbitrariedade na definição de  $\psi$ , sempre é possível fazer uma translação para eliminar, por exemplo, o termo cúbico da expansão. Assim, sem qualquer perda de generalidade, nas vizinhanças do ponto crítico de um fluido simples, podemos escrever a expansão

$$g(T, p; \psi) = A_0(T, p) + A_1(T, p)\psi + A_2(T, p)\psi^2 + \psi^4, \quad (68)$$

como já foi feito para o modelo de van der Waals. Para que o ponto crítico esteja associado a um mínimo estável de  $g(T, p; \psi)$  os coeficientes  $A_1$  e  $A_2$  devem-se anular na criticalidade. No entanto, devemos lembrar que, em geral, nem mesmo a existência de uma expansão dessa natureza está garantida (a solução exata do modelo de Ising bidimensional constitui o contra-exemplo mais famoso). As derivadas de  $g(T, p; \psi)$  são dadas por

$$\frac{\partial g}{\partial \psi} = A_1 + 2A_2\psi + 4\psi^3 = 0 \quad (69)$$

e

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \psi^2} = 2A_2 + 12\psi^2. \quad (70)$$

Para  $A_1 = 0$ , temos  $\psi = 0$  ou  $\psi^2 = -A_2/2$ . A solução  $\psi = 0$  é estável para  $A_2 > 0$ . Com  $\psi \neq 0$ , temos  $\partial^2 g / \partial \psi^2 = -4A_2$ , ou seja, a solução  $\psi \neq 0$  é estável para  $A_2 < 0$ .

No caso de um ferromagneto uniaxial, a expansão de Landau é muito mais simples. De fato, devido à simetria do sistema, devemos ter

$$f(T, m) = f_o(T) + A(T)m^2 + B(T)m^4 + \dots. \quad (71)$$

Portanto,

$$g(T, H; m) = f_o(T) - Hm + A(T)m^2 + B(T)m^4 + \dots. \quad (72)$$

No ponto crítico, devemos ter  $H = 0$  e  $A(T) = 0$ . Nas vizinhanças da criticalidade, temos, então,

$$A(T) = a(T - T_c), \quad (73)$$

com  $a > 0$ ,  $B(T) = b > 0$  e  $f_o(T) \approx f_o(T_c)$ . Portanto, podemos escrever

$$g(T, H; m) = f_o(T_c) - Hm + a(T - T_c)m^2 + bm^4. \quad (74)$$

Para  $H=0$ , com as constantes  $a$  e  $b$  positivas, temos os gráficos esboçados na figura 12.10, onde  $g_s = g - f_o$  representa a “parte singular” do potencial termodinâmico. Agora é fácil calcular as diversas grandezas termodinâmicas a fim de mostrar que  $\beta = 1/2$ ,  $\gamma = 1$ ,  $C_+ / C_- = 2$  e  $\delta = 3$ , independentemente das características do sistema particular que esteja sendo considerado. Também é fácil verificar que o calor específico a campo nulo apresenta a descontinuidade  $\Delta c = a^2 T_c / 2b$  na temperatura crítica. Em campo nulo, acima de  $T_c$ , o mínimo de  $g_s$  é quadrático em função de  $m$  (na criticalidade, o mínimo se transforma em uma função quârtica).

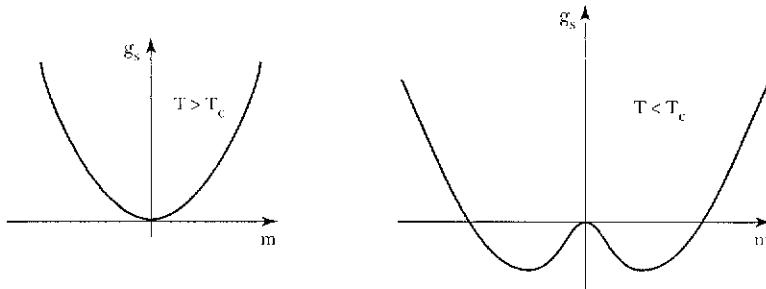


Figura 12.10 Parte singular do potencial termodinâmico de Landau em função da magnetização para um ferromagneto uniaxial simples. Abaixo da temperatura crítica, o mínimo paramagnético se torna um máximo (e aparecem dois mínimos simétricos).

Em um caso geral, a expansão de Landau poderia ainda assinalar resultados bem mais complicados. Por exemplo, no caso de um fluido, poderíamos ter eliminado mediante uma translação o termo linear e verificado que o termo cúbico não se anula. Nessas circunstâncias, poderá ocorrer apenas uma transição de primeira ordem (com uma coexistência de fases distintas). Quando há mais variáveis em jogo, e  $A_4$  também pode-se anular, temos de levar a expansão adiante a fim de investigar a ocorrência de fenômenos multicríticos.

É interessante observar que a energia livre de Landau obedece uma forma simples de escala. De fato, na linguagem dos ferromagnetos uniaxiais, a parte singular do potencial termodinâmico pode ser escrita como

$$g_s(t, H) = -mH + aT_c t m^2 + b m^4 , \quad (75)$$

onde  $t = (T - T_c)/T_c$  e o valor de  $m$  é obtido por meio da equação

$$-H + 2aT_c t m + 4b m^3 = 0 . \quad (76)$$

Utilizando estas duas equações, não é difícil verificar que

$$g_s(t, H) = \lambda g_s(\lambda^x t, \lambda^y H) , \quad (77)$$

com  $x = -1/2$  e  $y = -3/4$ , para qualquer valor de  $\lambda$ . Então, escolhendo  $\lambda^x t = 1$ , temos

$$g_s(t, H) = t^2 g_s\left(1, \frac{H}{t^{3/2}}\right) = t^2 F\left(\frac{H}{t^{3/2}}\right) . \quad (78)$$

Mais adiante, vamos ver que as hipóteses fenomenológicas de escala são muito mais brandas que a teoria de Landau, exigindo apenas que

$$g_s(t, H) = t^{2-\alpha} F\left(\frac{H}{t^\beta \delta}\right) , \quad (79)$$

com os expoentes  $\alpha$  e  $\Delta = \delta\beta$  a serem determinados pelos dados experimentais.

## EXERCÍCIOS

1. Mostre que a equação de van der Waals também pode ser escrita na forma

$$\pi = \frac{4(1+t)}{1 + \frac{3}{2}\omega} - \frac{3}{(1+\omega)^2} - 1 ,$$

onde  $\pi = (p - p_c)/p_c$ ,  $\omega = (v - v_c)/v_c$  e  $t = (T - T_c)/T_c$ . Utilize esse resultado para mostrar que

$$\pi = 4t - 6t\omega - \frac{3}{2}\omega^3 + O(\omega^4, t\omega^2)$$

nas proximidades do ponto crítico. A partir das isotermas de van der Waals, corrigidas pela construção de Maxwell, obtenha uma forma assintótica para a curva de coexistência nas vizinhanças do ponto crítico. Em outras palavras, utilize as equações

$$\pi = 4t - 6t\omega_1 - \frac{3}{2}\omega_1^3,$$

$$\pi = 4t - 6t\omega_2 - \frac{3}{2}\omega_2^3$$

e

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} \left( 4t - 6t\omega - \frac{3}{2}\omega^3 \right) d\omega = \pi(\omega_2 - \omega_1),$$

que representam a “construção de áreas iguais”, a fim de obter formas assintóticas para  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  e  $\pi$  em função de  $t$  quando  $t \rightarrow 0^-$ . Observe que o truncamento utilizado é correto para  $\omega_1, \omega_2 \sim t^{1/2}$ .

2. Utilize os resultados do problema anterior para mostrar que a linha de coexistência de fases e o *locus* de  $v = v_c$  no modelo de van der Waals encontram-se no ponto crítico com a mesma tangente.
3. Obtenha as seguintes formas assintóticas para a compressibilidade isotérmica do gás de van der Waals:

$$\kappa_T(T, v = v_c) \sim C t^{-\gamma} (t \rightarrow 0+),$$

$$\kappa_T(T = T_c, p) \sim \bar{C} \pi^{-\gamma_p} (p \rightarrow p_c+),$$

onde

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T.$$

Quais os valores dos expoentes críticos e dos prefatores que aparecem nessas expressões?

4. Considere o gás de Berthelot, dado pela equação de estado

$$\left( p + \frac{a}{T v^2} \right) (v - b) = RT .$$

- (a) Calcule os parâmetros críticos,  $v_c$ ,  $T_c$  e  $p_c$ ;
- (b) Obtenha uma expressão para a energia livre de Helmholtz  $f(T, v)$  a menos de uma função arbitrária da temperatura;
- (c) A energia livre de Gibbs por mol pode ser escrita na forma

$$g(T, p) = \min_v \{g(T, p; v)\} = \min_v \{pv + f(T, v)\} .$$

Obtenha uma expansão para  $g(T, p; v)$  em termos de  $\psi = v - v_c$ . Verifique as condições críticas e faça uma translação em  $\psi$  para eliminar o termo cúbico dessa expansão;

- (d) Qual a expressão assintótica da linha de coexistência na imediata vizinhança do ponto crítico? e,
- (e) Utilize os resultados anteriores para obter os expoentes críticos  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\alpha$ .

5. Considere a equação de Curie-Weiss do ferromagnetismo,

$$m = \tanh(\beta H + \beta \lambda m) .$$

Obtenha a forma assintótica da suscetibilidade isotérmica,  $\chi(T, H)$ , para  $T = T_c$  quando  $H \rightarrow 0$ . Obtenha formas assintóticas para a magnetização espontânea quando  $T \ll T_c$  (isto é, para  $T \rightarrow 0$ ) e quando  $T \approx T_c$  (isto é,  $t \rightarrow 0^-$ ).

## O MODELO DE ISING

As experiências nas vizinhanças da criticalidade indicam que os expoentes críticos assumem valores universais, razoavelmente bem definidos, mas que certamente não coincidem com as previsões das “teorias clássicas”, englobadas pela fenomenologia de Landau. Atualmente se reconhece que os expoentes críticos são determinados por pouquíssimos fatores:

- (i) a dimensionalidade dos sistemas físicos; é possível obter experimentalmente sistemas praticamente bidimensionais, que se caracterizam por um conjunto bem definido de expoentes;
- (ii) a dimensionalidade do parâmetro de ordem; para fluidos simples ou ferromagnetos uniaxiais, o parâmetro de ordem é um escalar; para um ferromagneto isotrópico, o parâmetro de ordem é um vetor tridimensional;
- (iii) o alcance das interações microscópicas; nos sistemas de interesse físico as interações microscópicas são, em geral, de curto alcance; mais adiante vamos ver que modelos estatísticos com interações de longo alcance produzem expoentes críticos com valores clássicos.

Para construir uma teoria microscópica da transição ferromagnética, torna-se, então, interessante considerar um modelo muito simples (mas não trivial), incorporando interações de curto alcance numa rede  $d$ -dimensional. O modelo de Ising, definido pelo hamiltoniano de spin

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(ij)} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i , \quad (1)$$

onde  $\sigma_i$  é uma variável aleatória que pode assumir os valores  $\pm 1$  nos sítios  $i=1,2,\dots,N$  de uma rede cristalina em  $d$  dimensões, desempenha exatamente esse papel de modelo protótipo. O primeiro termo, onde a soma deve ser realizada sobre os pares de sítios vizinhos mais próximos, representa as energias de interação que devem ser capazes de produzir um estado ferromagneticamente ordenado (quando  $J > 0$ ). Como vimos anteriormente, o segundo termo, envolvendo as interações entre um campo externo aplicado  $H$  e o sistema de spins, tem um caráter puramente paramagnético. O modelo de Ising percorreu uma longa história depois de ter sido resolvido exatamente em uma dimensão por Ernst Ising em 1925 [ver, por exemplo, o artigo de S. G. Brush, em *Rev. Mod. Phys.* **39**, 883 (1967)].

As variáveis de spin podem ser pensadas de diversas maneiras: (i) como componentes do spin dos átomos (na direção do campo externo), que podem “apontar para cima ou para baixo”; (ii) como uma indicação de que o sítio  $i$  pode estar ocupado por um átomo do tipo  $A$ , ou por um átomo do tipo  $B$ , como numa liga binária do tipo  $AB$  (vizinhos iguais contribuiriam com uma energia  $-J$ ; vizinhos distintos, com uma energia  $+J$ ), e (iii) como um número de ocupação, que assinala a presença ou a ausência de uma molécula numa determinada célula de um “gás de rede”.

Essa multiplicidade de interpretações já indica o caráter universal do modelo, capaz de captar os aspectos essenciais do comportamento crítico. No decorrer deste capítulo vamos utilizar a linguagem mais simples da analogia magnética, considerando o modelo de Ising como uma espécie de corruptela do modelo de Heisenberg para um sistema magnético isolante altamente anisotrópico de spin  $1/2$  (a energia  $J$  pode ser interpretada como o termo quântico de troca, de natureza coulombiana).

Resolver o modelo de Ising significa escrever a função de partição canônica

$$Z_N = Z(T, H, N) = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp(-\beta \mathcal{H}) , \quad (2)$$

onde a soma é realizada sobre todas as configurações das variáveis de spin e o hamiltoniano é dado pela equação (1), e obter a energia livre magnética por sítio,

$$g = g(T, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ -\frac{1}{\beta N} \ln Z_N \right] . \quad (3)$$

Para uma rede unidimensional, pode-se obter  $g$  sem muita dificuldade (logo a seguir vamos resolver esse problema utilizando a técnica da matriz de transferência, que também pode ser escrita para dimensões mais altas). No entanto, como demonstrado por Ising em 1925, a solução unidimensional é decepcionante, pois a energia livre é perfeitamente analítica (exceto no ponto trivial  $T = H = 0$ ), não produzindo nenhuma magnetização espontânea (e nenhum tipo de transição).

Várias técnicas aproximadas foram desenvolvidas para resolver o modelo de Ising em duas ou três dimensões. Muitas vezes são técnicas úteis, que fornecem bons resultados para os aspectos qualitativos dos diagramas de fases e que constituem as poucas ferramentas disponíveis para o estudo analítico de sistemas mais complexos. No entanto, a transição de fases é caracterizada por uma não-analiticidade da energia livre no limite termodinâmico, tornando discutíveis quaisquer truncamentos de uma expansão perturbativa. Todas as aproximações fechadas, do tipo campo médio (logo mais vamos discutir algumas), sempre conduzem a uma energia livre que pode ser colocada na forma da expansão de Landau e que, portanto, reproduz os resultados clássicos para os expoentes críticos.

Em 1944, num verdadeiro *tour de force* matemático, Lars Onsager produziu uma solução analítica para o modelo de Ising numa rede quadrada, com interações de primeiros vizinhos, na ausência de campo externo. Para  $T \rightarrow T_c$ , o calor específico diverge de acordo com uma forma assintótica logarítmica,

$$c_{H=0} \sim \ln|T - T_c|, \quad (4)$$

com uma temperatura crítica bem definida,  $k_B T_c / J = 2/\ln(1 + \sqrt{2})$ . Portanto, a energia livre não é analítica e não pode ser colocada na forma de uma expansão de Landau. A solução de Onsager, que tem sido reproduzida e confirmada por diferentes técnicas e nas mais diversas geometrias planares, representa um marco no desenvolvimento das modernas teorias críticas. Pela primeira vez foi possível mostrar que um modelo estatístico microscópico consegue produzir um comportamento não-analítico dentro do contexto da mecânica estatística em equilíbrio. As origens dessa não-analiticidade foram depois explicadas, em termos bem mais gerais, pela teoria de Yang e Lee sobre transições de fases (ver capítulo 7), incluindo o famoso teorema do círculo sobre os zeros da função da partição no limite termodinâmico. No início da década de 50, C. N. Yang verificou um resultado de Onsager para a magnetização espontânea da rede quadrada, obtendo o expoente  $\beta = 1/8$ . Atualmente, embora não haja soluções exatas na presença de um campo, pode-se afirmar com segurança que  $\gamma = 7/4$ . Todas as redes planares, com interações de curto alcance, apresentam o mesmo conjunto de expoentes críticos

( $\alpha = 0$ ,  $\beta = 1/8$ ,  $\gamma = 7/4$ ), distantes dos valores das experiências para sistemas tridimensionais, mas distantes também dos resultados clássicos.

A solução do modelo de Ising em três dimensões permanece um problema aberto, embora seja possível provar a existência de magnetização espontânea para temperaturas suficientemente baixas (por meio de um argumento proposto por Peierls, válido em duas ou mais dimensões). No entanto, desde a década de 60, há excelentes expansões em séries de altas temperaturas de diversas grandezas termodinâmicas, fornecendo com segurança um conjunto de expoentes críticos dentro da faixa experimental para os sistemas físicos em três dimensões ( $\beta \approx 5/16$ ,  $\gamma \approx 5/4$ ,  $\alpha \approx 1/8$ ). As técnicas mais sofisticadas de grupo de renormalização também corroboram esses resultados. Na tabela abaixo reunimos os valores dos expoentes críticos de maior significado termodinâmico.

	Landau	Ising ( $d = 2$ )	Ising ( $d = 3$ )	Experiências
$\beta$	$1/2$	$1/8$	$\approx 5/16$	$0,3 - 0,35$
$\gamma$	$1$	$7/4$	$\approx 5/4$	$1,2 - 1,4$
$\delta$	$3$	$15$	$\approx 5$	$4,2 - 4,8$
$\alpha$	$0$	$0(\log)$	$\approx 1/8$	$\approx 0$

### 13.1 SOLUÇÃO EXATA EM UMA DIMENSÃO

Em uma dimensão ( $d=1$ ) o hamiltoniano de Ising pode ser escrito na forma

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - H \sum_{i=1}^N \sigma_i . \quad (5)$$

A função canônica de partição é dada por

$$Z_N = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[ K \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{L}{2} \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right], \quad (6)$$

onde  $K = \beta J$ ,  $L = \beta H$  e o segundo termo foi escrito de maneira mais simétrica. Por conveniência, vamos adotar condições periódicas de contorno,  $\sigma_{N+1} = \sigma_1$ . Agora é interessante escrever a função de partição na forma

$$Z_N = \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \prod_{i=1}^N T(\sigma_i, \sigma_{i+1}), \quad (7)$$

onde

$$T(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \exp\left[ K\sigma_i\sigma_{i+1} + \frac{L}{2}(\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right]. \quad (8)$$

Essa última expressão pode também ser escrita como uma matriz  $2 \times 2$ , indexada pelos valores das variáveis de spin  $\sigma_i = \pm 1$  e  $\sigma_{i+1} = \pm 1$ . Vamos, então, definir a *matriz de transferência*,

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} T(+,+) & T(+,-) \\ T(-,+ & T(-,-) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \exp(K+L) & \exp(-K) \\ \exp(-K) & \exp(K-L) \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Utilizando esse formalismo matricial, é fácil perceber que a equação (7) para a função canônica de partição pode ser interpretada como o traço do produto de  $N$  matrizes (de transferência) idênticas,

$$Z_N = \text{Tr}(\mathbf{T})^N. \quad (10)$$

Além disso, por construção, a matriz de transferência (9) é simétrica e, portanto, diagonalizável por meio de uma transformação unitária,

$$\mathbf{U}\mathbf{T}\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{D} \quad \text{com} \quad \mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^\dagger, \quad (11)$$

onde  $\mathbf{D}$  é uma matriz diagonal. Portanto, a função canônica de partição pode ser escrita em termos dos autovalores da matriz de transferência,

$$Z_N = \text{Tr}(\mathbf{U}^{-1}\mathbf{D}\mathbf{U})^N = \text{Tr}(\mathbf{D})^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N, \quad (12)$$

onde

$$\lambda_{1,2} = e^K \cosh L \pm \left[ e^{2K} \cosh^2 L - 2\operatorname{senh}(2K) \right]^{1/2}, \quad (13)$$

são dados pelas raízes da equação secular,  $(T - \lambda I) = 0$ . É fácil perceber que esses dois autovalores são sempre positivos e que  $\lambda_1 > \lambda_2$  (exceto no ponto trivial  $T = H = 0$ ). A campo nulo, essas expressões ficam mais simples,

$$\lambda_1 = 2 \cosh K \geq \lambda_2 = 2 \operatorname{senh} K, \quad (14)$$

com a degenerescência ( $\lambda_1 = \lambda_2$ ) no limite  $K \rightarrow \infty$  (ou seja,  $T \rightarrow 0$ ).

Para obter a energia livre no limite termodinâmico, é conveniente escrever

$$Z_N = \lambda_1^N \left[ 1 + \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right] . \quad (15)$$

Como  $\lambda_2 < \lambda_1$ , temos o limite

$$g(T, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ -\frac{1}{\beta N} \ln Z_N \right] = -\frac{1}{\beta} \ln \lambda_1 , \quad (16)$$

ou seja,

$$\begin{aligned} g(T, H) = & -\frac{1}{\beta} \ln \left\{ e^{\beta J} \cosh(\beta H) + \left[ e^{2\beta J} \cosh^2(\beta H) - \right. \right. \\ & \left. \left. - 2 \operatorname{senh}(2\beta J) \right]^{1/2} \right\} , \end{aligned} \quad (17)$$

que é uma função analítica, de onde vêm todas as propriedades termodinâmicas do sistema.

A magnetização por spin é dada por

$$m(T, H) = -\left( \frac{\partial g}{\partial H} \right)_T = \frac{\operatorname{senh}(\beta H)}{\left[ \operatorname{senh}^2(\beta H) + \exp(-4\beta J) \right]^{1/2}} , \quad (18)$$

que se anula para  $H=0$ , mostrando que o modelo não explica o ferromagnetismo. A partir da entropia por spin,  $s = s(T, H) = -(\partial g / \partial T)_H$ , podemos calcular o calor específico a campo constante. A campo nulo, o calor específico é dado por

$$c_{H=0} = \frac{J^2}{k_B T^2} \left[ \operatorname{sech} \left( \frac{J}{k_B T} \right) \right]^2 , \quad (19)$$

que é uma função bem-comportada, exibindo apenas um máximo achatado quando desenhada em termos da temperatura.

Há um argumento atribuído a Landau para mostrar que não existe um estado ordenado (e, portanto, uma transição de fases) num sistema unidimen-

sional com interações de curto alcance. Vamos considerar a cadeia de Ising no estado fundamental, na ausência de campo, com todos os spins positivos. Para criar dois domínios diferentes, bastaria inverter o sinal de todos os spins a partir de um determinado ponto (ver figura 13.1). Isso custaria uma energia muito pequena,  $\Delta U = 2J > 0$ . No entanto, haveria um aumento de entropia muito grande,  $\Delta S = k_B \ln N$ , pois a parede entre os domínios teria a possibilidade de ser colocada em  $N$  posições distintas (no caso de uma cadeia com  $N+1$  sítios). A temperatura finita, a energia livre do modelo sofreria uma variação

$$\Delta G = 2J - k_B T \ln N ,$$

que poderia se tornar negativa para valores suficientemente grandes de  $N$  (com  $T \neq 0$ ). Como a energia livre diminui, há uma tendência de criação de domínios, que impediria a estabilidade de qualquer fase ordenada.

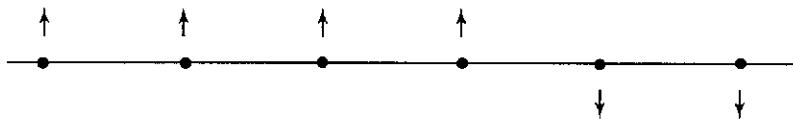


Figura 13.1 Cadeia de Ising com seis sítios e dois domínios diferentes (à esquerda e à direita da parede situada na ligação entre o quarto e o quinto sítios).

Utilizando ainda a técnica da matriz de transferência, podemos calcular as correlações spin-spin, ou seja, os valores esperados

$$\langle \sigma_k \sigma_l \rangle_N = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_k \sigma_l \exp(-\beta \mathcal{H}) . \quad (20)$$

Com um pouco de trabalho algébrico, para  $l > k$ , é possível mostrar que

$$\langle \sigma_k \sigma_l \rangle_N = \frac{\lambda_1^{N-(l-k)} \lambda_2^{(l-k)} + \lambda_1^{(l-k)} \lambda_2^{N-(l-k)}}{\lambda_1^N + \lambda_2^N} . \quad (21)$$

Portanto, no limite termodinâmico vem

$$\langle \sigma_k \sigma_l \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle \sigma_k \sigma_l \rangle_N = \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{(l-k)} . \quad (22)$$

Na realidade, podemos mostrar que esse resultado continua válido para  $l \leq k$ , substituindo a diferença  $(l - k)$  pelo seu módulo. A campo nulo, temos, então, a função de correlação de pares,

$$\langle \sigma_k \sigma_l \rangle_{H=0} = (\tanh K)^r , \quad (23)$$

onde  $r = |l - k|$  é a distância entre os sítios  $k$  e  $l$ . Essa expressão também pode ser colocada na forma

$$\langle \sigma_k \sigma_l \rangle_{H=0} = \exp\{r \ln(\tanh K)\} = \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) , \quad (24)$$

definindo o *comprimento de correlação*

$$\xi = \frac{1}{|\ln(\tanh K)|} , \quad (25)$$

que tem um comportamento divergente para  $K \rightarrow \infty$  (ou seja, no ponto crítico trivial  $T = 0$ ). Para  $T \neq 0$ , as correlações decaem exponencialmente com a distância, governadas pelo comprimento característico  $\xi$ . No caso do modelo de Ising em duas dimensões, é possível mostrar que, fora da criticalidade, as correlações de pares decaem exponencialmente, para grandes distâncias, com um comprimento de correlação da forma  $\xi \sim |t|^{-\nu}$ , onde  $\nu = 1$ ; na criticalidade, as correlações decaem para grandes distâncias com uma lei de potência,

$$\langle \sigma_k \sigma_l \rangle_{cr} \sim \frac{1}{r^{d-2+\eta}} ,$$

onde  $\eta = 1/4$ , para  $d = 2$ . A teoria clássica (de Ornstein e Zernike) para os expoentes associados ao decaimento das correlações fornece  $\nu = 1/2$  e  $\eta = 0$ .

### 13.2 APROXIMAÇÃO DE CAMPO MÉDIO PARA O MODELO DE ISING

Para obter a aproximação de campo médio usual, também chamada de aproximação de Bragg-Williams, vamos supor que no formalismo canônico, além dos vínculos de temperatura e de campo externo, o sistema esteja submetido a um vínculo interno suplementar que fixa o valor da magnetização por spin. Então, para um modelo de spin  $1/2$ , temos

$$N_+ + N_- = N \quad (26)$$

e

$$N_+ - N_- = Nm , \quad (27)$$

onde  $N_+$  ( $N_-$ ) é o número de spins para cima (para baixo),  $N$  é o número total de spins e  $m$  é a magnetização (adimensional) por spin. Conhecendo  $N_+$  e  $N_-$ , podemos calcular a entropia total,

$$S = k_B \ln \frac{N!}{N_+! N_-!} = k_B \ln \frac{N!}{\left(\frac{N+Nm}{2}\right)! \left(\frac{N-Nm}{2}\right)!} . \quad (28)$$

Levando em conta a simetria translacional do problema, a energia interna numa rede hipercúbica  $d$ -dimensional será dada por

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = -JdN \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - HNm . \quad (29)$$

Portanto, a energia livre magnética por spin, com o vínculo interno representado pela magnetização fixa, é dada pela expressão

$$\begin{aligned} g\langle T, H; m \rangle &= \frac{1}{N} (U - TS) = -Jd \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \\ &- Hm - \frac{k_B T}{N} \ln \frac{N!}{\left(\frac{N+Nm}{2}\right)! \left(\frac{N-Nm}{2}\right)!} . \end{aligned} \quad (30)$$

Até esse ponto não há nenhuma aproximação. O problema reside na dificuldade para calcular as correlações de dois pontos em termos de  $T$ ,  $H$  e  $m$ .

A aproximação de Bragg-Williams consiste em desprezar as flutuações nas funções de correlação, fazendo a aproximação

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle \approx \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle = m^2 . \quad (31)$$

Escrevendo uma expansão de Stirling para os fatoriais e utilizando essa aproximação para as correlações, obtemos no limite termodinâmico a energia livre de Bragg-Williams por spin,

$$g_{BW}(T, H; m) = -Jdm^2 - Hm - \frac{1}{\beta} \ln 2 + \frac{1}{2\beta} [(1+m)\ln(1+m) + (1-m)\ln(1-m)] . \quad (32)$$

Para remover o vínculo interno a fim de obter a energia livre termodinâmica, basta minimizar  $g_{BW}$  em relação a  $m$ . Assim, temos

$$\frac{\partial g_{BW}}{\partial m} = -2Jdm - H + \frac{1}{2\beta} \ln \frac{1+m}{1-m} = 0 , \quad (33)$$

de onde vem a equação de Curie-Weiss,

$$m = \tanh(\beta 2Jdm + \beta H) , \quad (34)$$

onde o parâmetro fenomenológico  $\lambda$  é identificado como o produto  $2dJ$ . Nessa aproximação, a temperatura crítica é dada por  $k_B T_c = 2dJ$ , prevendo-se uma transição mesmo no caso unidimensional! Embora esse resultado esteja completamente errado, esperam-se melhores previsões à medida que a dimensionalidade do sistema aumente.

A energia livre de Bragg-Williams, dada pela equação (32), também pode ser escrita na forma

$$g_{BW}(T, H; m) = -Jdm^2 - Hm - \frac{1}{\beta} \ln 2 + \frac{1}{\beta} \int (\tanh^{-1} m) dm , \quad (35)$$

que permite uma identificação imediata com a função  $g(T, H; m)$ , obtida no capítulo anterior a partir da equação fenomenológica de Curie-Weiss. Podemos, então, recuperar todos os resultados clássicos para o comportamento crítico.

A aproximação de campo médio também pode ser obtida de forma elegante a partir de um princípio variacional baseado na desigualdade de Peierls-Bogoliubov [que se apóia em argumentos de convexidade, aparentemente conhecidos pelo próprio Gibbs; ver, por exemplo, H. Falk, *Am. J. Phys.* **38**, 858 (1970)]. Para qualquer sistema clássico (de fato, também para sistemas quânticos), podemos escrever a desigualdade

$$G(\mathcal{H}) \leq G_0(\mathcal{H}_0) + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 = \Phi , \quad (36)$$

onde  $G(\mathcal{H})$  e  $G_0(\mathcal{H}_0)$  são energias livres associadas a dois sistemas definidos pelos hamiltonianos  $\mathcal{H}$  e  $\mathcal{H}_0$ , respectivamente, e a média térmica deve ser tomada em relação a uma distribuição canônica associada ao hamiltoniano  $\mathcal{H}_0$ . Escolhendo um hamiltoniano (de tentativa) não-interagente,

$$\mathcal{H}_0 = -\eta \sum_{i=1}^N \sigma_i , \quad (37)$$

onde  $\eta$  é um parâmetro arbitrário, temos

$$Z_0 = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp(-\beta \mathcal{H}_0) = (2 \cosh \beta \eta)^N . \quad (38)$$

Portanto,

$$G_0 = -\frac{N}{\beta} \ln [2 \cosh \beta \eta] \quad (39)$$

e

$$\langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle = -JdN \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_0 - HN \langle \sigma_i \rangle_0 + \eta N \langle \sigma_i \rangle_0 , \quad (40)$$

com

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle_0 = \langle \sigma_i \rangle_0^2 = (\tanh \beta \eta)^2 \quad \text{e} \quad \langle \sigma_i \rangle_0 = \tanh \beta \eta . \quad (41)$$

Temos, então,

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \Phi &= \frac{1}{N} \Phi(T, H, N; \eta) = -\frac{1}{\beta} \ln 2 - \frac{1}{\beta} \ln (\cosh \beta \eta) - \\ &\quad - Jd(\tanh \beta \eta)^2 - H \tanh \beta \eta + \eta \tanh \beta \eta . \end{aligned} \quad (42)$$

Essa expressão é apenas um limite superior para a energia livre do sistema. A energia livre por spin na aproximação de campo médio é dada pelo mínimo de  $\Phi(T, H, N; \eta)$  em relação ao campo  $\eta$ ,

$$g_{CM} = \frac{1}{N} \min_{\eta} \Phi(T, H, N; \eta) , \quad (43)$$

que corresponde ao menor limite superior proporcionado pela desigualdade de Bogoliubov (com uma forma livre para o hamiltoniano de tentativa). Notando que  $\eta$  depende de  $m$  por meio da relação  $m = \tanh \beta\eta$ , recuperamos imediatamente todos os resultados da aproximação de Bragg-Williams.

### 13.3 MODELO DE CURIE-WEISS

Em vez de trabalhar com uma solução aproximada numa rede de Bravais, muitas vezes é interessante introduzir uma modificação simplificadora no próprio modelo físico a fim de transformá-lo num sistema exatamente solúvel. Com essa estratégia em mente, vamos deformar o termo de interação do modelo de Ising, introduzindo o hamiltoniano do *modelo de Curie-Weiss*,

$$\mathcal{H}_{CW} = -\frac{J}{2N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i , \quad (44)$$

em que cada spin interage com todos os seus vizinhos. As interações são de longo alcance, mas muito fracas, da ordem de  $1/N$ , a fim de garantir a existência do limite termodinâmico. A campo nulo, no estado fundamental, a energia por spin do modelo de Curie-Weiss é dada por  $U_{CW}/N = -J/2$  (que deve ser comparada com o resultado para um modelo de Ising ferromagnético numa rede hipercúbica  $d$ -dimensional,  $U/N = -Jd$ ).

A função canônica de partição do modelo de Curie-Weiss pode ser escrita na forma

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[ \frac{\beta J}{2N} \left( \sum_{i=1}^N \sigma_i \right)^2 + \beta H \sum_{i=1}^N \sigma_i \right] . \quad (45)$$

Podemos agora usar a identidade gaussiana,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2 + 2ax) dx = \sqrt{\pi} \exp(a^2) , \quad (46)$$

para calcular a soma sobre as variáveis de spin na equação (45),

$$\begin{aligned}
z &= \sum_{\{\sigma_i\}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp \left[ -x^2 + 2 \left( \frac{\beta J}{2N} \right)^{1/2} x \sum_{i=1}^N \sigma_i + \beta H \sum_{i=1}^N \sigma_i \right] = \\
&= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-x^2) \left\{ 2 \cosh \left[ 2 \left( \frac{\beta J}{2N} \right)^{1/2} x + \beta H \right] \right\}^N . \tag{47}
\end{aligned}$$

Introduzindo a mudança de variáveis

$$2 \left( \frac{\beta J}{2N} \right)^{1/2} x = \beta J m , \tag{48}$$

temos

$$Z = \left( \frac{N \beta J}{2 \pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dm \exp[-N \beta g(T, H; m)] , \tag{49}$$

onde

$$g(T, H; m) = \frac{1}{2} J m^2 - \frac{1}{\beta} \ln [2 \cosh(\beta J m + \beta H)] . \tag{50}$$

Para obter a energia livre no limite termodinâmico, é suficiente calcular a forma assintótica da integral (49), para  $N \rightarrow \infty$ , por meio de uma aplicação direta do método de Laplace. Assim, temos

$$g(T, H; m) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ -\frac{1}{\beta N} \ln Z \right\} = \min_m \{g(T, H; m)\} . \tag{51}$$

Então,

$$\frac{\partial g(T, H; m)}{\partial m} = J m - J \tanh(\beta J m + \beta H) = 0 , \tag{52}$$

de onde vem a equação de estado (de Curie-Weiss),

$$m = \tanh(\beta J m + \beta H) , \tag{53}$$

que é a marca registrada dos resultados de campo médio para o modelo de Ising. Não é difícil verificar que esse modelo com interações de longo alcance conduz aos mesmos resultados clássicos da aproximação de Bragg-Williams para o modelo de Ising numa rede de Bravais. No espírito da fenomenologia de Landau, a expansão do “funcional”  $g(T, H, m)$  em potências de  $m$  permite uma análise (rigorosa) da transição no modelo de Curie-Weiss. Embora os coeficientes das várias potências de  $m$  sejam diferentes dos seus correspondentes na expansão do “funcional” de Bragg-Williams, todos os parâmetros críticos são absolutamente idênticos [ver, por exemplo, C. E. I. Carneiro, V. B. Henriques e S. R. Salinas, *Physica* **A162**, 88 (1989)].

### 13.4 APROXIMAÇÃO DE BETHE-PEIERLS

Levando em conta flutuações de curto alcance, há uma série de aproximações autoconsistentes para o modelo de Ising numa rede de Bravais, geralmente corretas em uma dimensão, conseguindo captar alguns efeitos que escapam dos tratamentos usuais de campo médio (embora os expoentes críticos mantenham seus valores clássicos). A aproximação de Bethe-Peierls é muito representativa de todos esses métodos.

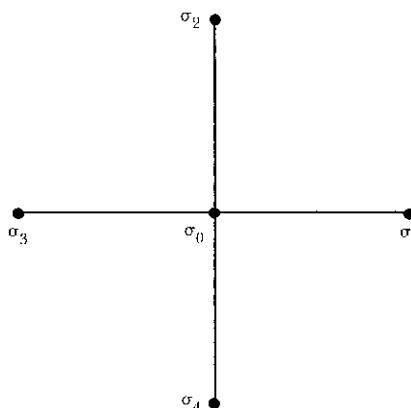


Figura 13.2 Aglomerado contendo um sítio central e quatro sítios periféricos.

Vamos considerar um aglomerado contendo um spin central  $\sigma_0$ , sob a ação do campo externo  $H$ , e  $q$  spins periféricos, sob a ação de um campo efetivo  $H_e$ , que simularia o efeito do restante da rede cristalina (ver figura 13.2). O hamiltoniano de spin do aglomerado é dado por

$$\mathcal{H}_a = -J\sigma_0(\sigma_1 + \dots + \sigma_q) - H\sigma_0 - H_e(\sigma_1 + \dots + \sigma_q) . \quad (54)$$

Portanto, temos a função canônica de partição correspondente ao aglomerado,

$$Z_a = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp(-\beta \mathcal{H}_a) = \sum_{\sigma_0} \exp(\beta H\sigma_0) [2 \cosh(\beta J\sigma_0 + \beta H_e)]^q . \quad (55)$$

A partir dessa expressão, podemos calcular a magnetização associada ao sítio central,

$$m_0 = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial H} \ln Z_a , \quad (56)$$

e a magnetização de um sítio na periferia,

$$m_p = \frac{1}{\beta q} \frac{\partial}{\partial H_e} \ln Z_a . \quad (57)$$

Com algumas manobras algébricas, a equação (56) pode ser colocada na forma

$$m_0 = \tanh[\beta H + q \tanh^{-1}(\tanh \beta J \tanh \beta H_e)] . \quad (58)$$

Também não é difícil escrever a equação (57) na forma mais conveniente

$$\begin{aligned} m_p &= \frac{(1 - \tanh^2 \beta J) \tanh \beta H_e + m_0 (1 - \tanh^2 \beta H_e) \tanh \beta J}{1 - [\tanh \beta J \tanh \beta H_e]^2} = \\ &= \frac{\tanh(\beta H_e + \beta J) + \tanh(\beta H_e - \beta J) \exp(-2 \tanh^{-1} m_0)}{1 + \exp(-2 \tanh^{-1} m_0)} . \end{aligned} \quad (59)$$

A condição de autoconsistência, a partir da qual será possível eliminar o campo efetivo, é dada por

$$m_0 = m_p = m , \quad (60)$$

que fornece a equação de estado na aproximação de Bethe-Peierls,  $m = m(T, H)$ .

A campo nulo ( $H=0$ ), perto da temperatura crítica,  $m$  e  $H_e$  devem ser muito pequenos. Portanto, podemos expandir as equações (58) e (59),

$$m = q(\tanh \beta J) \tanh \beta H_e + \dots , \quad (61)$$

$$m = \frac{1}{\cos^2 \beta J} \beta H_e + m \tanh \beta J + \dots . \quad (62)$$

A partir dessas equações é fácil verificar que a temperatura crítica na aproximação de Bethe-Peierls é dada por

$$\frac{k_B T_c}{J} = 2 \left[ \ln \frac{q}{q-2} \right]^{-1} . \quad (63)$$

Em uma dimensão, ou seja, para  $q=2$ , não há transição de fases ( $T_c=0$ ). Para  $q=4$  (correspondendo a uma rede quadrada),  $k_B T_c/J = 2/\ln 2 = 2,885\dots$ , que é inferior à temperatura crítica prevista pela aproximação de Bragg-Williams,  $k_B T_c/J = 4$ , mas ainda está acima do valor exato calculado por Onsager [ $k_B T_c/J = 2/\ln(1+\sqrt{2}) = 2,269\dots$ ].

As aproximações do tipo Bethe-Peierls, que se baseiam num cálculo auto-consistente para um pequeno aglomerado de spins, fornecem uma equação de estado, mas não uma expressão para a energia livre do sistema (em geral, é inconsistente escrever a energia livre a partir da função de partição  $Z_a$  do aglomerado!). Para obter a energia livre a partir da equação de estado, podemos, em princípio, escrever

$$g = - \int m(T, H) dH + g_o(T) , \quad (64)$$

onde  $g_o(T)$  é uma função arbitrária da temperatura (que pode ser encontrada examinando o comportamento da energia livre no limite de temperaturas infinitas). No caso do modelo de Ising ferromagnético, essa integral pode ser, de fato, calculada mediante um mínimo de paciência algébrica! Vamos, inicialmente, notar que a equação (58) pode ser escrita na forma

$$m = \frac{\exp(2\beta H) - x^q}{\exp(2\beta H) + x^q} , \quad (65)$$

onde

$$x = \frac{1 - \tanh \beta J \tanh \beta H_e}{1 + \tanh \beta J \tanh \beta H_e} . \quad (66)$$

Também podemos utilizar a equação (59) para escrever

$$\exp(2\beta H) = x^{q-1} \frac{\exp(2\beta J) - x}{x \exp(2\beta J) - 1} . \quad (67)$$

Portanto, a magnetização  $m$  e o campo  $H$  podem ser expressos em termos da nova variável  $x$ . Então, a partir da equação (64), temos

$$g = - \int m \frac{\partial H}{\partial x} dx + g_0(T) , \quad (68)$$

onde

$$m = \frac{-zx^2 + z}{zx^2 - 2x + z} , \quad (69)$$

$$2\beta \frac{\partial H}{\partial x} = \frac{q-1}{x} - \frac{1}{z-x} - \frac{z}{zx-1} , \quad (70)$$

com  $z = \exp(2\beta J)$ . Com um pouco de esforço algébrico, não é difícil verificar que

$$\begin{aligned} g = & -\frac{q-1}{2\beta} \ln x + \frac{1}{2\beta} \ln(z-x) + \frac{1}{2\beta} \ln(zx-1) + \\ & + \frac{q-2}{2\beta} \ln(zx^2 - 2x + z) + g_0(T) , \end{aligned} \quad (71)$$

que é a função energia livre correspondente à aproximação de Bethe-Peierls.

Finalmente, é interessante observar que os resultados da aproximação de Bethe-Peierls podem ser obtidos através da solução (exata) do modelo de Ising, numa rede muito peculiar denominada árvore de Cayley (que se estrutura na forma de camadas ou gerações e que não possui caminhos fechados, como nas redes de Bravais). Na realidade, essa correspondência apenas ocorre na região central (denominada rede de Bethe) de uma árvore de Cayley no limite de infinitas gerações [ver, por exemplo, C. J. Thompson, *J. Stat. Phys.* **27**, 441 (1982) e M. J. Oliveira e S. R. Salinas, *Rev. Bras. Fis.* **15**, 189 (1985)].

### 13.5 RESULTADOS EXATOS NA REDE QUADRADA

Foge ao espírito de nosso texto a discussão da solução de Onsager (e de suas múltiplas variantes) para o modelo de Ising na rede quadrada. O leitor interessado, e com certa disponibilidade de tempo, deveria, pelo menos, examinar o trabalho de T. D. Schultz, D. C. Mattis & E. H. Lieb, em *Rev. Mod. Phys.* 36, 856 (1964), onde o cálculo dos autovalores da matriz de transferência se reduz ao problema da diagonalização do hamiltoniano de um sistema de férmons livres (a matriz de transferência é escrita em termos de operadores de Pauli, que se transformam em férmons através de uma aplicação da transformação de Jordan-Wigner). Vamos nos limitar ao registro de alguns resultados de Onsager.

No limite termodinâmico, a energia livre (na rede quadrada com primeiros vizinhos, a campo nulo) pode ser escrita na forma de uma integral dupla,

$$\begin{aligned} -\beta g(T) = \ln 2 + \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \ln [\cosh^2 2K - \\ - \operatorname{senh}^2 2K (\cos \theta_1 + \cos \theta_2)] d\theta_1 d\theta_2 , \end{aligned} \quad (72)$$

onde  $K = \beta J$  (na solução original, Onsager já permitia interações diferentes nas duas direções da rede quadrada!). Portanto, temos a energia interna

$$\begin{aligned} u = -\frac{J}{\tanh K} \left[ 1 + \frac{\operatorname{senh}^2 2K - 1}{\pi^2} \right. \\ \left. \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{d\theta_1 d\theta_2}{\cosh^2 2K - \operatorname{senh}^2 2K (\cos \theta_1 + \cos \theta_2)} \right] . \end{aligned} \quad (73)$$

A integral aparecendo nessa última expressão diverge logaritmicamente quando

$$\cosh^2 2K = 2 \operatorname{senh}^2 2K , \quad (74)$$

ou seja,

$$\operatorname{senh}^2 2K = 1 , \quad (75)$$

que define a temperatura crítica do modelo,

$$K_c^{-1} = \frac{k_B T_c}{J} = \frac{2}{\ln(1 + \sqrt{2})} = 2,269\dots . \quad (76)$$

Nas vizinhanças da temperatura crítica, é conveniente definir o parâmetro pequeno

$$\delta = (\operatorname{senh} 2K - 1)^2 . \quad (77)$$

Então, em ordem dominante para  $\delta \rightarrow 0$ , temos

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{d\theta_1 d\theta_2}{\cosh^2 2K - \operatorname{senh} 2K(\cos \theta_1 + \cos \theta_2)} \sim \\ & \sim \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{d\theta_1 d\theta_2}{\delta + \frac{1}{2} \operatorname{senh} 2K(\theta_1^2 + \theta_2^2)} = 2\pi \int_0^\infty \frac{r dr}{\delta + \frac{1}{2} r^2 \operatorname{senh} 2K} \sim -2\pi \ln \delta , \end{aligned} \quad (78)$$

onde foram utilizadas coordenadas polares para simplificar a integral da etapa intermediária. A partir dessa forma assintótica, a energia interna nas vizinhanças da temperatura crítica é dada por

$$u \sim -\frac{J}{\tanh K_c} [1 + A(K - K_c) \ln|K - K_c|] , \quad (79)$$

onde  $A$  é uma constante. Tomando a derivada em relação à temperatura, obtemos a fórmula famosa para o calor específico a campo nulo,

$$c_{H=0} \sim B \ln|K - K_c| , \quad (80)$$

com  $K \rightarrow K_c$  e onde  $B$  é uma constante.

Uma expressão analítica para a energia interna dada pela equação (73) pode ser escrita em termos de uma integral elíptica,

$$u = -\frac{J}{\tanh K} \left[ 1 + \left( 2 \operatorname{tanh}^2 2K - 1 \right) \frac{2}{\pi} K(k_1) \right] , \quad (81)$$

onde

$$k_1 = \frac{2\operatorname{senh}(2K)}{\cosh^2 2K} \quad (82)$$

e  $K(k_1)$  é uma integral elíptica completa de primeiro grau,

$$K(k_1) = \int_0^{\pi/2} \left[ 1 - k_1^2 \operatorname{sen}^2 \theta \right]^{-1/2} d\theta \quad (83)$$

O calor específico também pode ser escrito em termos de integrais elípticas (de primeira e de segunda ordem). Infelizmente, no entanto, não dispomos de generalizações desses resultados para campos finitos ou redes tridimensionais!

## EXERCÍCIOS

1. Considere um modelo unidimensional de spin 1, definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} + D \sum_{i=1}^N S_i^2 ,$$

onde  $J > 0$ ,  $D > 0$  e  $S_i = -1, 0, +1$ , para todos os sítios.

- (a) Utilizando condições periódicas de contorno, calcule os autovalores da matriz de transferência;
- (b) Calcule expressões para a energia interna e a entropia por spin;
- (c) Qual o estado fundamental desse modelo ( $T = 0$ ) em função do parâmetro  $d = D/J$ ? Obtenha a forma assintótica dos autovalores da matriz de transferência, para  $T \rightarrow 0$ , nas regiões características do eixo  $d$ .

2. O modelo de Ising unidimensional ferromagnético a campo nulo é dado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} ,$$

com  $J > 0$  e  $\sigma_i = \pm 1$  para todos os sítios.

- (a) Mostre que

$$\langle \sigma_k \sigma_l \rangle = (\tanh \beta J)^{|k-l|}$$

A partir da expressão para as flutuações da magnetização no ensemble canônico, obtenha a forma da suscetibilidade magnética a campo nulo,  $\chi_0 = \chi(T, h \rightarrow 0)$ . Esboce um gráfico de  $\chi_0$  contra a temperatura;

- (b) Obtenha uma expressão para a função de correlação de quatro spins,  $\langle \sigma_i \sigma_j \sigma_k \sigma_l \rangle$ , com  $1 \leq i \leq j \leq k \leq l \leq N$ ;
- (c) Mostre que o calor específico a campo nulo pode ser escrito como uma soma sobre funções de correlação de quatro spins.

3. O modelo de Blume-Capel numa rede de coordenação  $q$  é dado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(ij)}^N S_i S_j + D \sum_{i=1}^N S_i^2 - H \sum_{i=1}^N S_i ,$$

onde todos os parâmetros são positivos e  $S_i = -1, 0, +1$  para  $i = 1, 2, \dots, N$ . Utilize o princípio variacional de Bogoliubov-Peierls, com um hamiltoniano de tentativa da forma

$$\mathcal{H}_0 = +D \sum_{i=1}^N S_i^2 - \eta \sum_{i=1}^N S_i ,$$

onde  $\eta$  é um parâmetro variacional, a fim de obter uma solução aproximada para a energia livre desse problema,

$$g_{aprox}(T, H) = \min_m \{g(T, H; m)\} ,$$

onde  $m$  é uma função de  $\eta$  que corresponde à magnetização por spin. A campo nulo ( $H = 0$ ), obtenha os coeficientes da expansão

$$g(T, H = 0; m) = A + Bm^2 + Cm^4 + Dm^6 + \dots$$

Considere agora o diagrama de fases a campo nulo (no plano  $d = D/J$  contra  $t = k_B T/J$ , para  $H = 0$ ). Obtenha uma expressão para a linha de transições de segunda ordem, ou linha  $\lambda$ , dada por  $B = 0$  com  $C > 0$ , e localize o ponto tricrítico ( $B = C = 0$ , com  $D > 0$ ). Como fica o diagrama de fases para  $C < 0$ ? O que acontece para  $T = 0$ ?

4. Esboce um gráfico do calor específico a campo nulo em função da temperatura para o modelo de Ising ferromagnético na versão de Curie-Weiss. Obtenha uma expressão para a suscetibilidade magnética  $\chi(T, H)$  desse modelo. Esboce as formas qualitativas de  $\chi$  contra o campo magnético  $H$  para três valores típicos da temperatura ( $T_1 < T_c$ ;  $T_2 = T_c$ , e  $T_3 > T_c$ ).
5. A versão de Curie-Weiss do modelo de Blume-Capel (com estado fundamental ferromagnético) é dada pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2N} \left( \sum_{i=1}^N S_i \right)^2 + D \sum_{i=1}^N S_i^2 - H \sum_{i=1}^N S_i ,$$

onde todos os parâmetros são positivos e  $S_i = +1, 0, -1$  para todos os sítios.

- (a) Mostre que a energia livre por spin desse sistema pode ser escrita na forma

$$g(t, d, h) = \min_y \{g(t, d, h; y)\} ,$$

onde  $t = k_B T/J$ ,  $d = D/J$  e  $h = H/J$ . Obtenha uma expressão para  $g(t, d, h; y)$ ;

- (b) Por meio de uma expansão de  $g(t, d, h; y)$  em potências de  $y$ , obtenha expressões para a linha crítica e o ponto tricrítico a campo nulo (compare com os resultados do problema 3);
- (c) Esboce o gráfico do diagrama de fases no plano  $d - t$  (para  $h = 0$ );
- (d) Esboce gráficos da magnetização espontânea contra  $d$  para alguns valores característicos de  $t$ .
6. Utilize a aproximação de Bethe-Peierls para o modelo de Ising ferromagnético na ausência de campo a fim de obter uma expressão para o valor esperado  $\langle \sigma_0 \sigma_1 \rangle$ , onde  $\sigma_0$  é o spin central do aglomerado e  $\sigma_1$  é um spin da periferia. Faça um gráfico qualitativo de  $\langle \sigma_0 \sigma_1 \rangle$  contra a temperatura. Esboce um gráfico do calor específico a campo nulo em função da temperatura (compare com o resultado para a versão de Curie-Weiss do modelo de Ising).

## TEORIAS DE ESCALA E GRUPO DE RENORMALIZAÇÃO

A expansão da energia livre em uma série de potências do parâmetro de ordem é uma hipótese demasiadamente forte na região crítica. No caso do modelo de Ising bidimensional, a solução exata de Onsager já indica que não é possível escrever uma expansão cujos coeficientes sejam funções analíticas da temperatura. Na década de 60 formularam-se, então, hipóteses de escala, que são mais fracas, baseando-se apenas em certas formas gerais para os potenciais termodinâmicos, sem a preocupação de propor valores específicos para os expoentes críticos. Embora não permitam uma abordagem microscópica dos fenômenos críticos, essas formulações apontam um caminho para ultrapassar as equações de van der Waals ou de Curie-Weiss. O embasamento microscópico das hipóteses de escala, bem como a possibilidade real de calcular os expoentes críticos foram proporcionados pelas técnicas modernas de grupo de renormalização.

### 14.1 TEORIA DE ESCALA DOS POTENCIAIS TERMODINÂMICOS

Nas vizinhanças do ponto crítico, vamos supor que a energia livre por spin  $g(T, H)$  de um ferromagneto uniaxial simples seja dada pela soma de uma parte regular,  $g_o(T, H)$ , que é pouco interessante, e de uma parte singular,  $g_s(T, H)$ , que contém todas as anomalias do problema. É mais conveniente escrever a parte singular desse potencial termodinâmico em termos das variáveis  $t = (T - T_c)/T_c$  e  $H$ , que se anulam na criticalidade. Então, temos

$$g(T, H) = g_0(T, H) + g_s(t, H) . \quad (1)$$

A hipótese de *escala* ou de *homogeneidade* consiste em supor que  $g_s$  seja uma função *homogênea generalizada* das variáveis  $t$  e  $H$ ,

$$g_s(t, H) = \lambda g_s\left(\lambda^a t, \lambda^b H\right) , \quad (2)$$

onde  $\lambda$  é um parâmetro arbitrário e  $a$  e  $b$  são dois expoentes bem definidos (já mostramos explicitamente que a energia livre da teoria de Landau obedece uma forma homogênea generalizada dessa natureza, mas com expoentes críticos clássicos). A arbitrariedade de  $\lambda$  permite-nos em particular, fazer a escolha  $\lambda = 1$ , ou seja,  $\lambda = t^{-1/a}$ . Então, podemos escrever

$$g_s(t, H) = t^{-1/a} g_s\left(1, \frac{H}{t^{b/a}}\right) = t^{-1/a} F\left(\frac{H}{t^{b/a}}\right) . \quad (3)$$

Supondo agora que a função  $F(x)$  seja bem-comportada, podemos utilizar as ferramentas usuais da termodinâmica para exprimir os expoentes críticos ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) em termos de  $a$  e  $b$ . A partir da forma diferencial do potencial termodinâmico,

$$dg = -sdT - mdH , \quad (4)$$

temos as partes singulares da entropia e da magnetização por spin,

$$s = -\frac{\partial g_s}{\partial T} = -\frac{1}{T_c} \left\{ -\frac{1}{a} t^{-\frac{1}{a}-1} F\left(\frac{H}{t^{b/a}}\right) - \frac{b}{a} t^{-1/a-b/a-1} H F'\left(\frac{H}{t^{b/a}}\right) \right\} \quad (5)$$

e

$$m = -\frac{\partial g_s}{\partial H} = -t^{-1/a-b/a} F'\left(\frac{H}{t^{b/a}}\right) . \quad (6)$$

A campo nulo, temos

$$s(t, H=0) = \frac{1}{a T_c} t^{-1/a-1} F(0) \quad (7)$$

e

$$m(t, H = 0) = -t^{-1/a-b/a} F'(0) . \quad (8)$$

Essa última equação já fornece o expoente

$$\beta = -\frac{1}{a} - \frac{b}{a} . \quad (9)$$

Para obter o expoente  $\alpha$ , vamos tomar a derivada em relação à temperatura da função  $s(t, H)$ . Temos, então,

$$c(t, H = 0) = T \left( \frac{\partial s}{\partial H} \right)_{H=0} \sim -\frac{1}{a T_c} \left( \frac{1}{a} + 1 \right) t^{-1/a-2} F(0) . \quad (10)$$

Portanto,

$$\alpha = 2 + \frac{1}{a} . \quad (11)$$

Para obter  $\gamma$ , vamos escrever a suscetibilidade magnética,

$$\chi(T, H) = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = -t^{-1/a-2b/a} F'' \left( \frac{H}{t^{b/a}} \right) . \quad (12)$$

A campo nulo, temos

$$\chi_0(T) = \chi(T, H = 0) = -t^{-1/a-2b/a} F''(0) , \quad (13)$$

fornecendo o expoente

$$\gamma = \frac{2b}{a} + \frac{1}{a} . \quad (14)$$

A partir das equações (9), (11) e (14), temos

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 , \quad (15)$$

pois apenas dois expoentes determinam todos os demais. Esta é uma *relação de escala*, que tem sido sistematicamente verificada por meio da análise de dados

experimentais e de cálculos exatos ou numéricos (feitos com base em expansões em séries de altas temperaturas). Os expoentes clássicos ( $\alpha = 0$ ,  $\beta = 1/2$ ,  $\gamma = 1$ ) também obedecem esta relação. Na realidade, uma relação desse tipo já tinha sido antecipada por Rushbrooke, na forma de uma desigualdade,  $\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$ , que pode ser provada mediante argumentos puramente termodinâmicos. Há diversos exemplos de desigualdades entre os expoentes críticos que acabam sendo satisfeitas pelas teorias de escala (e pelos dados experimentais) como simples igualdades.

No contexto dessa teoria fenomenológica, a magnetização pode ser escrita na forma

$$m(t, H) = t^\beta Y\left(\frac{H}{t^\Delta}\right), \quad (16)$$

onde  $Y(x)$  deve ser uma função bem-comportada e  $\Delta = b/a = 2 - \alpha - \beta = \beta + \gamma$ . Temos, então,

$$\frac{m}{t^\beta} = Y\left(\frac{H}{t^\Delta}\right). \quad (17)$$

O gráfico dos dados experimentais para  $m/t^\beta$ , isto é, para a magnetização numa escala definida por  $t^\beta$ , contra  $H/t^\Delta$ , onde  $t^\Delta$  é a escala associada ao campo externo  $H$ , deve corresponder à função universal  $Y(x)$ . Gráficos dessa natureza, corroborando as hipóteses de homogeneidade, têm sido construídos com base em uma enorme massa de dados experimentais. A título de exemplo, reproduzimos na figura 14.1 uma análise realizada por Ho e Litster [*Phys. Rev. Lett.* **22**, 603 (1969)] para o ferromagneto isolante  $CrBr_3$  (note que há duas funções de escala distintas, abaixo e acima da temperatura crítica).

Já tínhamos observado que a energia livre de Landau de um ferromagneto uniaxial,

$$g_s(t, H) = -mH + tm^2 + m^4, \quad (18)$$

com  $m$  dada por

$$-H + 2tm + 4m^3 = 0, \quad (19)$$

obedece a forma de escala

$$g_s(t, H) = \lambda g_s(\lambda^x t, \lambda^y H), \quad (20)$$

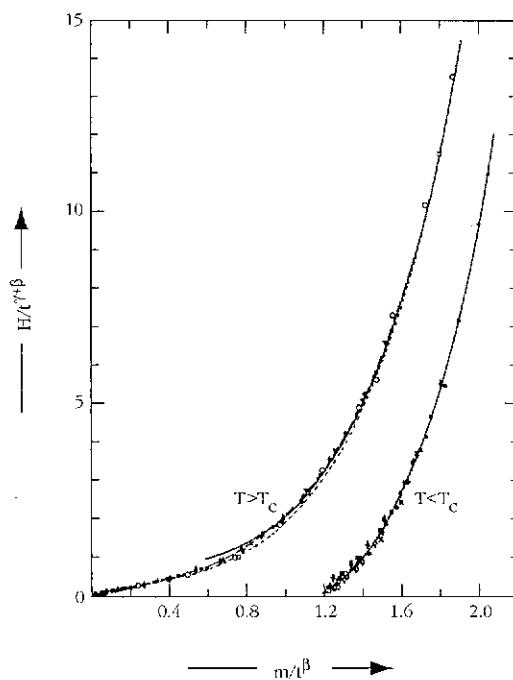


Figura 14.1 Campo magnético contra a magnetização, em escalas apropriadas, para o composto  $\text{CrBr}_3$ . Há duas funções de escala distintas, abaixo e acima da temperatura crítica.

com  $x = -1/2$  e  $y = -3/4$ . Portanto, temos

$$g_s(t, H) = t^2 F\left(\frac{H}{t^{3/2}}\right), \quad (21)$$

com os expoentes clássicos  $\alpha = 0$  e  $\Delta = \beta + \gamma = 3/2$ .

#### (A) ESCALA DAS CORRELAÇÕES CRÍTICAS

O ponto crítico foi definido como o *terminus* de uma linha de transições de primeira ordem (ou seja, de coexistência de fases), onde o parâmetro de ordem se anula. Uma definição alternativa, de caráter microscópico, pode ser estabelecida por meio da divergência do comprimento das correlações associadas ao parâmetro de ordem. Na prática, essas duas definições são equivalentes.

Para tornar essas considerações mais precisas, vamos recorrer à linguagem do modelo de Ising, definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i . \quad (22)$$

A magnetização termodinâmica (adimensional) é dada por

$$m(\beta, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} m_N(\beta, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle_N . \quad (23)$$

Portanto, a magnetização espontânea pode ser definida pelo limite

$$m_0(\beta) = \lim_{H \rightarrow 0^+} m(\beta, H) . \quad (24)$$

Levando em conta a simetria translacional do sistema, a função de correlação spin-spin numa rede de  $N$  sítios é definida pela expressão

$$\Gamma_N(k, l) = \langle \sigma_k \sigma_l \rangle_N - \langle \sigma_k \rangle_N \langle \sigma_l \rangle_N = \langle \sigma_k \sigma_l \rangle_N - m_N^2 . \quad (25)$$

No limite termodinâmico, temos

$$\Gamma(k, l) = \lim_{N \rightarrow \infty} \Gamma_N(k, l) = \langle \sigma_k \sigma_l \rangle - m^2 . \quad (26)$$

Para campo nulo, temos  $m_N = 0$  devido à simetria do hamiltoniano diante da inversão dos spins. Portanto, a campo nulo, a existência de *ordem de longo alcance* deve ficar estabelecida pela relação

$$\lim_{|\vec{r}_k - \vec{r}_l| \rightarrow \infty} \langle \sigma_k \sigma_l \rangle \rightarrow m_0^2 \neq 0 . \quad (27)$$

Foi exatamente dessa forma que Onsager e posteriormente Yang obtiveram a magnetização espontânea do modelo de Ising na rede quadrada.

Na criticalidade (isto é, para  $T = T_c$  e  $H = 0$ ), as funções de correlação spin-spin para grandes distâncias se comportam como

$$\Gamma(\bar{r}) \rightarrow B_d r^{-(d-2+\eta)} , \quad (28)$$

onde  $B_d$  é um coeficiente não-universal e  $\eta = 1/4$  para redes em  $d = 2$  dimensões. Para  $H = 0$  e  $T \rightarrow T_c$ , temos o comportamento assintótico para grandes distâncias,

$$\Gamma(\bar{r}) \rightarrow B_d(\bar{r}) \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) , \quad (29)$$

onde o comprimento de correlação é dado por

$$\xi = \begin{cases} D_+ t^{-\nu} & ; \quad T \rightarrow T_c + , \\ D_- (-t)^{-\nu} & ; \quad T \rightarrow T_c - . \end{cases} \quad (30)$$

Para o modelo de Ising bidimensional,  $\nu=1$ . Segundo a teoria clássica de Ornstein e Zernike,  $\nu = 1/2$  e  $\eta = 0$ . Os resultados experimentais (para sistemas em três dimensões) fornecem  $\nu$  entre 0,6 e 0,7 e  $\eta$  menor do que 0,1. Análises numéricas de séries de altas temperaturas para o modelo de Ising tridimensional fornecem  $\nu \approx 0,643$  e  $\eta \approx 0,05$ , com erros no último dígito.

Podemos agora construir uma teoria de escala para as funções de correlação de pares,

$$\Gamma(r, t, H) = \lambda \Gamma(\lambda^a r, \lambda^b t, \lambda^c H) = t^{-1/b} F\left(\frac{r}{t^{a/b}}, \frac{H}{t^{c/b}}\right), \quad (31)$$

em termos de novos expoentes  $a$ ,  $b$  e  $c$ . Escolhendo convenientemente esses expoentes, temos a forma de escala

$$\Gamma(r, t, H) = t^{\nu(d-2+\eta)} F\left(\frac{r}{t^{-\nu}}, \frac{H}{t^\Delta}\right). \quad (32)$$

Utilizando mais uma vez o modelo de Ising, é fácil mostrar que

$$\begin{aligned} \chi_N(T, H) &\equiv \left( \frac{\partial m_N}{\partial H} \right)_\beta = \frac{\beta}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \sigma_i \sigma_j \right\rangle_N - \\ &- \frac{\beta}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle_N \left\langle \sum_{j=1}^N \sigma_j \right\rangle_N, \end{aligned} \quad (33)$$

ou seja,

$$\chi_N(T, H) = \frac{\beta}{N} \sum_{i,j=1}^N \Gamma_N(i, j) = \beta \sum_{j=1}^N \Gamma_N(1, j), \quad (34)$$

onde estamos utilizando a simetria translacional do sistema. Portanto, no limite termodinâmico ( $N \rightarrow \infty$ ), temos uma forma estática do *teorema da flutuação-disipação*,

$$\chi(T, H) = \beta \sum_{\vec{r}} \Gamma(\vec{r}) , \quad (35)$$

mostrando que a suscetibilidade está relacionada com as flutuações da magnetização.

Inserindo as formas assintóticas da suscetibilidade e das correlações na equação (35), obtemos

$$t^{-\gamma} \sim \int d^d \vec{r} \frac{B}{r^{d-2+\eta}} \exp\left(-\frac{r}{t^\nu}\right) , \quad (36)$$

de onde vem a relação de Fisher,

$$\gamma = \nu(2 - \eta) , \quad (37)$$

que é satisfeita pela forma de escala (32). Há também uma relação (de hiperescala),

$$2 - \alpha = d\nu , \quad (38)$$

cuja dedução é mais problemática, mas que acaba sendo satisfeita pelos dados experimentais e numéricos disponíveis (do ponto de vista clássico, essa relação é satisfeita com  $\alpha = 0$  e  $d = 4$ , indicando o papel singular da rede quadridimensional!). Portanto, os novos expoentes críticos associados às correlações ficam inteiramente determinados por meio do conhecimento de apenas dois expoentes termodinâmicos.

## 14.2 A CONSTRUÇÃO DE KADANOFF

Como justificar a hipótese da homogeneidade e as leis de escala? Além disso, como calcular os expoentes  $a$  e  $b$ ? Respostas para essas questões começaram a ser obtidas na década de 70 com o surgimento das idéias do grupo de renormalização.

Vamos mais uma vez utilizar o modelo de Ising numa rede  $d$ -dimensional, definido pelo hamiltoniano de spin da equação (22),

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i , \quad (39)$$

onde a primeira soma é sobre vizinhos mais próximos e  $\sigma_i = \pm 1$ , para apresentar um argumento introduzido por Kadanoff (e por Patashinski e Pokrovski, com o nome de *hipótese da similaridade*) a fim de justificar as formas de escala. Perto da temperatura crítica, o comprimento de correlação se torna muito grande em comparação com os espaçamentos da rede cristalina. Portanto, há grandes grupos de spins que ficam bastante correlacionados (ver a rede quadrada da figura 14.2).

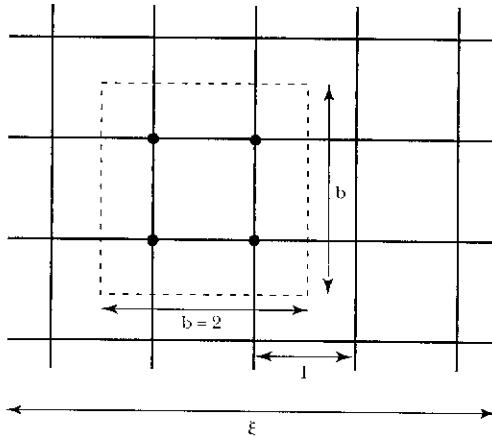


Figura 14.2 Perto da temperatura crítica, o comprimento de correlação  $\xi$  é muito grande. Portanto, os quatro sítios da célula com dimensão  $b = 2$  devem estar fortemente correlacionados.

Como indicado na figura 14.2, perto da temperatura crítica vamos considerar células de dimensão  $b$  (com  $b \ll \xi$ ) contendo  $b^d$  spins altamente correlacionados. Podemos, então, associar a cada célula uma nova variável de spin,  $\theta_\alpha$ , com  $\alpha = 1, 2, \dots, N/b^d$ , tal que  $\theta_\alpha = \pm 1$  para qualquer  $\alpha$ . Vamos ainda supor que o hamiltoniano do sistema possa ser expresso por uma fórmula *semelhante* à anterior,

$$\mathcal{H}' = -J' \sum_{(\alpha,\beta)} \theta_\alpha \theta_\beta - H' \sum_\alpha \theta_\alpha , \quad (40)$$

mas com novos parâmetros,  $J'$  e  $H'$ . Como  $J$  define a temperatura crítica, a mudança de  $J$  para  $J'$  equivale a uma mudança de  $t = (T - T_c)/T_c$  para  $t'$ .

Qual a relação entre  $(t', H')$  e  $(t, H)$ ? Como os hamiltonianos têm a mesma forma, podemos escrever a relação

$$g(t', H') = b^d g(t, H) , \quad (41)$$

onde  $g$  é a energia livre por spin. A *hipótese da similaridade* consiste em supor que

$$t' = b^{\lambda_1} t \quad \text{e} \quad H' = b^{\lambda_2} H , \quad (42)$$

onde  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são dois expoentes críticos. Essa hipótese preserva os aspectos físicos do problema e fornece imediatamente uma justificativa para a forma de escala,

$$g(b^{\lambda_1} t, b^{\lambda_2} H) = b^d g(t, H) . \quad (43)$$

Cabe agora examinar a possibilidade de implementação dessas idéias em alguns casos específicos.

### 14.3 RENORMALIZAÇÃO PARA O MODELO DE ISING UNIDIMENSIONAL

Em uma dimensão, o hamiltoniano de Ising tem a forma

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - H \sum_{i=1}^N \sigma_i . \quad (44)$$

A função canônica de partição é dada por

$$Z = Tr \exp \left[ K \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + L \sum_{i=1}^N \sigma_i \right] , \quad (45)$$

onde  $K = \beta J$ ,  $L = \beta H$ , e o traço significa uma soma sobre todas as configurações das variáveis de spin.

Considerando uma célula de comprimento  $b=2$ , podemos eliminar metade dos graus de liberdade somando sobre todos os spins pares (de acordo com um processo que é conhecido como dizimação). Por exemplo, temos somas do tipo

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma_4} \exp [K\sigma_3\sigma_4 + K\sigma_4\sigma_5 + L\sigma_4] &= 2 \cosh(K\sigma_3 + K\sigma_5 + L) = \\ &= A \exp[B\sigma_3\sigma_5 + C(\sigma_3 + \sigma_5)] , \end{aligned} \quad (46)$$

onde

$$B = \frac{1}{4} \ln [\cosh(2K + L) \cosh(2K - L)] - \frac{1}{2} \ln \cosh L , \quad (47)$$

e

$$C = \frac{1}{4} \ln \frac{\cosh(2K + L)}{\cosh(2K - L)} . \quad (48)$$

A função de partição pode, então, ser escrita como

$$Z = A^{N/2} \sum_{\{\theta_i\}} \exp \left[ K' \sum_i \theta_i \theta_{i+1} + L' \sum_i \theta_i \right] , \quad (49)$$

onde  $\theta_i = \sigma_i$ , para os sítios remanescentes, e os novos parâmetros  $K'$  e  $L'$  são dados por

$$K' = \frac{1}{4} \ln [\cosh(2K + L) \cosh(2K - L)] - \frac{1}{2} \ln \cosh L \quad (50)$$

e

$$L' = L + \frac{1}{2} \ln \frac{\cosh(2K + L)}{\cosh(2K - L)} , \quad (51)$$

definindo as relações de recorrência (não-lineares) no espaço de parâmetros do sistema.

Tomando  $H=0$  de saída, o sistema se reduz a uma única relação de recorrência,

$$K' = \frac{1}{2} \ln [\cosh(2K)] . \quad (52)$$

Os pontos fixos ( $K' = K = K^*$ ) da relação de recorrência (52) são  $K^* = 0$  (correspondente à temperatura infinita) e  $K^* = \infty$  (correspondente à temperatura nula). Não é difícil verificar que, para qualquer condição inicial  $K > 0$ , a aplicação sucessiva dessa relação de recorrência produz um fluxo em direção ao ponto fixo trivial,  $K^* = 0$ . O ponto fixo físico (isto é, associado à transição em  $T=0$ ) é totalmente instável (as setas na figura 14.3 indicam a direção do fluxo).

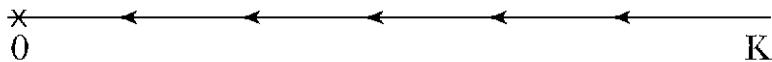


Figura 14.3 Linhas de fluxo correspondentes à relação de recorrência  $K' = K'(K)$  para o modelo de Ising unidimensional a campo nulo.

Como a transição no modelo unidimensional ocorre apenas para temperatura nula, é interessante introduzir novas variáveis,

$$x = \exp(-4K) \quad \text{e} \quad y = \exp(-2L) , \quad (53)$$

em termos das quais as relações de recorrência (50) e (51) podem ser escritas na forma

$$x' = \frac{x(1+y)^2}{x(1+y^2) + y(1+x^2)} \quad (54)$$

e

$$y' = y \left( \frac{x+y}{1+xy} \right) . \quad (55)$$

Para campo nulo ( $H=0$ ), temos  $y=1$  e

$$x' = \frac{4x}{(1+x)^2} , \quad (56)$$

cujos pontos fixos são  $x^* = 0$  (temperatura nula) e  $x^* = 1$  (temperatura infinita). Linearizando essa relação nas vizinhanças do ponto fixo físico ( $x^* = 0$ ), temos

$$x' \approx 4x = 2^2 x . \quad (57)$$

Portanto, já temos um expoente crítico,  $\lambda_t = 2$ , conhecido como expoente térmico. Como  $\lambda_t > 0$ , o ponto fixo  $x^* = 0$  é instável na direção  $x$ .

Vamos agora considerar o sistema de relações de recorrência (54) e (55) com  $H \neq 0$ . Não é difícil verificar que há dois pontos fixos isolados, ao longo do eixo  $x=0$ , e uma linha de pontos fixos para  $x=1$  (ver figura 14.4, onde as setas indicam as direções dos fluxos). Linearizando as relações de recorrência nas vizinhanças do ponto fixo físico ( $x^* = 0$ ;  $y^* = 1$ ), temos

$$x' = 2^2 x \quad c \quad \Delta y' \approx 2\Delta y , \quad (58)$$

onde  $\Delta y = y - 1$ . Portanto, obtemos os expoentes críticos  $\lambda_t = 2 > 0$  e  $\lambda_H = 1 > 0$ , indicando a instabilidade desse ponto fixo. Infelizmente, a transição na cadeia de Ising é muito artificial, pois ocorre apenas para temperatura nula, dificultando uma descrição precisa do comportamento assintótico das grandezas termodinâmicas em termos de expoentes críticos. O leitor interessado em prosseguir nessa análise para a cadeia de Ising deve-se referir a um trabalho de D. R. Nelson e M. E. Fisher, publicado em *Ann. Phys. (NY)* **91**, 226 (1975). Na próxima seção vamos tentar uma análise semelhante para a rede quadrada.

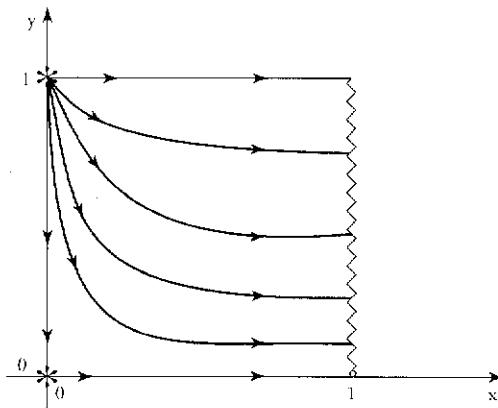


Figura 14.4 Linhas de fluxo correspondentes às relações de recorrência associadas ao modelo de Ising unidimensional. Note a linha de pontos fixos para  $x=1$ . O ponto fixo “físico”,  $x^*=0, y^*=1$ , é totalmente instável.

#### 14.4 RENORMALIZAÇÃO DO FERROMAGNETO DE ISING NA REDE QUADRADA

Uma rede quadrada pode ser dividida em duas sub-redes distintas, como indicado na figura 14.5. Dentro do espírito do processo de dizimação utilizado para a cadeia de Ising, vamos fixar os spins de uma das sub-redes e somar sobre as variáveis de spin da outra.

Considerando a figura 14.5, temos

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma_0} \exp[K\sigma_0(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)] &= 2 \cosh[K(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)] = \\ &= A \exp[B(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_4 + \sigma_1\sigma_4)] + \\ &\quad + C(\sigma_1\sigma_3 + \sigma_2\sigma_4) + D\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4, \end{aligned} \quad (59)$$

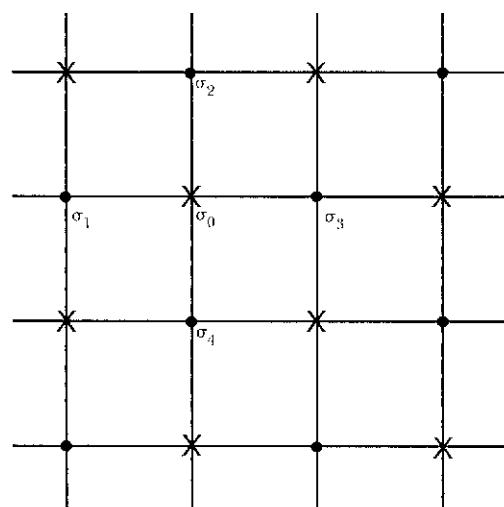


Figura 14.5 Rede quadrada dividida em duas sub-redes distintas.

onde

$$A = 2(\cosh 2K)^{1/2} (\cos 4K)^{1/8}, \quad (60)$$

$$B = C = \frac{1}{8} \ln \cosh 4K, \quad (61)$$

$$D = \frac{1}{8} \ln \cosh 4K - \frac{1}{2} \ln \cosh 2K. \quad (62)$$

Portanto, eliminando todos os spins de uma das sub-redes em que pode ser dividida a rede quadrada, obtemos um novo modelo de Ising definido pelos spins da sub-rede preservada, *mas envolvendo interações de primeiros vizinhos, de segundos vizinhos e de quatro spins*. Numa segunda etapa da transformação (para seguir os fluxos no espaço de parâmetros), o problema vai envolver termos ainda mais complicados. Nesse caso, é impossível manter a mesma forma do hamiltoniano em cada etapa da aplicação das relações de recorrência. Poderíamos, no entanto, considerar desde o início um hamiltoniano que contemplasse a possibilidade de muitas interações, entre vizinhos mais distantes e com múltiplos spins [como realmente foi tentado por Kenneth Wilson, em trabalho publicado em *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773 (1975), retendo cerca de 200 termos]. Esse caminho, entretanto, nunca se mostrou muito simples!

Os cálculos do parágrafo anterior podem servir para escrever relações de recorrência aproximadas, como se o problema pudesse ficar limitado a um espaço com apenas três parâmetros. Teríamos, então,

$$K'_1 = 2B = \frac{1}{4} \ln \cosh 4K_1 , \quad (63)$$

para os primeiros vizinhos (onde  $K_1 \equiv K \equiv \beta J$  representa as interações entre primeiros vizinhos, presentes na etapa inicial do processo iterativo),

$$K'_2 = 2B = \frac{1}{8} \ln \cosh 4K_1 , \quad (64)$$

para os segundos vizinhos, e

$$U' = D = \frac{1}{8} \ln \cosh 4K_1 - \frac{1}{2} \ln \cosh 2K_1 , \quad (65)$$

para o termo de quatro spins. Simplificando drasticamente o problema, vamos levar em conta apenas o termo dominante dessas relações de recorrência no regime de altas temperaturas (isto é, para  $K = \beta J$  muito pequeno). Assim, temos

$$K'_1 \approx 2K_1^2 , \quad (66)$$

$$K'_2 \approx K_1^2 \quad (67)$$

e

$$U' \approx O(K_1^4) . \quad (68)$$

Nessa aproximação, vamos abandonar o termo de quatro spins, de ordem  $(\beta J)^4$ , retendo apenas os termos de interação de primeiros e de segundos vizinhos. Além disso, seria importante introduzir desde o início dos cálculos um termo de segundos vizinhos. Nas condições dessa aproximação de altas temperaturas, não é difícil fazer algumas manipulações algébricas para verificar que em ordem dominante bastaria adicionar o termo  $K_2$  na equação (66). No regime da altas temperaturas, teríamos, então, as relações de recorrência

$$\begin{aligned} K'_1 &= 2K_1^2 + K_2 && \text{e} \\ K'_2 &= K_1^2 . \end{aligned} \quad (69)$$

A despeito de toda a artificialidade dessas aproximações, que não estão sendo submetidas a nenhum controle, vamos fazer um exercício para encontrar os pontos fixos e os fluxos correspondentes às relações de recorrência (69). Nossos resultados *quantitativos* (para o modelo de Ising na rede quadrada) vão ser péssimos. No entanto, essas equações constituem uma espécie de modelo de brinquedo, que ainda lembra o modelo de Ising, produzindo *resultados qualitativos* com valor didático. Vamos aprender o mecanismo do grupo de renormalização por meio desse modelo de brinquedo.

Os pontos fixos são dados por  $O \equiv (K_1^* = 0; K_2^* = 0)$  e  $P \equiv (K_1^* = 1/3; K_2^* = 1/9)$ . Linearizando as relações de recorrência nas vizinhanças do ponto fixo não-trivial  $P$ , temos

$$\begin{pmatrix} \Delta K'_1 \\ \Delta K'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4/3 & 1 \\ 2/3 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta K_1 \\ \Delta K_2 \end{pmatrix}, \quad (70)$$

onde  $\Delta K_1 = K_1 - K_1^*$  e  $\Delta K_2 = K_2 - K_2^*$ . Os autovalores dessa matriz são dados por

$$\Lambda_1 = \frac{2 + \sqrt{10}}{3} \dots > 1 \quad (71)$$

e

$$|\Lambda_2| = \left| \frac{2 - \sqrt{10}}{3} \right| = 0,3874\dots < 1. \quad (72)$$

Portanto, no espaço  $K_1 - K_2$ , esse ponto fixo deve ser *instável* numa direção (associada ao autovalor  $\Lambda_1$ ) e *linearmente estável* em outra direção (associada a  $\Lambda_2$ ). A figura 14.6, na qual estão identificados os fluxos característicos, deve ser conferida numericamente. Partindo da condição inicial,  $K_1 = K_c = \beta_c J$ ,  $K_2 = 0$ , conseguimos atingir o ponto fixo não-trivial  $P$ . Portanto, o valor  $K_c = 0,3921\dots$ , obtido numericamente, deve corresponder à temperatura crítica do modelo de Ising bidimensional com interações restritas aos primeiros vizinhos (a solução de Onsager fornece  $K_c = 0,4407\dots$ ). Embora esse resultado numérico seja medíocre, é interessante notar o caráter universal do comportamento crítico. Mesmo que haja interações entre segundos vizinhos, partindo de uma situação inicial sobre a separatriz da figura, sempre acabamos fluindo para o ponto fixo não-trivial (que é caracterizado por expoentes bem definidos!).

Nesse ponto, vamos fazer algumas considerações sobre o esquema geral de aplicação do grupo de renormalização. Logo em seguida estaremos em condições de obter os expoentes críticos associados ao ponto fixo não-trivial da figura 14.6.

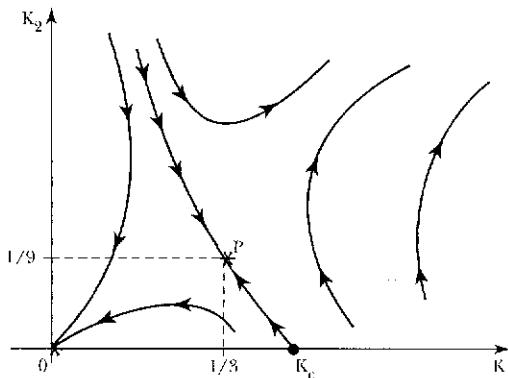


Figura 14.6 Pontos fixos e linhas de fluxo correspondentes às relações de recorrência associadas ao modelo de Ising bidimensional na “aproximação de altas temperaturas”. Os parâmetros  $K_1$  e  $K_2$  referem-se a primeiros e segundos vizinhos, respectivamente. O ponto fixo físico ( $K_1^* = 1/3$ ;  $K_2^* = 1/9$ ) pode ser atingido a partir de uma condição inicial em que  $K_1 = K_c = \beta_c / e$  e  $K_2 = 0$  (ou seja, a partir dos parâmetros correspondentes à temperatura crítica de um modelo com interações restritas aos primeiros vizinhos).

## 14.5 ESQUEMA GERAL DO GRUPO DE RENORMALIZAÇÃO

Como já vimos, nas proximidades do ponto crítico o comprimento de correlação  $\xi$  é muito grande, muito maior do que a distância entre os sítios da rede cristalina. Portanto, segundo a idéia de Kadanoff, é possível diminuir o número de graus de liberdade do sistema. Num modelo de spins, as variáveis situadas dentro de um bloco de dimensão  $b$ , com  $b \ll \xi$ , têm um comportamento coerente e podem ser substituídas por uma nova variável efetiva de spin. Essa transformação de escala, envolvendo um fator  $b$  nos comprimentos e um possível fator  $c$  na magnitude dos spins, conduz a um novo hamiltoniano  $\mathcal{H}'$ . Quando a forma do hamiltoniano inicial for suficientemente geral, podemos obter relações de recorrência, presumivelmente analíticas, envolvendo os parâmetros de  $\mathcal{H}$  e de  $\mathcal{H}'$ . Na criticalidade, após certo número de aplicações das relações de recorrência, depois que se eliminam os aspectos irrelevantes do hamiltoniano inicial, devemos atingir um ponto fixo  $\mathcal{H}^*$  da transformação. Isso se justifica porque na criticalidade o comprimento de correlação infinito garante a invariância do comportamento físico do sistema diante de mudanças na escala de comprimentos. Há uma espécie de simetria de dilatação, que também está presente nas chamadas figuras fractais

(tudo se passa como se dispuséssemos de um conjunto de lupas, com um poder crescente de ampliação; mudando as lupas, observam-se os mesmos aspectos gerais do sistema).

Numa linguagem ligeiramente mais precisa, vamos resumir as etapas do grupo de renormalização:

- (i) dado um certo hamiltoniano, escrito na forma  $-\beta \mathcal{H}[\sigma] = \mathcal{K}[\sigma]$ , obtém-se  $\mathcal{K}'[\sigma']$  por meio da transformação

$$\mathcal{K}'[\sigma'] = \mathbf{R}(\mathcal{K}[\sigma]) . \quad (73)$$

Em princípio, a transformação deve preservar a função de partição, isto é,

$$Z_N\{\mathcal{K}\} = Tr \exp(\mathcal{K}) = Tr' \exp(\mathcal{K}') = Z_{N'}(\mathcal{K}') , \quad (74)$$

onde

$$N' = \frac{N}{b^d} . \quad (75)$$

A transformação  $\mathbf{R}$  implica uma mudança de escala dos comprimentos ( $\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \vec{r}/b$ ), podendo também implicar uma renormalização da magnitude dos spins ( $\sigma \rightarrow \sigma' = \sigma/c$ );

- (ii) feita a transformação  $\mathbf{R}$ , podemos escrever novas expressões para a energia livre por spin e a função de correlação de pares,

$$g\{\mathcal{K}'\} = b^d g\{\mathcal{K}\} \quad (76)$$

e

$$\Gamma\{\bar{r}; \mathcal{K}\} = c^2 \Gamma\left\{\frac{1}{b} \bar{r}; \mathcal{K}'\right\} , \quad (77)$$

respectivamente;

- (iii) agora a transformação deve ser repetida várias vezes,

$$\mathcal{K}' = \mathbf{R}\mathcal{K}, \mathcal{K}'' = \mathbf{R}\mathcal{K}', \dots . \quad (78)$$

Na criticalidade, devemos atingir um ponto fixo da transformação,

$$\mathcal{K}^* = \mathbf{R} \mathcal{K}^* . \quad (79)$$

Perto da criticalidade, podemos linearizar o hamiltoniano  $\mathcal{H}$  em torno de  $\mathcal{H}^*$ . Assim, temos

$$\mathbf{R} \mathcal{K} = \mathbf{R} (\mathcal{K}^* + Q) = \mathcal{K}^* + \mathbf{L} Q + \dots , \quad (80)$$

onde  $\mathbf{L}$  é um operador linear. Vamos agora escrever o operador  $Q$  numa representação diagonal em relação aos autovetores de  $\mathbf{L}$ ,

$$Q = \sum_j h_j Q_j , \quad (81)$$

tal que

$$\mathbf{L} Q = \Lambda_j Q_j , \quad (82)$$

onde  $\{Q_j\}$  é um conjunto de operadores de base, enquanto o conjunto de valores  $\{h_j\}$  serve para parametrizar o hamiltoniano inicial. Assim, temos

$$\mathcal{K}' = \mathbf{R} \mathcal{K} = \mathcal{K}^* + \sum_j h_j \Lambda_j Q_j , \quad (83)$$

onde vamos escrever

$$\Lambda_j = b^{\lambda_j} \quad (84)$$

a fim de garantir a propriedade de semigrupo da transformação  $\mathbf{R}$ .

Temos agora uma base conceitual para discutir as idéias de universalidade e formular as teorias de escala. O conjunto de valores  $\{h_j\}$  parametriza o hamiltoniano inicial, enquanto as sucessivas iterações das relações de recorrência definem linhas de fluxo no espaço dos parâmetros. Aplicando  $n$  vezes a transformação do grupo de renormalização, temos

$$\mathcal{K}^{(n)} = \mathcal{K}^* + \sum_j h_j b^{n\lambda_j} Q_j . \quad (85)$$

Quando  $\lambda_j > 0$ , o operador  $Q_j$  é chamado *relevante*. Quando  $\lambda_j < 0$ , o operador  $Q_j$  é *irrelevante*. Após um número grande de iterações, apenas os operadores relevantes permanecem, conduzindo o hamiltoniano para longe do ponto fixo. Portanto, na criticalidade devemos zerar todos os parâmetros  $h_j$  que correspondem a operadores relevantes (o caso de um operador marginal, para o qual  $\lambda_j = 0$ , precisaria ser tratado separadamente). Diferentes pontos fixos devem corresponder a diferentes *classes de universalidade* crítica: no espaço dos parâmetros há regiões distintas que podem produzir fluxos para cada um desses pontos fixos.

No caso de um ponto crítico simples, há somente dois operadores relevantes. Na linguagem dos ferromagnéticos, um deles poderia ser identificado com a energia e o outro com a magnetização. Assim, podemos fazer  $h_1 = t = (T - T_c)/T_c$  e  $h_2 = H$ . Na criticalidade, devemos ter  $h_1 = h_2 = 0$ , ou seja,  $t = 0$  e  $H = 0$ .

A teoria de escala surge naturalmente a partir dessa formulação. Após  $n$  iterações, a energia livre dada pela equação (76) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} g(h_1, h_2, h_3, \dots) &= b^{-dn} g(b^{\lambda_1 n} h_1, b^{\lambda_2 n} h_2, b^{\lambda_3 n} h_3, \dots) = \\ &= h_1^{d/\lambda_1} g\left(1, \frac{h_2}{h_1^{\lambda_2/\lambda_1}}, \frac{1}{h_1^{\lambda_3/\lambda_1}}, \dots\right). \end{aligned} \quad (86)$$

Escolhendo  $h_1 = t$  e  $h_2 = H$ , temos

$$\frac{d}{\lambda_1} = 2 - \alpha \ , \quad \text{ou seja,} \quad \lambda_1 > 0 \ , \quad (87)$$

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \Delta = \beta + \gamma > 0 \quad (88)$$

e

$$\frac{\lambda_3}{\lambda_1} = \phi \ , \quad (89)$$

que é conhecido como expoente de cruzamento. Num ponto crítico usual,  $\lambda_3 < 0$ , pois há somente dois operadores relevantes. Então,  $\phi < 0$ , implicando, mesmo com  $h_3 \neq 0$ , a existência de uma forma assintótica de escala para a energia livre,

$$g(h_1, h_2, h_3, \dots) \approx t^{2-\alpha} g\left(1, \frac{H}{t^\Delta}, 0, 0, \dots\right). \quad (90)$$

Da mesma forma, é possível construir uma teoria de escala para as correlações críticas,

$$\begin{aligned}\Gamma(\vec{r}; t, H, h_3, \dots) &= b^{-(d-2+\eta)} \Gamma\left(\frac{1}{b} \vec{r}; b^{\lambda_1} t, b^{\lambda_2} H, b^{\lambda_3} h_3, \dots\right) = \\ &= t^{(d-2+\eta)/\lambda_1} \Gamma\left(\frac{1}{t^{-1/\lambda_1}} \vec{r}; 1, \frac{H}{t^{\lambda_2/\lambda_1}}, \frac{h_3}{t^{\lambda_3/\lambda_1}}, \dots\right),\end{aligned}\quad (91)$$

onde  $1/\lambda_1 = \nu$ , ou seja,  $2 - \alpha = d\nu$ , ficando automaticamente satisfeita a relação de hiperescala.

Agora seria interessante aplicar essas idéias ao nosso modelo de brinquedo na rede quadrada. Vamos considerar novamente as relações de recorrência dadas pelas equações (69), cujos fluxos e pontos fixos no espaço de parâmetros estão indicados na figura 14.6. Linearizando essas relações de recorrência nas vizinhanças do ponto fixo não-trivial, tínhamos a equação (70),

$$\begin{pmatrix} \Delta K'_1 \\ \Delta K'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4/3 & 1 \\ 2/3 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta K_1 \\ \Delta K_2 \end{pmatrix}. \quad (92)$$

Diagonalizando essa matriz, obtemos os autovalores  $\Lambda_1$  e  $\Lambda_2$ , dados pelas equações (71) e (72). Como o comprimento da rede original fica reduzido por um fator  $b = \sqrt{2}$  em cada aplicação das relações de recorrência, temos

$$\Lambda_1 = (\sqrt{2})^{\lambda_1} \quad \text{e} \quad |\Lambda_2| = (\sqrt{2})^{\lambda_2}. \quad (93)$$

Portanto,

$$\lambda_1 = \frac{2 \ln \Lambda_1}{\ln 2} = 1,56609\dots \quad (94)$$

e

$$\lambda_2 = \frac{2 \ln |\Lambda_2|}{\ln 2} = -2,7360\dots. \quad (95)$$

Para aplicar a teoria de escala (a campo nulo), basta fazer as identificações mais óbvias:  $h_1 = t = (\Delta K_1)_tr$ ,  $h_2 = H = 0$  (campo nulo) e  $h_3 = (\Delta K_2)_tr$ , onde os novos parâmetros  $(\Delta K_1)_tr$  e  $(\Delta K_2)_tr$  correspondem a combinações lineares de  $\Delta K_1$  e

$\Delta K_2$  produzidas pela rotação que diagonaliza a matriz da transformação (92). A contribuição dos segundos vizinhos é irrelevante ( $\lambda_2 < 0$ ), corroborando as idéias de universalidade. Como  $\lambda_1 > 0$ , o operador energia é relevante, com um expoente crítico

$$\alpha = 2 - \frac{d}{\lambda_1} = 2 - \frac{2}{1,566\dots} = 0,722\dots , \quad (96)$$

que está certamente muito distante das expectativas para o modelo de Ising bidimensional!

## 14.6 GRUPO DE RENORMALIZAÇÃO PARA O FERROMAGNETO DE ISING NA REDE TRIANGULAR

Em alguns casos muito especiais, como no modelo de Ising em uma dimensão, o processo de redução dos graus de liberdade que conduz às relações de recorrência pode ser feito de maneira exata. Via de regra, no entanto, somos obrigados a lançar mão de diversas aproximações a fim de obter relações (aproximadas) de recorrência. A aproximação que nós já discutimos para tratar o problema do modelo de Ising na rede quadrada é muito drástica e pouco sistemática. Entretanto, a experiência com esses cálculos tem mostrado que diversos processos perturbativos para encontrar as relações de recorrência preservam os aspectos físicos essenciais de um sistema com muitos graus de liberdade (e correlações de longo alcance), conduzindo a resultados satisfatórios para os parâmetros críticos. Um dos processos de maior relevância consiste numa expansão perturbativa no espaço dos momentos, utilizando técnicas de teoria de campos, em torno da solução do problema na dimensão trivial  $d = 4$  (com o parâmetro pequeno  $\varepsilon = 4 - d$ ). As técnicas utilizadas nessa expansão em  $\varepsilon$ , no entanto, demandam explicações mais longas e estão além dos objetivos deste curso. Vamos, então, nos restringir à apresentação de um cálculo perturbativo mais simples, no espaço real da rede cristalina, que já é capaz de produzir resultados interessantes na ordem mais baixa de aproximação.

Por mera simplicidade, vamos considerar o modelo de Ising, a campo nulo, numa rede triangular, somando inicialmente sobre todas as variáveis de spin nas células hachuradas da figura 14.7. Supondo que a rede triangular original tenha um parâmetro de rede unitário, a rede transformada, que também é triangular, terá um parâmetro de rede igual a  $\sqrt{3}$  (ou seja,  $b = \sqrt{3}$ ). Nossa tática consiste em substituir as variáveis de spin das células hachuradas por um novo conjunto de variáveis de spin  $\{\theta\}$  tal que, para cada célula,

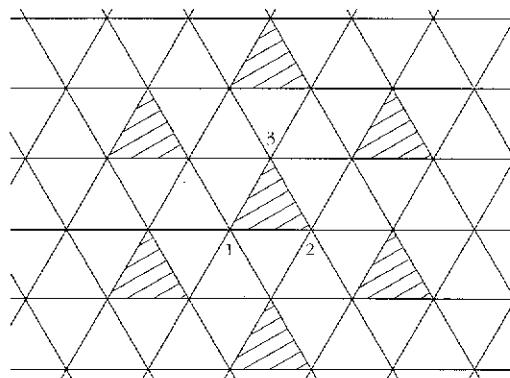


Figura 14.7 Rede triangular. As células hachuradas definem uma nova rede triangular.

$$\theta = \text{sgn}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) . \quad (97)$$

Esta é a chamada *regra da maioria*, em que o sinal da nova variável acompanha o sinal majoritário da célula (numa rede quadrada, essa regra seria um pouco mais complicada).

Há um operador de projeção que nos permite facilmente efetuar a soma sobre as variáveis iniciais de spin com  $\theta$  fixo para cada célula. Para uma particular célula  $I$ , vamos definir

$$P_I = \frac{1}{2} \left[ 1 + \theta_I \text{sgn}(\sigma_I^1 + \sigma_I^2 + \sigma_I^3) \right] . \quad (98)$$

Quando o sinal for positivo, temos

$$P_I = \frac{1}{2} [1 + \theta_I] , \quad (99)$$

que vale +1 para  $\theta_I = +1$  e 0 para  $\theta_I = -1$ . Quando o sinal for negativo, temos

$$P_I = \frac{1}{2} [1 - \theta_I] , \quad (100)$$

que vale 0 para  $\theta_I = +1$  e +1 para  $\theta_I = -1$ . Também é fácil mostrar que

$$\sum_{\theta_I} P_I = 1 . \quad (101)$$

Podemos, então, definir o operador de projeção  $P$  dado por

$$P = \prod_I P_I , \quad (102)$$

onde o índice  $I$  percorre todas as células hachuradas da figura. Assim, temos

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} \exp(-\beta \mathcal{H}) = \sum_{\{\sigma\}} \left( \sum_{\{\theta\}} P \right) \exp(-\beta \mathcal{H}) = \sum_{\{\sigma\}} \sum_{\{\theta\}} P \exp(-\beta \mathcal{H}) . \quad (103)$$

Restringindo a nossa análise à situação de campo nulo, podemos escrever

$$-\beta \mathcal{H} = H_0 + V , \quad (104)$$

onde

$$H_0 = K \sum_I \left( \sigma_I^1 \sigma_I^2 + \sigma_I^2 \sigma_I^3 + \sigma_I^3 \sigma_I^1 \right) , \quad (105)$$

e  $V$  engloba termos de interação do tipo  $K(\sigma_I^3 \sigma_J^1 + \sigma_I^1 \sigma_J^3)$ , em que  $I$  e  $J$  são duas células hachuradas distintas e vizinhas, como indicado na figura 14.8. Temos, então,

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} \sum_{\{\theta\}} P \exp(H_0 + V) . \quad (106)$$

Introduzindo as definições

$$Z_0 = \sum_{\{\sigma\}} P \exp(H_0) , \quad (107)$$

que constitui uma soma totalmente fatorizável, e

$$\langle \cdots \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \sum_{\{\sigma\}} (\cdots) P \exp(H_0) , \quad (108)$$

podemos escrever a função canônica de partição do nosso problema na forma

$$Z = \sum_{\{\theta\}} Z_0 \langle \exp(V) \rangle_0 . \quad (109)$$

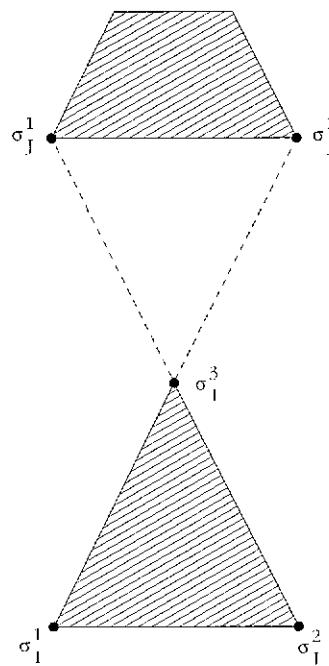


Figura 14.8 Duas células hachuradas distintas e vizinhas ( $I$  e  $J$ ) na rede triangular.

O cálculo de  $Z_0$  é trivial. Como essa função se fatoriza, basta considerar uma determinada célula,

$$\sum_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3} P_I \exp(H_0^I) = \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3} \left\{ \frac{1}{2} [1 + \theta \operatorname{sgn}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)] \times \right. \\ \left. \times \exp[K(\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \sigma_3 \sigma_1)] \right\} = \exp(3K) + 3 \exp(-K) , \quad (110)$$

independentemente do valor de  $\theta$ . Então,

$$Z_0 = [\exp(3K) + 3 \exp(-K)]^{N'} , \quad (111)$$

onde

$$N' = \frac{N}{(\sqrt{3})^2} = \frac{N}{3} . \quad (112)$$

Resta agora calcular o termo  $\langle \exp(V) \rangle_o$ . Vamos considerar as expansões

$$\langle \exp(V) \rangle_0 = 1 + \langle V \rangle_0 + \frac{1}{2!} \langle V^2 \rangle_0 + \dots \quad (113)$$

e

$$\exp(\langle V \rangle_0) = 1 + \langle V \rangle_0 + \frac{1}{2!} \langle V \rangle_0^2 + \dots \quad (114)$$

Até termos de primeira ordem em  $V$ , podemos fazer a identificação

$$\langle \exp(V) \rangle_0 = \exp(\langle V \rangle_0) . \quad (115)$$

Para ir além da primeira ordem, temos de fazer uma expansão mais cuidadosa, utilizando formas denominadas cumulantes. Vamos, no entanto, permanecer nessa aproximação de primeira ordem, calculando apenas termos do tipo

$$\sum_{\{\sigma\}} VP \exp(\mathcal{H}_0) . \quad (116)$$

Como  $V$  é uma soma envolvendo pares de spins pertencentes a células distintas, essa expressão se fatoriza inteiramente. Um termo típico é da forma

$$\begin{aligned} & \left( e^{3K} + 3e^{-K} \right)^{N'-2} K \times \left\{ \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3} \sigma_3 \frac{1}{2} [1 + \theta_I \operatorname{sgn}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)] \right. \\ & \left. \exp[K(\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \sigma_3 \sigma_1)] \right\} \times \left\{ \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3} \sigma_1 \frac{1}{2} [1 + \theta_J \operatorname{sgn}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)] \right. \\ & \left. \exp[K(\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \sigma_3 \sigma_1)] \right\} , \end{aligned} \quad (117)$$

onde a primeira soma se refere aos spins da célula  $I$  e a segunda aos spins da célula  $J$ . Basta, então, mostrar que

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3} \sigma_1 \frac{1}{2} [1 + \theta \operatorname{sgn}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)] \times \\ & \times \exp[K(\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \sigma_3 \sigma_1)] = \theta(e^{3K} + e^{-K}) . \end{aligned} \quad (118)$$

Portanto, a contribuição do termo típico é dada por

$$\left( e^{3K} + 3e^{-K} \right)^{N'-2} K \left( e^{3K} + e^{-K} \right)^2 \theta_I \theta_J . \quad (119)$$

Lembrando que há sempre dois termos desse tipo para cada célula vizinha, temos, finalmente, a relação de recorrência do problema (até primeira ordem na expansão!),

$$K' = 2K \left( \frac{e^{3K} + e^{-K}}{e^{3K} + 3e^{-K}} \right)^2 . \quad (120)$$

Os pontos fixos triviais são  $K^* = 0$  e  $K^* = \infty$ . No entanto, surge também um ponto fixo não-trivial,

$$K^* = \frac{1}{4} \ln \frac{3 - \sqrt{2}}{\sqrt{2} - 1} = 0,335\dots . \quad (121)$$

É fácil verificar que esse ponto é instável,

$$\Lambda_1 = \left( \frac{\partial K'}{\partial K} \right)_{K=K^*} = 1,62\dots > 1 . \quad (122)$$

A relação de recorrência linearizada em torno desse ponto fixo não-trivial é dada por

$$\Delta K' \approx 1,62 \Delta K = (\sqrt{3})^{\lambda_1} \Delta K . \quad (123)$$

Portanto,

$$\lambda_1 = 0,887\dots , \quad (124)$$

ou seja,  $\alpha = -0,28\dots$ , que ainda está distante do zero logarítmico!

Não é muito difícil introduzir um campo magnético (para obter o segundo expoente) e prosseguir com os cálculos até pelo menos a segunda ordem no desenvolvimento perturbativo (considerando os termos de segundos vizinhos). A campo nulo, mas retendo termos até segunda ordem, os resultados já são bem melhores:  $K_c \approx 0,251$  (que deve ser comparado com o valor exato para a rede triangular,  $K_c = 0,27\dots$ ) e  $\alpha \approx 0,002$ .

## EXERCÍCIOS

1. Considere o modelo de Ising ferromagnético, definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i ,$$

onde  $J > 0$ ,  $\sigma_i = \pm 1$  e a primeira soma é sobre os vizinhos mais próximos numa rede quadrada. Utilize o esquema de grupo de renormalização no espaço real de Niemeyer e Van Leeuwen (que foi empregado no texto para analisar a rede triangular) para obter os expoentes críticos, em primeira ordem, partindo de aglomerados com cinco spins (ver figura 14.9).

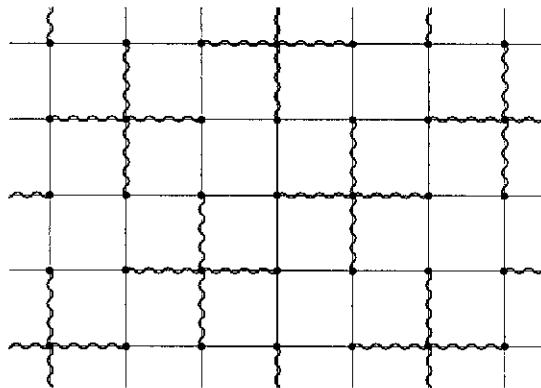


Figura 14.9 Células com cinco sítios numa rede quadrada.

2. Utilize o esquema de renormalização de Migdal-Kadanoff, ilustrado na figura 14.10, para analisar o modelo de Ising do problema anterior na ausência de campo. Segundo a figura, o esquema de Migdal-Kadanoff consiste numa primeira etapa em que se eliminam os sítios marcados com  $\times$  e numa segunda etapa em que as interações ao longo das ligações restantes são duplicadas e depois eliminadas por meio de um processo de dizimação. Obtenha as relações de recorrência, os pontos fixos e o expoente térmico. Qual a estimativa para a temperatura de transição?

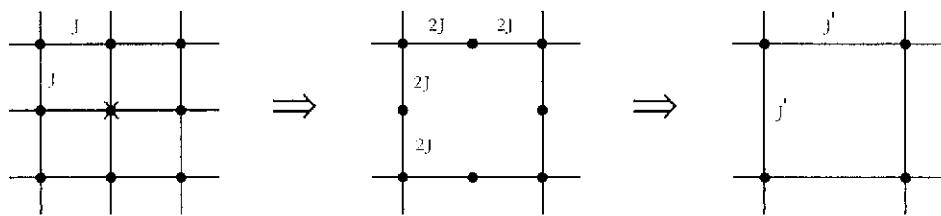


Figura 14.10 Etapas da técnica de renormalização de Migdal-Kadanoff numa rede quadrada.

3. Considere o problema do modelo de Ising ferromagnético a campo nulo na rede triangular com interações de primeiros vizinhos. Obtenha as relações de recorrência até segunda ordem nas interações. Desenhe o diagrama de fluxos no espaço de parâmetros. Calcule a temperatura crítica e obtenha o expoente crítico térmico. Se houver dificuldades, consulte a literatura (esse problema foi analisado por diversos autores).

## FENÔMENOS FORA DO EQUILÍBRIO. I. MÉTODOS CINÉTICOS

As discussões dos capítulos anteriores sempre se referiram a situações de equilíbrio macroscópico, descritas pelo formalismo dos ensembles de Gibbs. Neste capítulo vamos retomar o problema enfrentado por Boltzmann no final do século passado, considerando a evolução temporal de um sistema fora do equilíbrio. Utilizando o método cinético, vamos, inicialmente, deduzir a famosa *equação de transporte de Boltzmann* para um gás diluído, que ainda permanece como um instrumento teórico importante em diversas áreas. O *teorema H*, obtido como consequência da equação de Boltzmann, fornece uma descrição da rota para o equilíbrio, dando início às teorias modernas sobre os fenômenos irreversíveis. As discussões sobre o teorema H, incluindo objeções e respostas, que ainda mantêm grande atualidade, contribuíram para esclarecer o caráter da física estatística.

Não há uma descrição gibbsiana satisfatória da física estatística fora do equilíbrio. Do ponto de vista clássico, a evolução temporal de um sistema fluido deve ser descrita pela equação de Liouville para a densidade  $\rho$  de estados microscópicos no espaço de fase. Até esse ponto, no entanto, não se faz qualquer progresso em relação às equações de Hamilton originais do sistema. Para dar um passo adiante, é interessante definir densidades reduzidas que obedecem a um conjunto de equações acopladas, constituindo a chamada hierarquia de Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood e Yvon (BBGKY). Embora várias aproximações possam ser feitas, incluindo a dedução da equação de Boltzmann no caso de um gás diluído, ainda não foi possível conseguir uma maneira realmente satisfatória de desacoplar as equações da hierarquia BBGKY.

Para tratar fenômenos fora do equilíbrio em fluidos densos, há uma série de abordagens alternativas, que têm origem nas teorias sobre o movimento browniano. Reconhecendo a natureza estocástica desses fenômenos, é interessante escrever de saída uma *equação mestra*, justificada em termos probabilísticos, para a evolução temporal da probabilidade de encontrar o sistema num determinado estado microscópico. No caso de *processos markovianos* (em que a evolução temporal não depende de toda a história anterior do sistema), a equação mestra adquire uma forma mais simples, dependendo das *probabilidades de transição* entre estados microscópicos sucessivos (que poderiam, em princípio, ser calculadas a partir das equações mecânicas de movimento). Em geral, obter as probabilidades de transição é tão difícil quanto desacoplar satisfatoriamente as equações da hierarquia BBGKY. No entanto, muitas vezes é possível adotar formas plausíveis para essas probabilidades de transição, garantindo o caráter gibbsiano dos estados finais de equilíbrio. Neste capítulo vamos limitar nossas considerações aos métodos cinéticos (abrindo parênteses para uma exposição do belíssimo *modelo da urna* de Ehrenfest). No próximo capítulo vamos apresentar alguns exemplos de utilização de métodos estocásticos.

### 15.1 O MÉTODO CINÉTICO DE BOLTZMANN

Vamos considerar um gás clássico de  $N$  partículas da mesma espécie (moléculas monoatômicas, por simplicidade) dentro de um recipiente de volume  $V$  a uma dada temperatura  $T$ . Podemos introduzir uma função de distribuição molecular,  $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ , definida no espaço  $\mu$  das posições e momentos moleculares, tal que  $f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3 \vec{r} d^3 \vec{p}$  seja o número de moléculas, num determinado instante de tempo  $t$ , dentro do volume elementar  $d^3 \vec{r} d^3 \vec{p}$ . No limite  $t \rightarrow \infty$ , correspondente à situação de equilíbrio, devemos recuperar a distribuição de velocidades moleculares de Maxwell-Boltzmann.

Na ausência de colisões moleculares, à medida que o tempo passa, uma molécula na posição  $(\vec{r}, \vec{p})$  do espaço  $\mu$  evolui para a posição  $(\vec{r} + \vec{v} \delta t, \vec{p} + \vec{F} \delta t)$ , onde  $\vec{v} = \vec{p}/m$  e  $\vec{F}$  é uma força externa aplicada ao sistema. Portanto, na ausência de interações, a função de distribuição molecular não se altera com o tempo. Por outro lado, na presença de interações moleculares, que podem ser representadas por colisões binárias no caso de um gás suficientemente diluído, devemos escrever

$$f(\vec{r} + \vec{v} \delta t, \vec{p} + \vec{F} \delta t, t + \delta t) = f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \left( \frac{\delta f}{\partial t} \right)_{col} \delta t , \quad (1)$$

ou seja,

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{m} \vec{p} \cdot \vec{\nabla}_r + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_p \right) f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col}, \quad (2)$$

onde  $\vec{\nabla}_r$  e  $\vec{\nabla}_p$  são operadores do tipo gradiente em relação à posição e ao momento, respectivamente. Para dar significado a essa equação, precisamos calcular a contribuição do termo de colisão. Considerando apenas colisões binárias, que devem ser dominantes num gás diluído, podemos escrever

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} \delta t = (R_f - R_i) \delta t, \quad (3)$$

onde  $R_i d^3 \vec{r} d^3 \vec{p} \delta t$  é o número de colisões (binárias) ocorrendo entre os instantes  $t$  e  $t + \delta t$  com uma das moléculas *iniciais* “dentro do volume”  $d^3 \vec{r} d^3 \vec{p}$ , enquanto  $R_f d^3 \vec{r} d^3 \vec{p} \delta t$  é o número de colisões no intervalo  $\delta t$  com uma das moléculas *finais* dentro do volume  $d^3 \vec{r} d^3 \vec{p}$ .

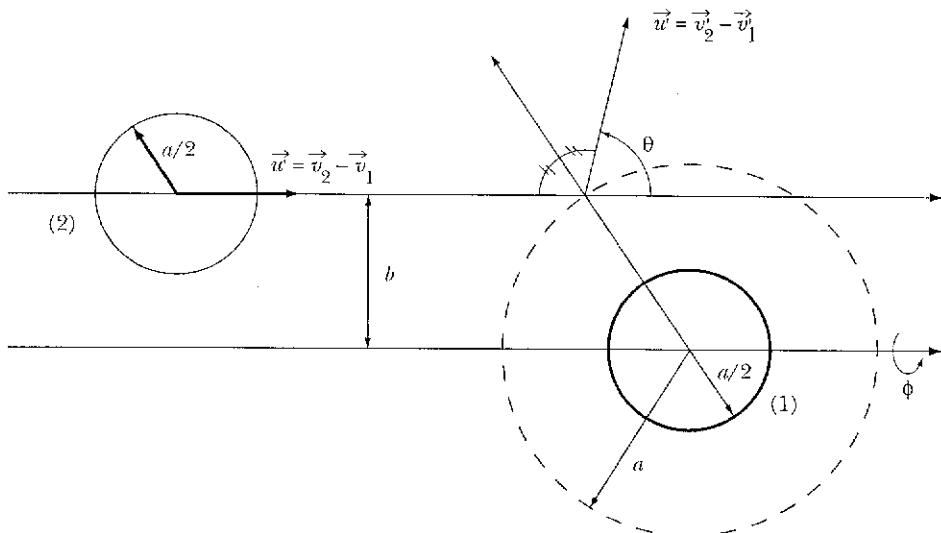


Figura 15.1 Esquema da colisão entre duas esferas rígidas de diâmetro  $a$ . No esquema estão indicadas as velocidades relativas  $\vec{u}$  e  $\vec{u}'$ , antes e depois do choque, o parâmetro de impacto  $b$  e o ângulo de espalhamento  $\theta$ .

Vamos fazer um cálculo mecânico simplificado para um gás de esferas rígidas de diâmetro  $a$  (ver esquema indicado na figura 15.1), distribuídas uniformemente no espaço (ou seja, supondo que a função de distribuição  $f$  seja independente da posição  $\vec{r}$ ) na ausência de uma força externa. Consideremos, por exemplo, uma

certa molécula (1), com velocidade  $\vec{v}_1$  “dentro do volume”  $d^3 \vec{v}_1$  no espaço das velocidades, e outra molécula (2), com velocidade  $\vec{v}_2$  dentro de  $d^3 \vec{v}_2$ . Na figura 15.1,  $\vec{v}'_1$  e  $\vec{v}'_2$  são as velocidades depois da colisão,  $b$  é o parâmetro de impacto e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento. O cilindro de colisão tem o volume elementar  $(u\delta t) (db) (bd\phi)$ , onde  $\phi$  é uma coordenada angular cilíndrica e  $u = |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|$  é o módulo da velocidade relativa. Quando o centro da molécula (2) estiver dentro desse volume elementar, ela certamente se choca com a molécula (1) durante o intervalo de tempo  $\delta t$ . Observando a figura, temos

$$\operatorname{sen} \frac{\pi - \theta}{2} = \frac{b}{a} , \quad (4)$$

de onde vem a forma diferencial

$$db = -\frac{a}{2} \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} d\theta . \quad (5)$$

Portanto, o volume do cilindro elementar de colisão pode ser escrito na forma

$$ubdbd\phi\delta t = \frac{1}{2} ua^2 \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) d\theta d\phi \delta t = \frac{1}{4} a^2 u d\Omega \delta t , \quad (6)$$

onde  $d\Omega = \operatorname{sen}\theta d\theta d\phi$  é o ângulo sólido de espalhamento. Então, temos

$$R_i \delta t d^3 \vec{v}_1 = \int_{v_2} \int_{\Omega} \left[ |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \frac{a^2}{4} d\Omega \delta t \right] f(\vec{v}_1, \vec{v}_2, t) d^3 \vec{v}_1 d^3 \vec{v}_2 , \quad (7)$$

onde estamos introduzindo a distribuição  $f(\vec{v}_1, \vec{v}_2, t)$ , tal que

$$f(\vec{v}_1, \vec{v}_2, t) d^3 \vec{v}_1 d^3 \vec{v}_2 d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2$$

forneça o número de pares de moléculas no instante  $t$  com coordenadas dentro dos volumes elementares  $d^3 \vec{v}_1 d^3 \vec{r}_1$  e  $d^3 \vec{v}_2 d^3 \vec{r}_2$ , respectivamente. Para prosseguir, somos obrigados a fazer uma hipótese de independência estatística, conhecida como *Stosszahlansatz* ou *hipótese do caos molecular*, que representa o ponto nevrálgico do método de Boltzmann. De acordo com o *Stosszahlansatz*, que não pode ser justificado em bases puramente mecânicas, vamos supor que as velocidades moleculares estejam descorrelacionadas, ou seja, que

$$f(\vec{v}_1, \vec{v}_2, t) = f(\vec{v}_1, t)f(\vec{v}_2, t) . \quad (8)$$

Portanto, vamos escrever a equação (7) na forma

$$R_i \delta t d^3 \vec{v}_1 = \int_{\Omega} \frac{1}{4} a^2 d\Omega \int_{v_2} |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| f(\vec{v}_1, t) f(\vec{v}_2, t) d^3 \vec{v}_1 d^3 \vec{v}_2 \delta t . \quad (9)$$

Para obter  $R_f$  basta considerar a colisão inversa,  $(\vec{v}'_1; \vec{v}'_2) \rightarrow (\vec{v}_1; \vec{v}_2)$ . Temos, então,

$$R_f \delta t d^3 \vec{v}_1 = \int_{\Omega} \frac{1}{4} a^2 d\Omega \int_{v'_2} |\vec{v}'_2 - \vec{v}'_1| f(\vec{v}'_1, t) f(\vec{v}'_2, t) d^3 \vec{v}'_1 d^3 \vec{v}'_2 \delta t . \quad (10)$$

Lançando mão das equações de conservação do momento,

$$\vec{v}_1 + \vec{v}_2 = \vec{v}'_1 + \vec{v}'_2 , \quad (11)$$

e da energia cinética na colisão,

$$|\vec{v}_1|^2 + |\vec{v}_2|^2 = |\vec{v}'_1|^2 + |\vec{v}'_2|^2 , \quad (12)$$

podemos facilmente demonstrar as relações

$$|\vec{v}_2 - \vec{v}_1| = |\vec{v}'_2 - \vec{v}'_1| \quad (13)$$

e

$$d^3 \vec{v}_1 d^3 \vec{v}_2 = d^3 \vec{v}'_1 d^3 \vec{v}'_2 . \quad (14)$$

Portanto, temos o termo de colisão

$$\left( \frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{col} = \int_{\Omega} \frac{1}{4} a^2 d\Omega \int_{v_2} d^3 \vec{v}_2 |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) , \quad (15)$$

onde estamos utilizando a notação  $f_1 = f(\vec{v}_1, t)$ ,  $f'_1 = f(\vec{v}'_1, t)$ , e assim por diante. Nessas circunstâncias (isto é, para um sistema espacialmente uniforme, na ausência

de forças externas), a equação de Boltzmann para as distribuições moleculares é dada pela expressão

$$\left( \frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{col} = \int_{\Omega} \frac{1}{4} a^2 d\Omega \int_{v_2} d^3 \bar{v}_2 |\bar{v}_2 - \bar{v}_1| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) , \quad (16)$$

suplementada pelas leis de conservação (11) e (12).

Com base nesse raciocínio, podemos escrever a equação de transporte de Boltzmann numa situação mais geral, para uma distribuição molecular da forma  $f = f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ , na presença de uma força externa  $\vec{F}$  e de colisões binárias caracterizadas por uma seção de choque  $\sigma(\Omega)$  independente das velocidades. Temos, então, a forma geral

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{m} \vec{p}_1 \cdot \vec{\nabla}_r + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{p_1} \right) f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} = \\ & = \int_{\Omega} \sigma(\Omega) d\Omega \int_{p_2} d^3 \vec{p}_2 |\vec{p}_2 - \vec{p}_1| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) , \end{aligned} \quad (17)$$

onde estamos usando a notação  $f_1 = f(\vec{r}, \vec{p}_1, t)$ ,  $f'_1 = f(\vec{r}, \vec{p}'_1, t)$ , e assim por diante. Esta é uma equação íntegro-diferencial, de caráter não-linear, que constitui um formidável problema matemático.

Há uma longa história sobre o desenvolvimento de métodos aproximados para obter a função de distribuição a fim de calcular a evolução temporal de grandezas de interesse físico. O leitor interessado poderia consultar os textos de S. Chapman e T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*, New York, Cambridge University Press, 1953, ou de C. Cercignani, *Mathematical Methods in Kinetic Theory*, New York, Plenum Press, 1969. No restante desta seção vamos nos limitar ao estudo das consequências mais imediatas dessa equação. Nos exercícios deste capítulo apresentamos uma aproximação de ordem zero, capaz de produzir alguns resultados interessantes.

#### (A) O TEOREMA H DE BOLTZMANN

Por simplicidade, vamos considerar um gás diluído na ausência de forças externas. No equilíbrio devemos ter

$$f(\vec{v}, t) \rightarrow f_0(\vec{v}) , \quad (18)$$

ou seja,

$$\int \sigma(\Omega) d\Omega \int_{v_2} d^3 \vec{v}_2 |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| [f_0(\vec{v}'_2) f_0(\vec{v}'_1) - f_0(\vec{v}_2) f_0(\vec{v}_1)] = 0 . \quad (19)$$

Portanto, uma condição *suficiente* para o equilíbrio é dada pela relação

$$f_0(\vec{v}'_2) f_0(\vec{v}'_1) - f_0(\vec{v}_2) f_0(\vec{v}_1) = 0 . \quad (20)$$

Por meio do teorema H, vamos mostrar que esta é também uma condição necessária para o equilíbrio.

O *teorema H* pode ser enunciado da seguinte maneira: se  $f(\vec{v}, t)$  for uma solução da equação de Boltzmann, então a função  $H(t)$ , definida pela expressão

$$H(t) = \int d^3 \vec{v} f(\vec{v}, t) \ln f(\vec{v}, t) , \quad (21)$$

obedece a desigualdade

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 . \quad (22)$$

Ao contrário das grandezas mecânicas, que não distinguem entre o passado e o futuro, a função  $H(t)$  tem uma direção bem definida no tempo, abrindo a possibilidade de conexão com a scgunda lei da termodinâmica (de fato, no equilíbrio, pode-se mostrar que  $-H$  é proporcional à entropia do gás ideal).

Para demonstrar o teorema, vamos escrever

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3 \vec{v} [\ln f + 1] \frac{\partial f}{\partial t} . \quad (23)$$

Portanto,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \rightarrow \frac{dH}{dt} = 0 , \quad (24)$$

ou seja,  $dH/dt = 0$  é uma *condição necessária* para o equilíbrio. Utilizando a equação de Boltzmann, podemos escrever

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3 \vec{v}_1 \int \sigma(\Omega) d\Omega \int d^3 \vec{v}_2 |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) [\ln f_1 + 1] . \quad (25)$$

Trocando as variáveis de integração, também temos

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3 \vec{v}_2 \int \sigma(\Omega) d\Omega \int d^3 \vec{v}_1 |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) [\ln f_2 + 1] . \quad (26)$$

Portanto, temos

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \frac{1}{2} \int d^3 \vec{v}_1 \int \sigma(\Omega) d\Omega \\ &\quad \int d^3 \vec{v}_2 |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) [2 + \ln(f_1 f_2)] . \end{aligned} \quad (27)$$

Mudando mais uma vez as variáveis de integração e levando em conta as equações (13) e (14), também temos

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \frac{1}{2} \int d^3 \vec{v}_1 \int \sigma(\Omega) d\Omega \\ &\quad \int d^3 \vec{v}_2 |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| (f_1 f_2 - f'_1 f'_2) [2 + \ln(f'_1 f'_2)] . \end{aligned} \quad (28)$$

Assim, podemos escrever a expressão

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= -\frac{1}{4} \int d^3 \vec{v}_1 \int d^3 \vec{v}_2 \\ &\quad \int \sigma(\Omega) d\Omega |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| (f_1 f_2 - f'_1 f'_2) [\ln(f_1 f_2) - \ln(f'_1 f'_2)] . \end{aligned} \quad (29)$$

Para demonstrar o teorema, basta lançar mão da desigualdade

$$(y - x)(\ln y - \ln x) \geq 0 , \quad (30)$$

que é válida para quaisquer valores positivos de  $x$  e  $y$  (e que se baseia na concavidade da função logaritmo). A igualdade, que corresponde a  $dH/dt = 0$ , ou seja, à *condição necessária de equilíbrio*, somente se verifica para  $x = y$ , isto é, para  $f_1 f_2 = f'_1 f'_2$ , mostrando que a equação (20) é também uma *condição necessária* para o equilíbrio. Embora haja problemas matemáticos nesse tipo de prova, que só pode ser feita com todo o rigor no caso de um gás de esferas duras (onde é possível provar a existência e a unicidade de uma solução para a equação de Boltzmann e assegurar a convergência de todas as integrais envolvidas), o teorema H permanece como um dos resultados mais sólidos do programa de Boltzmann.

Para obter a distribuição de velocidades no equilíbrio, basta escrever a equação (20) na forma

$$f_0(\vec{v}'_2)f_0(\vec{v}'_1) = f_0(\vec{v}_2)f_0(\vec{v}_1) , \quad (31)$$

ou seja,

$$\ln f_0(\vec{v}'_2) + \ln f_0(\vec{v}'_1) = \ln f_0(\vec{v}_2) + \ln f_0(\vec{v}_1) . \quad (32)$$

Como essa última expressão tem a forma de uma lei de conservação, vamos escrever  $\ln f_0(\vec{v})$  em termos das grandezas (momento e energia cinética) que se conservam durante a colisão. Temos, então,

$$\ln f_0(\vec{v}) = A + B(\vec{v} - \vec{v}_0)^2 , \quad (33)$$

onde  $A$ ,  $B$  e  $\vec{v}_0$  são três parâmetros que devem ser determinados por meio de condições de normalização. Supondo que a velocidade média seja nula,  $\langle \vec{v} \rangle = 0$ , que a energia cinética média seja dada por

$$\left\langle \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T , \quad (34)$$

e que a distribuição seja normalizada,

$$\int d^3 \vec{r} d^3 \vec{v} f_0(\vec{v}) = N , \quad (35)$$

obtemos a distribuição de Maxwell-Boltzmann no equilíbrio estudada nos capítulos anteriores,

$$f_0(\vec{v}) = \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right). \quad (36)$$

A menos do prefator  $N/V$ , inserido para satisfazer a condição de normalização imposta pela equação (35), temos a mesma expressão para a distribuição das velocidades moleculares de um gás ideal clássico obtida no contexto dos ensembles de Gibbs. Vamos agora discutir algumas objeções históricas ao teorema H.

### (B) OBJEÇÕES HISTÓRICAS AO TEOREMA H

No final do século XIX, Boltzmann trabalha num ambiente cultural em que os energéticos (Ostwald, Mach, Duhem) propõem que a termodinâmica macroscópica (de Clausius e Kelvin) seja considerada como o grande modelo de teoria científica. A termodinâmica é uma ciência sistematizadora, de caráter fenomenológico, que prescinde de quaisquer hipóteses (metafísicas) sobre a constituição microscópica da matéria. Boltzmann, no entanto, é um físico realista, que insiste no tratamento de um gás como um sistema formado por partículas microscópicas, obedecendo às leis da mecânica.

A primeira objeção ao teorema H foi proposta em 1876 por Loschmidt, colega de Boltzmann em Viena e firme defensor do atomismo. Loschmidt alega que as leis da mecânica são reversíveis no tempo e que, portanto, não poderiam produzir uma função do tipo  $H$  (ou entropia), com uma direção temporal privilegiada. Para todo o processo em que a entropia aumenta, deveria haver um processo análogo, com as velocidades das partículas invertidas, em que a entropia diminui. Isso significa que o aumento ou a diminuição da entropia dependeriam apenas das condições iniciais do sistema.

Para responder a essa objeção, Boltzmann é levado a esclarecer e enfatizar o caráter estatístico de sua teoria: aponta que está utilizando distribuições estatísticas e supondo que as velocidades das partículas não estejam correlacionadas (*Stosszahlansatz* ou hipótese do caos molecular). Além disso, Boltzmann admite que possam existir condições iniciais que levem a uma diminuição da entropia. Argumenta, no entanto, que no espaço de fase do sistema essas condições correspondem a regiões muito menores do que as regiões associadas às condições iniciais que aumentam a entropia. Segundo Gibbs, citado por Boltzmann no prefácio do segundo volume das suas *Lições sobre a Teoria dos Gases*, “the impossibility of an uncompensated decrease of entropy seems to be reduced to an improbability”. Foram exatamente essas preocupações com o caráter estatístico da segunda lei da termodinâmica que levaram Boltzmann a propor o famoso modelo de um gás

ideal com energias discretizadas (ver capítulos 4 e 5), que mais tarde teria influenciado o próprio Max Planck.

Nos anos subseqüentes ao debate com Loschmidt, Boltzmann participa de várias discussões com seus colegas ingleses, firmes defensores do atomismo e da teoria cinética dos gases, e vai esclarecendo o sentido do teorema H. Sugere-se até mesmo um gráfico da função  $H$  contra o tempo. Em geral,  $H$  deve estar bem próximo de seu valor mínimo, mas pode haver alguns picos bem pronunciados. Uma visualização de  $H$  contra o tempo seria dada por uma sucessão de árvores invertidas, quase todas muito baixas, com galhos horizontais ou quase horizontais; ocasionalmente surgiria uma árvore maior ou mais inclinada, mas a probabilidade de ocorrência diminuiria enormemente com sua altura (ver um esboço de  $H$  contra o tempo  $t$  na figura 15.2).

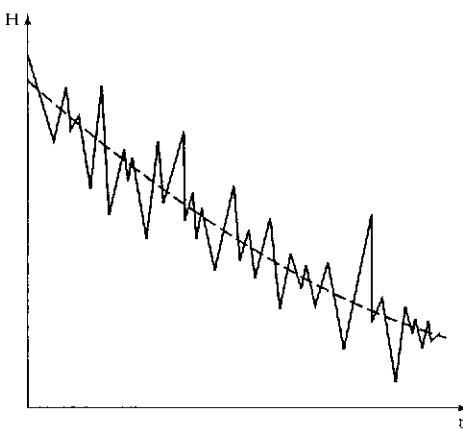


Figura 15.2 Esboço de uma curva típica da função  $H$  contra o tempo. A linha tracejada representa o comportamento “máximo” previsto pela equação de Boltzmann.

Em 1896 surge uma das mais sérias objeções a Boltzmann, proposta por Zermelo, antigo estudante de Planck em Berlim. A objeção de Zermelo se baseia num teorema mecânico demonstrado um pouco antes por Poincaré. Segundo esse teorema, qualquer sistema de partículas, com forças de interação dependendo apenas das posições, sempre retorna, depois de certo tempo  $\tau_R$ , a uma vizinhança arbitrariamente próxima das suas condições de partida. A única condição restritiva é que as coordenadas de posição e de momento sejam limitadas (isto é, que as partículas tenham uma energia finita e que estejam contidas dentro de um recipiente); o teorema somente não é válido para um conjunto muito pequeno (de medida nula) de condições iniciais. É claro que o teorema de Poincaré excluiria a existência de qualquer função mecânica com uma direção privilegiada no tempo!

A resposta de Boltzmann a Zermelo foi imediata: o teorema H não é puramente mecânico, as leis estatísticas são fundamentais para explicar o comportamento de um sistema com um número grande de partículas. Boltzmann também apontou que o período  $\tau_R$  é muito grande, da ordem da idade do universo, para um gás de partículas. Embora haja objeções a esse tipo de cálculo, experiências numéricas recentes, com gases de discos ou esferas rígidas, parecem apoiar inteiramente a suposição de um período extremamente grande [veja, por exemplo, A. Bellemans e J. Orban, *Phys. Lett.* **24A**, 620 (1967) ou A. Aharony, *Phys. Lett.* **37A**, 143 (1971)].

No final do século passado, apesar do apoio de seus colegas ingleses, Boltzmann está claramente na defensiva. No continente europeu a influência dos energetistas é poderosa e todos os fundamentos da teoria cinética são postos à prova, apesar de seus triunfos no cálculo de coeficientes de transporte. Não se deve também esquecer que havia problemas reais: a aplicação do teorema da eqüipartição da energia para o cálculo do calor específico dos gases permanecia um ponto vulnerável da teoria, embora já se apontasse que a estrutura interna das moléculas, revelada por meio das raias espectrais, deveria ser muito mais rica do que se poderia supor na época. Dentro desse clima é que Boltzmann abandona pela primeira vez sua postura realista diante dos fenômenos físicos para introduzir uma hipótese cosmológica, de caráter subjetivista, a fim de justificar o teorema H. Boltzmann sugere que a entropia do universo seja máxima, mas que subsistam flutuações, e que ocasionalmente possam ocorrer vales profundos em que a entropia seja um mínimo. A vida só seria possível no fundo desses vales, subindo em direção ao máximo de entropia. Portanto, para as civilizações existentes, a entropia aumenta; a direção do tempo é altamente subjetiva, dependendo da nossa localização no universo. Hipóteses dessa natureza sobre a seta do tempo vão ser continuamente discutidas na ciência do século XX (ver, por exemplo, o artigo de Joel L. Lebowitz, “Boltzmann’s Entropy and Time’s Arrow”, *Physics Today*, set. 1993, p. 32, onde se aponta a enorme atualidade do pensamento de Boltzmann).

### (C) O MODELO DA URNA DE EHRENFEST

Uma das explicações mais brilhantes sobre a natureza do teorema H — e que também constitui um dos primeiros exemplos da utilização do método estocástico — foi proporcionada por Paul e Tatiana Ehrenfest, no início do século, com a introdução do *modelo da urna*. Vamos considerar duas urnas, 1 e 2, e  $2R$  bolas distintas, numeradas de 1 a  $2R$ . No instante inicial,  $t = 0$ , quase todas as bolas estão na urna 1. Vamos, então, escolher um número aleatório (mediante uma roleta, por exemplo), entre 1 e  $2R$ , e mudar de urna a bola correspondente a esse número. Em seguida, vamos repetir continuamente esse processo, a cada

$\tau$  segundos, sempre mudando de urna a bola correspondente ao número escolhido. Em cada passo do processo temos  $N_1 + N_2 = 2R$ , onde  $N_1$  ( $N_2$ ) é o número de bolas na urna 1 (2). A situação de equilíbrio, depois de muitas jogadas, deve corresponder a  $N_1 = N_2 = R$ . No entanto, deve haver flutuações em torno do equilíbrio, que conduzem a uma distribuição de números de ocupação, como num problema usual de mecânica estatística de equilíbrio. Por outro lado, do ponto de vista dinâmico, seria muito interessante estudar como é que essas flutuações decaem com o tempo a partir de um determinado estado inicial. Dados o valor de  $R$  e as condições iniciais, é fácil utilizar um gerador de números aleatórios de um microcomputador para construir um gráfico de  $N_1 - N_2$  em função do número de passos  $s$  (com o tempo dado por  $t = s\tau$ ). Pode haver picos ou valores muito altos de  $|N_1 - N_2|$ , mas após cada pico a curva tem a tendência de cair novamente, produzindo a forma geral de “árvore invertida” da função  $H$  (ver figura 15.2).

No caso específico do modelo da urna, podemos fazer alguns cálculos probabilísticos de forma analítica. Seja  $P(N_1, s; N_0)$  a probabilidade de encontrar  $N_1$  bolas na urna 1 depois de um conjunto de  $s$  passos (ou seja, no tempo  $t = s\tau$ ), começando com  $N_1 = N_0$  no instante  $t = 0$ . Um estado com  $N_1$  bolas na urna 1 no instante  $(s+1)\tau$  somente poderá ser atingido a partir de estados com  $N_1 - 1$  ou  $N_1 + 1$  bolas na urna 1 no instante de tempo imediatamente anterior  $s\tau$ . Então, devemos ter

$$\begin{aligned} P(N_1, s+1; N_0) &= w(N_1 - 1 \rightarrow N_1)P(N_1 - 1, s; N_0) + \\ &\quad + w(N_1 + 1 \rightarrow N_1)P(N_1 + 1, s; N_0) , \end{aligned} \tag{37}$$

onde é plausível supor que as *probabilidades de transição* sejam dadas pelas expressões

$$w(N_1 - 1 \rightarrow N_1) = \frac{2R - (N_1 - 1)}{2R} \tag{38}$$

e

$$w(N_1 + 1 \rightarrow N_1) = \frac{N_1 + 1}{2R} . \tag{39}$$

Deve-se notar que  $w(N_1 - 1 \rightarrow N_1)$  corresponde à probabilidade, no tempo  $t = s\tau$ , de sortear uma bola da urna 2 [que tem  $2R - (N_1 - 1)$  bolas], enquanto  $w(N_1 + 1 \rightarrow N_1)$  corresponde à probabilidade, nesse mesmo instante, de sortear uma bola da urna 1 (que tem  $N_1 + 1$  bolas). Portanto, a *equação mestra* (37) pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned} P(N_1, s+1; N_0) &= \frac{2R - (N_1 - 1)}{2R} P(N_1 - 1, s; N_0) + \\ &+ \frac{N_1 + 1}{2R} P(N_1 + 1, s; N_0) . \end{aligned} \quad (40)$$

Às vezes, é conveniente adotar uma notação mais simétrica, introduzindo a variável  $n = N_1 - R$  (ou seja, tal que  $N_1 = R + n$ ,  $N_2 = R - n$ , com o equilíbrio dado por  $n = 0$ ). Em termos da nova variável, temos

$$\begin{aligned} P(n, s+1; n_0) &= \frac{R - (n - 1)}{2R} P(n - 1, s; n_0) + \\ &+ \frac{R + (n + 1)}{2R} P(n + 1, s; n_0) , \end{aligned} \quad (41)$$

com a condição inicial  $P(n, 0; n_0) = \delta_{n_0, n}$ , onde  $n_0 = N_0 - R$ . Essa *equação mestra*, que se refere à evolução temporal de uma distribuição de probabilidades, desempenha um papel semelhante ao da equação de transporte de Boltzmann.

Na situação estacionária, correspondente ao equilíbrio, a probabilidade  $P(n, s; n_0)$  não deve depender do tempo  $s$  (nem das condições iniciais). Portanto, a probabilidade de equilíbrio deve satisfazer a equação

$$P(n) = \frac{R - (n - 1)}{2R} P(n - 1) + \frac{R + (n + 1)}{2R} P(n + 1) , \quad (42)$$

cuja solução é dada pela forma binomial

$$P(n) = \frac{(2R)!}{(R+n)!(R-n)!} \left(\frac{1}{2}\right)^{2R} , \quad (43)$$

como poderia ter sido antecipado desde o início por meio de uma aplicação da hipótese das probabilidades iguais, *a priori*. O valor esperado e o desvio quadrático em relação à média são dados por  $\langle n \rangle = 0$  e  $\langle n^2 \rangle = R$ , respectivamente. Para  $R \rightarrow \infty$ , a binomial tende para uma forma gaussiana,

$$P(n) \rightarrow p_G(n) = (\pi R)^{-1/2} \exp\left(-\frac{n^2}{R}\right) . \quad (44)$$

Agora é interessante calcular a evolução temporal do valor esperado,

$$\langle n(s) \rangle = \sum_n n P(n, s; n_0) . \quad (45)$$

Utilizando a equação (41), é fácil mostrar que

$$\langle n(s+1) \rangle = \left(1 - \frac{1}{R}\right) \langle n(s) \rangle . \quad (46)$$

Portanto, tomando  $\langle n(s=0) \rangle = n_0$ , podemos escrever

$$\langle n(s) \rangle = n_0 \left(1 - \frac{1}{R}\right)^s , \quad (47)$$

que fornece um decaimento exponencial quando  $R$  e  $s$  são grandes. De fato, tomando o limite  $s \rightarrow \infty$  (tempos grandes),  $R \rightarrow \infty$  (número grande de bolas),  $\tau \rightarrow 0$  (intervalos muito pequenos), com  $t = s\tau$  e  $1/\gamma = R\tau$  fixos, temos

$$\langle n(s) \rangle \rightarrow n_0 \exp(-\gamma t) , \quad (48)$$

indicando um decaimento exponencial do valor esperado em direção ao seu valor nulo no equilíbrio. Na média o sistema decai para o equilíbrio de forma *irreversível*, como no caso do teorema H (a curva tracejada da figura 15.2 representaria esse comportamento médio).

Pode-se também utilizar o modelo da urna para discutir os tempos de recorrência. O leitor interessado deve consultar o trabalho de Marc Kac, reimpresso em *Selected Papers in Noise and Stochastic Processes*, editado por N. Wax (New York, Dover, 1954). Seja  $P'(n, s; m)$  a probabilidade de o sistema se encontrar pela primeira vez no estado  $n$ , no tempo  $t = s\tau$ , após ter partido do estado  $m$  no instante  $t = 0$ . Então, pode-se mostrar que

$$\sum_{s=1}^{\infty} P'(n, s; n) = 1 , \quad (49)$$

ou seja, cada estado do sistema deve recorrer com probabilidade 1 (que é o análogo do teorema da recorrência de Poincaré). Também se mostra que

$$\tau_R = \sum_{s=1}^{\infty} s\tau P'(n, s; n) = \tau \frac{(R+n)!(R-n)!}{(2R)!} 2^{2R} , \quad (50)$$

que é o análogo do tempo de recorrência de Poincaré. Por exemplo, para  $R=10\,000$ ,  $n=10\,000$  e  $\tau=1s$ , temos

$$\tau_R = 2^{20\,000} \approx 10^{6\,000} \text{ anos} , \quad (51)$$

que é um tempo exageradamente grande! Por outro lado, se  $R+n$  e  $R-n$  são comparáveis,  $\tau_R$  é pequeno. Certamente só tem sentido falar em irreversibilidade quando o tempo de recorrência for suficientemente grande (ou seja, quando as condições iniciais estiverem suficientemente distantes das condições finais de equilíbrio). Quando  $\tau_R$  for pequeno, existem apenas flutuações em torno do equilíbrio.

## 15.2 A HIERARQUIA BBGKY

Para descrever a evolução temporal de um gás clássico de partículas podemos partir da equação de Liouville no espaço de fase. No entanto, em vez de trabalhar com toda a complexidade da distribuição  $\rho$  de pontos representativos do sistema no espaço de fase clássico, é mais conveniente definir distribuições reduzidas de uma partícula ( $f_1$ ), de duas partículas ( $f_2$ ), e assim por diante. O conhecimento do conjunto  $\{f_i\}$  é equivalente ao conhecimento da função de distribuição  $\rho$  (a partir da qual se calculam os valores médios da mecânica estatística). Vamos mostrar que a equação para a evolução temporal de  $f_1$  vai ser escrita em termos da função  $f_2$ , que a equação para a evolução temporal de  $f_2$  é escrita em termos de  $f_3$ , e assim por diante, definindo uma hierarquia de equações acopladas. A dificuldade desse tratamento reside na maneira de truncar a hierarquia, a fim de encontrar as distribuições reduzidas.

### (A) TEOREMA DE LIOUVILLE

Vamos considerar o espaço de fase de um gás clássico de  $N$  partículas, com  $3N$  coordenadas de posição,  $q_1, q_2, \dots$ , e  $3N$  coordenadas de momento,  $p_1, p_2, \dots$ . O número de pontos representativos do sistema, no instante  $t$ , dentro do hipervolume

$$d^{3N}qd^{3N}p = dq_1 \dots dq_{3N}dp_1 \dots dp_{3N} , \quad (52)$$

é dado por  $\rho(q, p, t) d^{3N}qd^{3N}p$ , onde

$$\rho(q, p, t) = \rho(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}, t) . \quad (53)$$

Para um sistema conservativo, caracterizado por um hamiltoniano independente do tempo,

$$\mathcal{H}(q, p) = \mathcal{H}(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) , \quad (54)$$

as equações de Hamilton,

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad \text{e} \quad \dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} , \quad (55)$$

com  $i = 1, \dots, 3N$ , definem as trajetórias dos pontos representativos do sistema no espaço de fase. Devido à unicidade das soluções dessas equações diferenciais, as trajetórias não se cruzam, garantindo a conservação de pontos nesse espaço. Portanto, como já foi feito no capítulo 2, podemos escrever uma equação de continuidade,

$$-\frac{d}{dt} \int_{\Gamma} \rho(q, p, t) d\Gamma = \oint_S \vec{J} \cdot d\vec{S} , \quad (56)$$

onde  $d\Gamma = d^3q d^3p$  é um elemento de volume no espaço de fase  $\Gamma$  e  $d\vec{S}$  é um elemento de área normal à hipersuperfície  $S$  em cada ponto. O fluxo generalizado é dado por

$$\vec{J} = \rho \vec{v} = \rho(\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N}) , \quad (57)$$

onde  $\vec{v} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N})$  é uma velocidade generalizada.

Aplicando o teorema de Gauss, podemos escrever a equação (56) na forma

$$\int_{\Gamma} -\frac{\partial \rho}{\partial t} d\Gamma = \int_{\Gamma} (\vec{\nabla} \cdot \vec{J}) d\Gamma , \quad (58)$$

de onde vem a equação diferencial da continuidade,

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 . \quad (59)$$

A partir da equação (57), o divergente generalizado do fluxo é dado por

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) &= \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right] = \\ &= \rho \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] + \sum_{i=1}^{3N} \left[ \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right].\end{aligned}\quad (60)$$

Utilizando as equações de Hamilton (55), podemos escrever

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = - \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i}. \quad (61)$$

Então, o divergente generalizado do fluxo fica dado por

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] = \{\rho, \mathcal{H}\}, \quad (62)$$

onde  $\{\rho, \mathcal{H}\}$  são os parênteses de Poisson da densidade  $\rho$  com o hamiltoniano  $\mathcal{H}$ . Portanto, o teorema de Liouville pode ser expresso pela relação

$$\{\rho, \mathcal{H}\} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (63)$$

que é equivalente à constatação de que  $\rho$  é uma constante do movimento (com derivada total nula em relação ao tempo).

Num paralelismo com a equação de Schroedinger, o teorema de Liouville também pode ser escrito na forma

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = \mathcal{L} \rho, \quad (64)$$

onde  $i = \sqrt{-1}$  e  $\mathcal{L}$  é o operador liouvilliano. Temos, então, a solução formal

$$\rho = \rho(q, p, t) = \rho(q, p, 0) \exp[-i \mathcal{L} t], \quad (65)$$

que é muito elegante, mas não permite grandes progressos.

Feita essa conexão com os resultados gerais que já haviam sido obtidos no capítulo 2, vamos particularizar os cálculos para coordenadas generalizadas cartesianas e abreviar a notação introduzindo a variável  $z_i = (\vec{r}_i, \vec{p}_i)$ , com

$dz_i = d^3 \vec{r}_i d^3 \vec{p}_i$ . A função de distribuição no espaço de fase  $\Gamma$  vai ser escrita na forma

$$\rho = \rho(z_1, z_2, \dots, z_N, t) = \rho(1, 2, \dots, N, t) . \quad (66)$$

Além disso, vamos considerar distribuições normalizadas,

$$\int \rho(1, 2, \dots, N, t) dz_1 dz_2 \dots dz_N = 1 . \quad (67)$$

Portanto, o valor esperado de uma grandeza qualquer  $O(z_1, \dots, z_N)$  pode ser escrito como

$$\langle O \rangle = \int \dots \int O(1, 2, \dots, N) \rho(1, 2, \dots, N, t) dz_1 dz_2 \dots dz_N . \quad (68)$$

Nessas condições, o teorema de Liouville assume a forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, \mathcal{H}\} = \sum_{i=1}^N \left\{ (\nabla_{\vec{p}_i} \rho) \cdot (\nabla_{\vec{r}_i} \mathcal{H}) - (\nabla_{\vec{r}_i} \rho) \cdot (\nabla_{\vec{p}_i} \mathcal{H}) \right\} , \quad (69)$$

onde estamos usando a notação simplificada  $\nabla_{\vec{r}_i}$  e  $\nabla_{\vec{p}_i}$  para representar os gradientes em relação aos vetores  $\vec{r}_i$  e  $\vec{p}_i$ , respectivamente.

Vamos agora particularizar ainda mais nossas considerações, tomando um hamiltoniano da forma

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + \sum_{i < j} v_{ij} , \quad (70)$$

onde somente se consideram interações entre pares, dadas pelo potencial esfericamente simétrico

$$v_{ij} = v_{ji} = v(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) . \quad (71)$$

Assim, temos

$$\nabla_{\vec{p}_i} \mathcal{H} = \frac{1}{m} \vec{p}_i \quad \text{e} \quad \nabla_{\vec{r}_i} \mathcal{H} = - \sum_{j=1 (j \neq i)}^N \vec{K}_{ij} , \quad (72)$$

onde

$$\vec{K}_{ij} = -\nabla_{r_i} v(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) . \quad (73)$$

Portanto, o teorema de Liouville também pode ser escrito na forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \left\langle \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{m} \vec{p}_i \cdot \nabla_{r_i} - \sum_{j=1(j \neq i)}^N \vec{K}_{ij} \cdot \nabla_{p_i} \right] \right\rangle \rho , \quad (74)$$

ou seja,

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + h_N(1, 2, \dots, N) \right] \rho(1, 2, \dots, N, t) = 0 , \quad (75)$$

onde

$$h_N = \sum_{i=1}^N \frac{1}{m} \vec{p}_i \cdot \nabla_{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1(j \neq i)}^N \vec{K}_{ij} \cdot (\nabla_{p_i} - \nabla_{p_j}) . \quad (76)$$

Nesse ponto, estamos preparados para deduzir as equações da hierarquia BBGKY.

#### (B) FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO REDUZIDAS. DEDUÇÃO DA HIERARQUIA BBGKY

A função de distribuição de partícula única é dada pela expressão

$$\begin{aligned} f_1(\vec{r}, \vec{p}, t) &= \left\langle \sum_{i=1}^N \delta^3(\vec{p} - \vec{p}_i) \delta^3(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\rangle = \\ &= N \int \dots \int dz_2 \dots dz_N \rho(1, 2, \dots, N, t) , \end{aligned} \quad (77)$$

onde estamos adotando a normalização

$$\int f_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3 \vec{r} d^3 \vec{p} = N . \quad (78)$$

Da mesma forma, podemos definir a função de distribuição de  $s$  partículas,

$$f_s(1, 2, \dots, z_s, t) = \frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \dots \int dz_N \rho(1, 2, \dots, N, t) , \quad (79)$$

para  $s = 1, 2, \dots, N$  (o prefator combinatorial indica que não estamos interessados em distinguir qual partícula está em  $z_1$ , em  $z_2$ , e assim por diante). Como já dissemos, a hierarquia BBGKY consiste em estabelecer uma equação para a evolução temporal de  $f_1$  em termos da função  $f_2$ , outra para a evolução de  $f_2$  em termos de  $f_3$ , e assim por diante.

A partir do teorema de Liouville, expresso pela equação (75), podemos escrever

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} = \frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \dots \int dz_N \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \dots \int dz_N h_N \rho . \quad (80)$$

Vamos agora escrever  $h_N$ , dado pela equação (76), na forma

$$h_N = \sum_{i=1}^N S_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1(i \neq j)}^N P_{ij} , \quad (81)$$

onde

$$S_i = \frac{1}{m} \vec{p}_i \cdot \nabla_{r_i} \quad (82)$$

e

$$P_{ij} = \tilde{K}_{ij} \cdot \left( \nabla_{p_i} - \nabla_{p_j} \right) = P_{ji} . \quad (83)$$

Isolando os termos que envolvem apenas as coordenadas  $z_1, z_2, \dots, z_s$ , podemos escrever

$$\begin{aligned} h_N(1, 2, \dots, N) &= \sum_{i=1}^s S_i + \sum_{i=s+1}^N S_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1(i \neq j)}^s P_{ij} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=s+1(i \neq j)}^N P_{ij} + \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N P_{ij} = h_s(1, 2, \dots, s) + \\ &+ h_{N-s}(s+1, s+2, \dots, N) + \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N P_{ij} . \end{aligned} \quad (84)$$

Agora é fácil perceber que

$$\int \dots \int dz_{s+1} \dots dz_N h_{N-s}(s+1, s+2, \dots, N) \rho(1, 2, \dots, N) = 0 , \quad (85)$$

pois: (i) os termos envolvendo gradientes em  $\vec{p}$  têm coeficientes independentes de  $\vec{p}$ ; (ii) os termos envolvendo gradientes em  $\vec{r}$  têm coeficientes independentes de  $\vec{r}$ , e (iii) a função  $\rho$  deve-se anular na superfície externa que delimita o volume do espaço de fase acessível ao sistema. Então, devemos ter

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial t} + h_s \right) f_s &= - \frac{N!}{(N-s)!} \int dz_{s+1} \dots \int dz_N \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N P_{ij} \rho(1, 2, \dots, N, t) = \\ &= \frac{N!}{(N-s-1)!} \int dz_{s+1} \dots \int dz_N \sum_{i=1}^s P_{i,s+1} \rho(1, 2, \dots, N, t) , \end{aligned} \quad (86)$$

pois a soma em  $j$  produz  $N-s$  termos idênticos. A partir dessa última equação também temos

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial t} + h_s \right) f_s &= - \sum_{i=1}^N \int dz_{s+1} P_{i,s+1} \frac{N!}{(N-s-1)!} \int dz_{s+2} \dots \\ &\dots \int dz_N \rho(1, 2, \dots, N, t) = - \sum_{i=1}^s \int dz_{s+1} P_{i,s+1} f_{s+1}(1, 2, \dots, s+1) . \end{aligned} \quad (87)$$

Substituindo a expressão de  $P_{i,s+1}$ , dada pela equação (83), temos

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + h_s \right) f_s = - \sum_{i=1}^s \int dz_{s+1} \vec{K}_{i,s+1} \cdot (\nabla_{\vec{p}_i} - \nabla_{\vec{p}_{s+1}}) f_{s+1}(1, 2, \dots, s+1) . \quad (88)$$

Observando que o termo envolvendo o gradiente em relação a  $\vec{p}_{s+1}$  não contribui (pois fornece um termo que se anula na superfície), temos, finalmente, a hierarquia BBGKY,

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + h_s \right) f_s = - \sum_{i=1}^s \int dz_{s+1} (\vec{K}_{i,s+1} \cdot \nabla_{\vec{p}_i}) f_{s+1}(1, 2, \dots, s+1) , \quad (89)$$

para  $s=1,2,\dots,N$ . Essas equações são certamente equivalentes à equação de Liouville (ou às equações de Hamilton originais) e não esclarecem a questão da irreversibilidade. Há diversas tentativas de desacoplamento, com maior ou menor sucesso, mas que também não proporcionam argumentos categóricos para justificar uma direção privilegiada no tempo. Logo a seguir vamos esboçar um desacoplamento aproximado que conduz à forma usual da equação de Boltzmann (e, portanto, ao teorema H). Ainda como exemplo, vamos introduzir outro tipo de desacoplamento, correspondente a uma espécie de aproximação de campo médio, que produz a equação de Vlasov, com utilidade no estudo de plasmas diluídos, mas apresentando um comportamento reversível no tempo.

### (C) A EQUAÇÃO DE BOLTZMANN A PARTIR DA HIERARQUIA BBGKY

Vamos escrever de maneira explícita as duas primeiras equações da hierarquia BBGKY,

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{m} \vec{p}_1 \cdot \nabla_{r_1} \right) f_1(z_1, t) = - \int dz_2 (\vec{K}_{12} \cdot \nabla_{p_1}) f_2(z_1, z_2, t) , \quad (90)$$

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{m} \vec{p}_1 \cdot \nabla_{r_1} + \frac{1}{m} \vec{p}_2 \cdot \nabla_{r_2} + \frac{1}{2} \vec{K}_{12} \cdot (\nabla_{p_1} - \nabla_{p_2}) \right] f_2(z_1, z_2, t) = \\ & = - \int dz_3 (\vec{K}_{13} \cdot \nabla_{p_1} + \vec{K}_{23} \cdot \nabla_{p_2}) f_3(z_1, z_2, z_3, t) . \end{aligned} \quad (91)$$

A primeira etapa da aproximação para obter a equação de transporte de Boltzmann consiste em abandonar os termos de colisão na segunda equação (com base na argumentação de que há duas escalas de tempo no problema, definidas por  $\vec{p}/m$  e por  $\vec{K}$ , com os tempos de colisão sempre muito menores do que os tempos entre colisões). Portanto, mudando para um sistema de coordenadas em que  $\vec{R} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$ ,  $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ ,  $\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$  e  $\vec{p} = (\vec{p}_2 - \vec{p}_1)/2$ , vamos escrever a segunda equação na forma

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{M} \vec{P} \cdot \nabla_R + \frac{1}{\mu} \vec{p} \cdot \nabla_r + \vec{K}(\vec{r}) \cdot \nabla_p \right] f_2(\vec{P}, \vec{R}, \vec{p}, \vec{r}, t) = 0 , \quad (92)$$

onde  $M = 2m$  é a massa total e  $\mu = m/2$  é a massa reduzida. Mudando para um sistema de centro de massa, com  $\vec{P} = 0$ , temos

$$f_2(\bar{P}, \bar{R}, \vec{p}, \vec{r}, t) \rightarrow f_2(\vec{p}, \vec{r}, t) , \quad (93)$$

ou seja,

$$f_2\left(\vec{p} + \vec{K}(\vec{r})\delta t, \vec{r} + \frac{1}{\mu} \vec{p} \delta t, t + \delta t\right) = f_2(\vec{p}, \vec{r}, t) , \quad (94)$$

indicando que  $f_2$  deve atingir o equilíbrio antes de  $f_1$ .

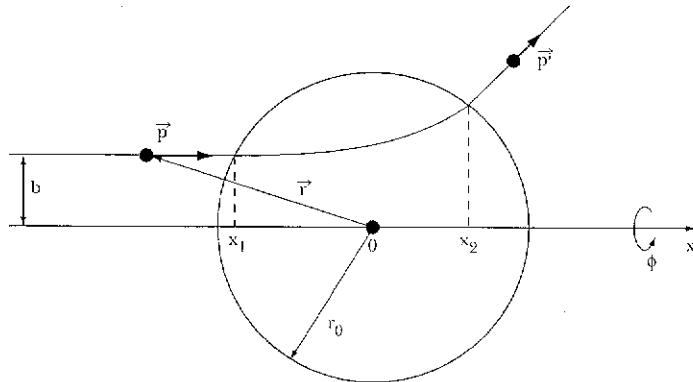


Figura 15.3 Coordenadas relativas para descrever a colisão de duas partículas (que estão correlacionadas apenas dentro de uma esfera de raio  $r_0$ ).

A primeira equação da hierarquia pode ser escrita na forma

$$\left( \frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{col} = - \int dz_2 \vec{K}_{12} \cdot (\nabla_{p_1} - \nabla_{p_2}) f_2(z_1, z_2, t) , \quad (95)$$

onde, por conveniência, foi adicionado o termo em gradiente de  $\vec{p}_2$ , que sempre fornece uma contribuição nula. Então, temos

$$\left( \frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{col} = \frac{1}{m} \int_{r_0} dz_2 (\vec{p}_1 \cdot \nabla_{r_1} + \vec{p}_2 \cdot \nabla_{r_2}) f_2(z_1, z_2, t) , \quad (96)$$

onde vamos supor que as forças de interação se anulam para  $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = r > r_0$ . Usando coordenadas relativas (ver figura 15.3) e abandonando os gradientes em relação a  $\vec{R}$ , temos

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{col} &= \frac{1}{m} \int d^3 \bar{p}_2 \int_{r < r_0}^{x_2} d^3 \bar{r}_2 (\bar{p}_1 - \bar{p}_2) \cdot \nabla_r f_2 = \\ &= \frac{1}{m} \int d^3 \bar{p}_2 |\bar{p}_1 - \bar{p}_2| \int d\phi b db \int_{x_1}^{x_2} dx \frac{\partial}{\partial x} f_2 . \end{aligned} \quad (97)$$

Introduzindo os desacoplamentos

$$f_2(x_1) = f_1(\bar{p}_1) f_1(\bar{p}_2) \quad (98)$$

c

$$f_2(x_2) = f_1(\bar{p}'_1) f_1(\bar{p}'_2) , \quad (99)$$

temos, finalmente, a equação de Boltzmann,

$$\left( \frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{col} = \int d^3 \bar{p}_2 \int d\Omega |\bar{v}_1 - \bar{v}_2| \sigma(\Omega) (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) . \quad (100)$$

O tratamento apresentado nessa seção se baseia na segunda edição do texto de K. Huang (*Statistical Physics*, John Wiley, 1987). O leitor interessado numa discussão mais detalhada deve consultar H. J. Kreutzer, *Non-equilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations*, Oxford, Clarendon Press, 1981.

#### (D) A EQUAÇÃO DE VLASOV

Um truncamento direto da hierarquia de BBGKY consiste em adotar na equação (90) a fatorização

$$f_2(z_1, z_2, t) = f_1(z_1, t) f_1(z_2, t) . \quad (101)$$

Então, temos a expressão aproximada

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{m} \bar{p}_1 \cdot \nabla_{z_1} \right) f_1(z_1, t) = - \int dz_2 \bar{K}_{12} \cdot \nabla_{p_1} [f_1(z_1, t) f_1(z_2, t)] . \quad (102)$$

Observando que

$$\begin{aligned}
 & \int dz_2 \vec{K}_{12} \cdot \nabla_{\vec{p}_1} [f_1(z_1, t) f_1(z_2, t)] = \\
 &= \int dz_2 \left[ -\nabla_{r_1} v(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \cdot \nabla_{\vec{p}_1} f_1(z_1, t) \right] f_1(z_2, t) = \\
 &= -\nabla_{r_1} \left\{ \int dz_2 v(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) f_1(z_2, t) \right\} \cdot \nabla_{\vec{p}_1} f_1(z_1, t) ,
 \end{aligned} \tag{103}$$

temos a *equação de Vlasov*,

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{m} \vec{p}_1 \cdot \nabla_{r_1} - [\nabla_{r_1} \bar{u}(\vec{r}_1, t)] \cdot \nabla_{\vec{p}_1} \right) f_1(z_1, t) = 0 , \tag{104}$$

onde  $\bar{u}$  é um potencial médio ou efetivo, dado por

$$\bar{u}(\vec{r}_1, t) = \int dz_2 v(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) f_1(z_2, t) , \tag{105}$$

que deve ser calculado autoconsistentemente (pois determina e ao mesmo tempo depende de  $f_1$ ).

Contrariamente à equação de Boltzmann, a equação de Vlasov é reversível com o tempo, pois  $f_1(\vec{r}, \vec{p}, t)$  e  $f_1(\vec{r}, -\vec{p}, -t)$  obedecem exatamente a mesma expressão. Portanto, embora possa dar conta do comportamento de um plasma diluído fora do equilíbrio, a equação de Vlasov é incapaz de descrever a evolução irreversível desse plasma para seu estado final de equilíbrio macroscópico.

## EXERCÍCIOS

1. Demonstre as relações (13) e (14).
2. Por meio de um raciocínio cinético elementar, levando em conta apenas ordens de grandeza, mostre que o caminho livre médio das partículas de um gás diluído é dado pela expressão

$$\lambda = \frac{1}{\pi a^2 n} ,$$

onde  $a$  é o diâmetro molecular e  $n = N/V$  é a densidade de moléculas. Obtenha a ordem de grandeza de  $\lambda$  para o hidrogênio no ponto crítico e nas condições normais de pressão e temperatura. Qual a ordem de grandeza de  $\lambda$  para o hidrogênio interestelar (com densidade de aproximadamente uma molécula por  $\text{cm}^3$ )?

3. A velocidade típica das moléculas de um gás ideal é dada por

$$\bar{v} = \left[ \langle \bar{v}^2 \rangle \right]^{1/2} = \left( \frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} .$$

Qual a ordem de grandeza do tempo entre colisões  $\tau$  para o hidrogênio em condições normais?

4. Usando o formalismo desenvolvido para analisar o choque entre duas moléculas, mostre que o tempo entre colisões  $\tau$  num gás diluído de  $N$  partículas é dado pela expressão

$$\frac{N}{\tau} = \int \int R d^3 \bar{v}_1 d^3 \bar{r}_1 ,$$

onde

$$R = \int \frac{1}{4} a^2 d\Omega \int |\bar{v}_1 - \bar{v}_2| f_0(\bar{v}_1) f_0(\bar{v}_2) d^3 \bar{v}_2 ,$$

em que  $a$  é o diâmetro molecular,  $d\Omega$  é um elemento de ângulo sólido e  $f_0(\vec{v})$  é a distribuição de Maxwell-Boltzmann no equilíbrio. Resolvendo a integral multipla, mostre que

$$\frac{1}{\tau} = 4a^2 n \left( \frac{\pi k_B T}{m} \right)^{1/2} .$$

Utilizando a velocidade típica,

$$\bar{v} = \left( \frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} ,$$

mostre que

$$\lambda^{-1} = 4 \left( \frac{\pi}{3} \right)^{1/2} \alpha^2 n ,$$

onde  $\lambda$  tem a mesma ordem de grandeza do resultado obtido no exercício anterior.

5. Considere um gás diluído de partículas carregadas de carga  $q$  e massa  $m$ . Na ausência de campo elétrico externo, a distribuição de velocidades no equilíbrio é dada pela expressão usual de Maxwell-Boltzmann,

$$f_0(\vec{v}) = \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right) .$$

Na presença de um *pequeno* campo elétrico uniforme  $\vec{E}$ , a função de distribuição obedece a equação de transporte de Boltzmann na *aproximação de tempo de colisão*,

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{q}{m} \vec{E} \cdot \vec{\nabla}_v \right) f(\vec{v}, t) = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} = -\frac{f - f_0}{\tau} ,$$

onde  $\tau$  é o tempo característico entre colisões.

- (a) Mostre que, numa aproximação de primeira ordem, podemos escrever

$$f(\vec{v}, t) = f_0(\vec{v}) - \frac{\tau q}{m} \vec{E} \cdot \nabla_v f_0(\vec{v}) .$$

- (b) Utilize esse resultado para mostrar que

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{\tau q}{m} \vec{E} .$$

Portanto,

$$\langle \vec{J} \rangle \equiv \langle qn \vec{v} \rangle = \sigma \vec{E} ,$$

onde a condutividade  $\sigma$  é dada por

$$\sigma = \frac{\tau q^2 n}{m} .$$

Observe que no caso de elétrons metálicos esse resultado é absolutamente provisório (pois deveríamos ter usado a distribuição correta de Fermi-Dirac para descrever o equilíbrio).

6. Calcule uma expressão para a função  $H$  de Boltzmann na situação de equilíbrio de um gás diluído de  $N$  partículas dentro de um recipiente de volume  $V$  a uma temperatura  $T$ . Qual a relação entre a função  $H$  e a entropia do gás?
7. Considere o modelo da urna de Ehrenfest numa situação inicial em que  $N_1 = 90$  e  $N_2 = 10$  (onde  $N_1$  e  $N_2$  são os números de bolas nas urnas 1 e 2, respectivamente). À medida que o tempo passa, a curva  $n(t) = N_1(t) - N_2(t)$  intersecta um determinado valor (por exemplo,  $n = 50$ ) tanto na subida, quando está aumentando, quanto na descida, quando está diminuindo. À primeira vista esse comportamento estaria indicando que  $n(t)$  tem a mesma chance de aumentar ou diminuir quando começa a partir de um determinado valor inicial,  $n(0) = 80$ . Para mostrar que isso não ocorre assim, considere  $n(t)$  em três instantes sucessivos:  $n(t-1)$ ,  $n(t)$  e  $n(t+1)$ . Qual a probabilidade de que  $n(t-1) < n(t) < n(t+1)$ ? Qual a probabilidade de que  $n(t-1) > n(t) > n(t+1)$ ? Qual a probabilidade de que  $n(t) > n(t-1)$  e  $n(t) > n(t+1)$ , ou seja, de que  $n(t)$  seja um máximo local?

## FENÔMENOS FORA DO EQUILÍBRIO. II. MÉTODOS ESTOCÁSTICOS

Em vez de apresentar um esboço da teoria dos *fenômenos estocásticos markovianos*, que estaria com certeza além dos nossos objetivos, vamos discutir apenas alguns exemplos de utilização de métodos estocásticos. Inicialmente deduzimos as equações de *Langevin* e de *Fokker-Planck* para o movimento browniano, estudado por Einstein e Smoluchowski no início deste século. Apresentamos a seguir uma série de argumentos probabilísticos para estabelecer a *equação mestra*, governando a evolução temporal da probabilidade de ocorrência dos estados microscópicos de um sistema. Como já foi apontado anteriormente, obter as probabilidades de transição que comparecem na equação mestra a fim de calcular os valores esperados de grandezas físicas torna-se, em geral, tão difícil quanto desacoplar satisfatoriamente uma hierarquia de equações do tipo BBGKY.

Nos capítulos 13 e 14 discutimos várias propriedades termodinâmicas do modelo de Ising, que é uma espécie de protótipo não-trivial dos modelos que se utilizam em mecânica estatística. O modelo de Ising, *a priori*, não tem nenhuma dinâmica, pois os “spins” são números ( $\pm 1$ ) que não se sujeitam às regras quânticas de comutação (se fossem operadores, ainda poderíamos escrever uma equação de Heisenberg para a evolução temporal). No entanto, pode-se construir uma equação mestra postulando formas plausíveis para as probabilidades de transição (isto é, garantindo que no decorrer do tempo o sistema se encaminhe para estados gibbsianos de equilíbrio). A título de exemplo, vamos apresentar alguns resultados exatos, em uma dimensão, para um *modelo de Ising cinético* de acordo com a *dinâmica de Glauber*.

Finalmente, vamos aproveitar o exemplo do modelo de Ising para mostrar a *dinâmica de Metropolis*, que tem sido amplamente utilizada em simulações numéricas

de Monte Carlo. Com a disseminação de recursos computacionais, as experiências numéricas passaram a ocupar um lugar de importância na física contemporânea. Os métodos estocásticos esclarecem e justificam essas simulações.

## 16.1 MOVIMENTO BROWNIANO. A EQUAÇÃO DE LANGEVIN

O movimento irregular dos grãos de pólen imersos num fluido foi descoberto e caracterizado pelo botânico inglês Robert Brown em 1827. Investigações experimentais subsequentes, apoiadas no desenvolvimento de técnicas de microscopia, revelaram que o fenômeno é bem mais geral, ocorrendo em suspensões de diversos tipos de partículas微scópicas em fluidos não muito viscosos. Segundo Jean Perrin, as pequenas partículas “vont et viennent en tournoyant, montent, descendent, remontent encore sens tendre aucunement vers le repos”. As primeiras teorias sobre o movimento browniano, publicadas independentemente por Einstein (1905) e Smoluchowski (1906), representam aplicações de sucesso das idéias atômisticas da teoria cinética dos gases. No início do século, os estudos do movimento browniano constituíram um elemento importante para o estabelecimento da estrutura atômica da matéria em contraposição às visões energéticas dominantes na Europa.

Supondo que o movimento browniano seja produzido pelas colisões das pequenas partículas com as moléculas do fluido, podemos escrever a *equação de Langevin*

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F} - \alpha \vec{v} + \vec{F}_a(t) , \quad (1)$$

onde  $\vec{v}$  é a velocidade de uma partícula de massa  $m$ ,  $\vec{F}$  é uma força externa,  $\alpha$  é o coeficiente de atrito viscoso e  $\vec{F}_a(t)$  é uma força aleatória (ou estocástica) que representa o bombardeamento incessante das moléculas do fluido. Vamos supor que  $\vec{F}_a(t)$  seja independente da velocidade e que tenha uma variação muito rápida com o tempo (em relação às variações de velocidade da partícula).

Para simplificar a notação, vamos considerar uma situação unidimensional, com força externa nula (a generalização para três dimensões é imediata). Nesse caso, a equação de Langevin adquire a forma

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + F_a(t) \quad (2)$$

ou

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma v + A(t) , \quad (3)$$

onde  $\gamma = \alpha/m > 0$  e  $A(t) = F_a(t)/m$ . Esta é uma equação diferencial de natureza estocástica (ou aleatória). Para resolver o problema, devemos encontrar a densidade de probabilidades  $p(v, t; v_0)$  de que a solução esteja entre  $v$  e  $v + dv$ , no instante de tempo  $t$ , quando  $v = v_0$  no instante inicial  $t = 0$ . Para tempos muito pequenos, devemos ter

$$p(v, t \rightarrow 0; v_0) \rightarrow \delta(v - v_0) . \quad (4)$$

Para tempos muito grandes ( $t \rightarrow \infty$ ), devemos recuperar a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann (para um gás unidimensional), independentemente do valor de  $v_0$ ,

$$p(v, t \rightarrow \infty; v_0) \rightarrow \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right) . \quad (5)$$

De maneira formal, a solução da equação (3) é dada pela expressão

$$v(t) = v_0 \exp(-\gamma t) + \exp(-\gamma t) \int_0^t \exp(\gamma t') A(t') dt' . \quad (6)$$

Portanto, raciocinando em termos de um ensemble de partículas, temos o valor esperado da velocidade

$$\langle v(t) \rangle = v_0 \exp(-\gamma t) + \exp(-\gamma t) \int_0^t \exp(\gamma t') \langle A(t') \rangle dt' . \quad (7)$$

Supondo que a força aleatória tenha valor esperado nulo,

$$\langle A(t) \rangle = 0 , \quad (8)$$

obtemos

$$\langle v(t) \rangle = v_0 \exp(-\gamma t) . \quad (9)$$

Para calcular o valor esperado do desvio quadrático da velocidade, vamos escrever

$$\Delta v = v(t) - \langle v(t) \rangle = \exp(-\gamma t) \int_0^t \exp(\gamma t') A(t') dt' . \quad (10)$$

Portanto,

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle = \exp(-2\gamma t) \int_0^t \int_0^t \exp(\gamma t' + \gamma t'') \langle A(t') A(t'') \rangle dt' dt'' . \quad (11)$$

Vamos agora supor que as forças aleatórias obedeçam a relação

$$\langle A(t') A(t'') \rangle = \Phi(t'' - t') , \quad (12)$$

onde  $\Phi(t)$  é uma função par que se torna apreciável apenas nas vizinhanças imediatas de  $t = 0$ . Então temos

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle = \exp(-2\gamma t) \int_0^t dt' \exp(\gamma t') \int_{-t'}^{t-t'} \exp(\gamma y + \gamma t') \Phi(y) dy . \quad (13)$$

Levando em conta o caráter extremamente localizado de  $\Phi$  nas vizinhanças de  $y = 0$ , ainda podemos escrever

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle = \exp(-2\gamma t) \int_0^t dt' \exp(2\gamma t') \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(y) dy . \quad (14)$$

Introduzindo o parâmetro de tempo

$$\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(y) dy , \quad (15)$$

temos o valor esperado do desvio quadrático,

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle = \frac{\tau}{2\gamma} [1 - \exp(-2\gamma t)] . \quad (16)$$

Para obter o parâmetro  $\tau$  podemos supor que a distribuição de velocidades no equilíbrio seja maxwelliana (isto é, que seja válido o teorema da eqüipartição da energia no limite  $t \rightarrow \infty$ ). Assim, temos

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle = \frac{\tau}{2\gamma} [1 - \exp(-2\gamma t)] \rightarrow \frac{\tau}{2\gamma} = \frac{k_B T}{m} , \quad (17)$$

ou seja,

$$\tau = \frac{2\gamma k_B T}{m} . \quad (18)$$

Portanto, temos, finalmente, o desvio quadrático

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} [1 - \exp(-2\gamma t)] . \quad (19)$$

Para calcular o valor esperado dos momentos de ordem superior, vamos supor que as forças estocásticas obedeçam as relações

$$\langle A(t_1)A(t_2)\cdots A(t_{2n+1}) \rangle = 0 \quad \text{e} \quad (20)$$

$$\langle A(t_1)A(t_2)\cdots A(t_{2n}) \rangle = \sum_{pares} \langle A(t_i)A(t_j) \rangle \langle A(t_k)A(t_l) \rangle \cdots , \quad (21)$$

para  $n = 1, 2, 3, \dots$  (onde a soma deve ser efetuada sobre todas as contrações possíveis dos pares de forças). Não é difícil mostrar que

$$\langle (\Delta v)^{2n+1} \rangle = 0 \quad (22)$$

e

$$\langle (\Delta v)^{2n} \rangle = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1) \langle (\Delta v)^2 \rangle , \quad (23)$$

assegurando a *forma gaussiana* da distribuição de probabilidades  $p(v, t; v_0)$ . Portanto, verificado o caráter gaussiano da distribuição, podemos utilizar os dois primeiros momentos para escrever

$$p(v, t; v_0) = \left[ 2\pi \langle (\Delta v)^2 \rangle \right]^{-1/2} \exp \left[ -\frac{(v - \langle v \rangle)^2}{2 \langle (\Delta v)^2 \rangle} \right], \quad (24)$$

ou seja,

$$p(v, t; v_0) = \left\{ \frac{m}{2\pi k_B T [1 - \exp(-2\gamma t)]} \right\}^{1/2} \exp \left[ -\frac{m [v - v_0 \exp(-\gamma t)]^2}{2k_B T [1 - \exp(-2\gamma t)]} \right]. \quad (25)$$

É fácil perceber que  $p(v, t; v_0)$  tende realmente para a função de Maxwell-Boltzmann, dada pela equação (5), quando  $t \rightarrow \infty$ .

Podemos agora utilizar esses resultados para obter a distribuição de probabilidades  $p(x, t; x_0)$  para os deslocamentos  $x = x(t)$ , tentando estabelecer uma conexão com o problema do caminho aleatório discutido no capítulo 1. Como  $v = dx/dt$ , temos

$$x(t) = x_0 + \int_0^t v(t') dt'. \quad (26)$$

Portanto,

$$\langle x(t) \rangle = x_0 + \int_0^t \langle v(t') \rangle dt'. \quad (27)$$

Utilizando a equação (9) para o valor esperado da velocidade, temos

$$\langle x(t) \rangle = x_0 + \int_0^t v_0 \exp(-\gamma t') dt' = x_0 + \frac{v_0}{\gamma} [1 - \exp(-\gamma t)]. \quad (28)$$

Para calcular o desvio quadrático, vamos escrever

$$\left[ x(t) \right]^2 = x_0^2 + 2x_0 \int_0^t v(t') dt' + \int_0^t \int_0^t v(t') v(t'') dt' dt'' . \quad (29)$$

Portanto,

$$\langle [x(t)]^2 \rangle = x_0^2 + \frac{2x_0 v_0}{\gamma} [1 - \exp(-\gamma t)] + \int_0^t \int_0^t \langle v(t') v(t'') \rangle dt' dt'' . \quad (30)$$

O cálculo da integral dupla dessa expressão precisa ser feito com cuidado. Utilizando a equação (6), podemos escrever

$$\begin{aligned} \langle v(t') v(t'') \rangle &= v_0^2 \exp(-\gamma t' - \gamma t'') + \\ &+ \exp(-\gamma t' - \gamma t'') \int_0^{t'} \int_0^{t''} \exp(\gamma y + \gamma z) \langle A(y) A(z) \rangle dy dz . \end{aligned} \quad (31)$$

Escrevendo  $\langle A(y) A(z) \rangle = \Phi(z - y)$  e fazendo as mesmas hipóteses anteriores sobre a forma da função  $\Phi$ , temos

$$\begin{aligned} \int_0^{t'} \int_0^{t''} \exp(\gamma y + \gamma z) \langle A(y) A(z) \rangle dy dz &= \int_0^{t'} dy \exp(2\gamma y) \int_{-y}^{t''-y} \exp(\gamma w) \Phi(w) = \\ &= \int_0^{t'} dy \exp(2\gamma y) \theta(t'' - y) \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(w) dw = \tau \int_0^{t'} dy \exp(2\gamma y) \theta(t'' - y) , \end{aligned} \quad (32)$$

onde  $\theta(s)$  é a função de Heaviside, isto é,  $\theta(s) = 1$  para  $s > 0$  e  $\theta(s) = 0$  para  $s < 0$ . Então, temos

$$\langle v(t') v(t'') \rangle = \exp(-\gamma t' - \gamma t'') \times \begin{cases} \left[ v_0^2 + \frac{\tau}{2\gamma} (e^{2\gamma t'} - 1) \right] ; & (t'' > t') , \\ \left[ v_0^2 + \frac{\tau}{2\gamma} (e^{2\gamma t''} - 1) \right] ; & (t'' < t') , \end{cases} \quad (33)$$

onde  $\tau = 2\gamma k_B T / m$ , de acordo com a equação (18). Inserindo essas expressões na equação (30), temos o valor esperado

$$\begin{aligned} \langle [x(t)]^2 \rangle &= x_0^2 + \frac{2x_0 v_0}{\gamma} [1 - \exp(-\gamma t)] + \frac{v_0^2}{\gamma^2} [1 - \exp(-\gamma t)]^2 + \\ &+ \frac{k_B T}{m\gamma^2} [2\gamma t - 3 + 4\exp(-\gamma t) - \exp(-2\gamma t)], \end{aligned} \quad (34)$$

de onde vem, finalmente, o desvio quadrático,

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{k_B T}{m\gamma^2} [2\gamma t - 3 + 4\exp(-\gamma t) - \exp(-2\gamma t)]. \quad (35)$$

Nesse ponto, novamente é possível mostrar que a distribuição é gaussiana. Então,

$$p(x, t; x_0, v_0) = \left[ 2\pi \langle (\Delta x)^2 \rangle \right]^{-1/2} \exp \left[ -\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2 \langle (\Delta x)^2 \rangle} \right], \quad (36)$$

onde  $\langle x \rangle$  e  $\langle (\Delta x)^2 \rangle$  são dados pelas equações (28) e (35), respectivamente.

Há dois limites interessantes dessas equações:

- (i) quando  $\gamma t \ll 1$ , ou seja, para tempos suficientemente pequenos,  $t \ll 1/\gamma = m/\alpha$ , temos

$$\langle x \rangle = x_0 + v_0 t - \frac{1}{2} v_0 \gamma t^2 + O(t^3) \quad (37)$$

e

$$\langle x^2 \rangle = x_0^2 + 2x_0 v_0 t + v_0 (v_0 - x_0 \gamma) t^2 + O(t^3), \quad (38)$$

ou seja,  $\langle (\Delta x)^2 \rangle = O(t^3)$ . Resultados desse tipo estão perfeitamente de acordo com uma análise muito simples do movimento, utilizando as leis da mecânica clássica, sem a inclusão da força aleatória dada pela equação (3);

- (ii) quando  $\gamma t \gg 1$ , ou seja, para tempos suficientemente longos,  $t \gg 1/\gamma = m/\alpha$ , temos

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \rightarrow \frac{2k_B T}{m\gamma} t \equiv 2Dt , \quad (39)$$

onde  $D = k_B T / m\gamma$  é o coeficiente de difusão. Esse resultado, que foi deduzido por Einstein e depois verificado nas famosas experiências de Jean Perrin, indica a natureza estocástica do movimento browniano (o desvio padrão é proporcional à raiz do tempo decorrido, como no caso do caminho aleatório estudado no capítulo 1). Para tempos suficientemente longos, podemos escrever

$$p(x, t; x_0, v_0) \rightarrow (4\pi Dt)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(x - x_0 - v_0/\gamma)^2}{4Dt}\right] , \quad (40)$$

que é uma solução da *equação de difusão* em uma dimensão,

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} , \quad (41)$$

apontando o caráter irreversível do movimento browniano.

## 16.2 A EQUAÇÃO DE FOKKER-PLANCK

Para obter a equação de Fokker-Planck, que se refere à evolução das próprias distribuições de probabilidades, vamos inicialmente fazer algumas considerações sobre processos markovianos. Seja  $y_i$  um evento aleatório ocorrendo no instante de tempo  $t_i$  ( $y$  pode designar, por exemplo, o conjunto de variáveis que caracterizam o estado microscópico de um determinado sistema). Uma seqüência de eventos aleatórios,  $(y_1, t_1), (y_2, t_2), (y_3, t_3), \dots$ , com  $t_1 < t_2 < t_3 < \dots$ , é denominada *markoviana* quando a probabilidade de ocorrência de qualquer evento depende apenas da probabilidade de ocorrência do evento imediatamente anterior (isto é, quando a probabilidade de ocorrência de um determinado elemento da seqüência não depende da “história anterior” do sistema). Em todos os exemplos tratados até agora — e na grande maioria dos problemas de interesse físico — estamos sempre nos referindo, implícita ou explicitamente, a seqüências de natureza markoviana.

Utilizando a notação  $P(y_F, t_F; y_I, t_I)$  para designar a probabilidade (condicional) de ocorrência do evento  $y_F$ , no tempo  $t_F$ , dada a ocorrência do evento  $y_I$ , no tempo  $t_I$ , as seqüências markovianas obedecem a relação de Chapman-Kolmogorov,

$$P(y_F, t_F; y_I, t_I) = \sum_k P(y_F, t_F; y_k, t_k) P(y_k, t_k; y_I, t_I), \quad (42)$$

onde o índice  $k$  designa os elementos intermediários, entre o instante inicial  $t_I$  e o instante final  $t_F$ . Numa versão contínua, para densidades de probabilidades, teríamos a forma integral

$$p(y_F, t_F; y_I, t_I) = \int p(y_F, t_F; y_k, t_k) p(y_k, t_k; y_I, t_I) dy_k. \quad (43)$$

Como o instante inicial pode ser escolhido arbitrariamente, as probabilidades condicionais devem depender apenas do lapso decorrido entre os instantes final e inicial de qualquer processo de interesse físico. Portanto, também podemos escrever a relação de Chapman-Kolmogorov na forma

$$p(y_F, t_F - t_I; y_I) = \int p(y_F, t_F - t_k; y_k) p(y_k, t_k - t_I; y_I) dy_k. \quad (44)$$

Considerando a equação (44), vamos introduzir a mudança de variáveis  $t_F - t_I = t + \Delta t$  e  $t_k - t_I = t$ . Então, temos

$$p(y_F, t + \Delta t; y_I) = \int p(y_k, t; y_I) p(y_F, \Delta t; y_k) dy_k. \quad (45)$$

Vamos agora adaptar essa expressão para o caso do movimento browniano. Utilizando a notação introduzida na seção anterior para a distribuição de velocidades, podemos escrever a relação de Chapman-Kolmogorov na forma

$$p(v, t + \Delta t; v_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(v', t; v_0) p(v, \Delta t; v') dv', \quad (46)$$

onde a probabilidade condicional  $p(v, \Delta t; v')$  vai ser interpretada como uma espécie de “probabilidade de transição” entre dois estados com velocidades distintas.

Ainda precisamos fazer mais algumas manipulações a fim de obter a equação de Fokker-Planck. Introduzindo uma função  $\phi(v)$  bem-comportada, podemos utilizar a equação (46) para escrever a forma integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(v, t + \Delta t; v_0) \phi(v) dv = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} p(v', t; v_0) p(v, \Delta t; v') \phi(v) dv' dv . \quad (47)$$

Desenvolvendo em série de Taylor, o lado esquerdo dessa expressão pode ser escrito como

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(v, t + \Delta t; v_0) \phi(v) dv = \langle \phi(v) \rangle + \Delta t \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial p(v, t; v_0)}{\partial t} \phi(v) dv + \dots , \quad (48)$$

onde o valor esperado de  $\phi(v)$  é dado por

$$\langle \phi(v) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} p(v, t; v_0) \phi(v) dv . \quad (49)$$

Da mesma forma, desenvolvendo  $\phi(v)$  em série de Taylor, temos

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} p(v, \Delta t; v') \phi(v) dv &= \int_{-\infty}^{+\infty} dv p(v, \Delta t; v') [\phi(v') + \\ &+ \phi'(v')(v - v') + \frac{1}{2} \phi''(v')(v - v')^2 + \dots] = \\ &= \phi(v') + \phi'(v') A(v') \Delta t + \frac{1}{2} \phi''(v') B(v') \Delta t + \dots , \end{aligned} \quad (50)$$

onde

$$A(v') \Delta t = \int_{-\infty}^{+\infty} p(v, \Delta t; v') (v - v') dv \quad (51)$$

e

$$B(v') \Delta t = \int_{-\infty}^{+\infty} p(v, \Delta t; v') (v - v')^2 dv . \quad (52)$$

Portanto, o lado direito da equação (47) pode ser escrito na forma

$$\begin{aligned}
 & \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} p(v', t; v_0) p(v, \Delta t; v') \phi(v) dv' dv = \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} p(v', t; v_0) [\phi(v') + \phi'(v') A(v') \Delta t + \\
 & \quad + \frac{1}{2} \phi''(v') B(v') \Delta t + \dots] dv' . \tag{53}
 \end{aligned}$$

Fazendo as integrações por partes,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(v', t; v_0) A(v') \phi'(v') dv' = - \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(v') \frac{\partial}{\partial v'} [p(v', t; v_0) A(v')] dv' \tag{54}$$

e

$$\begin{aligned}
 & \int_{-\infty}^{+\infty} p(v', t; v_0) B(v') \phi''(v') dv' = \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(v') \frac{\partial^2}{\partial (v')^2} [p(v', t; v_0) B(v')] dv' , \tag{55}
 \end{aligned}$$

e inscindo todas essas expressões na equação (47), obtemos, finalmente, a *equação de Fokker-Planck*,

$$\frac{\partial p(v, t; v_0)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial v} [A(v) p(v, t; v_0)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} [B(v) p(v, t; v_0)] . \tag{56}$$

A escolha dos coeficientes  $A(v)$  e  $B(v)$  pode ser feita de acordo com diferentes critérios. Por exemplo, adotando a forma gaussiana do tratamento de Langevin para o movimento browniano, temos

$$A(v') = \frac{1}{\Delta t} \int_{-\infty}^{+\infty} (v - v') p(v, \Delta t; v') dv = -\gamma v' \quad (57)$$

e

$$B(v') = \frac{1}{\Delta t} \int_{-\infty}^{+\infty} (v - v')^2 p(v, \Delta t; v') dv = \frac{2k_B T \gamma}{m} = 2\gamma^2 D \quad (58)$$

Então, a equação de Fokker-Planck com a escolha de Langevin é dada pela expressão

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial v} (vp) + \frac{k_B T \gamma}{m} \frac{\partial^2 p}{\partial v^2}, \quad (59)$$

conhecida como equação de Ornstein-Uhlenbeck, que corresponde a um processo de difusão no espaço das velocidades. Com um pequeno esforço algébrico, pode-se mostrar que a distribuição de probabilidades dada pela equação (25) representa, de fato, uma solução dessa equação de Fokker-Planck.

### 16.3 A EQUAÇÃO MESTRA

Para ir além do tratamento de Fokker-Planck, vamos introduzir a *equação mestra* que governa a evolução temporal dos processos estocásticos markovianos. Seja  $P(y, t)$  a probabilidade de encontrar um sistema no estado microscópico  $y$ , num determinado instante de tempo  $t$ . De forma ilustrativa, podemos escrever

$$\frac{\partial}{\partial t} P(y, t) = T_{\text{dentro}} - T_{\text{fora}}, \quad (60)$$

onde a taxa de variação da probabilidade “para dentro” do estado  $y$  é dada por

$$T_{\text{dentro}} = \sum_{y'} P(y', t) w(y' \rightarrow y), \quad (61)$$

com  $w(y' \rightarrow y)$  interpretada como a probabilidade, na unidade de tempo, de que o sistema mude do estado  $y'$  para o estado  $y$ . Da mesma maneira, a taxa de variação da probabilidade “para fora” do estado  $y$  é escrita como

$$T_{fora} = P(y, t) \sum_{y'} w(y \rightarrow y') . \quad (62)$$

Temos, portanto, a equação mestra

$$\frac{\partial}{\partial t} P(y, t) = \sum_{y'} [P(y', t) w(y' \rightarrow y) - P(y, t) w(y \rightarrow y')] . \quad (63)$$

Como já mencionamos anteriormente, toda a dificuldade reside na obtenção das probabilidades de transição  $w(y_1 \rightarrow y_2)$ . Em problemas de interesse físico devemos calcular essas probabilidades de transição a partir de primeiros princípios (o que se torna, em geral, praticamente impossível!) ou adotar formas plausíveis, consistentes com os aspectos físicos subjacentes.

Nos estados estacionários, a probabilidade  $P(y, t)$  não deve ser uma função explícita do tempo, ou seja,

$$\frac{\partial P}{\partial t} = 0 \quad (64)$$

na situação de equilíbrio. Observando a equação (63), uma condição suficiente para o equilíbrio é dada pelo *princípio do balanço detalhado*,

$$P(y', t) w(y' \rightarrow y) = P(y, t) w(y \rightarrow y') , \quad (65)$$

para quaisquer estados  $y$  e  $y'$ . Essa equação de balanço detalhado, como o próprio nome indica, tem um significado intuitivo muito claro: na situação estacionária, devemos ter o mesmo número de transições de  $y$  para  $y'$  ou na direção contrária, de  $y'$  para  $y$ .

Uma das estratégias mais freqüentes nessa área consiste em escolher as taxas  $w(y_1 \rightarrow y_2)$  a fim de satisfazer a equação do balanço detalhado no equilíbrio, ou seja, tal que

$$P(y', t \rightarrow \infty) w(y' \rightarrow y) = P(y, t \rightarrow \infty) w(y \rightarrow y') . \quad (66)$$

Com essa escolha, que em geral não é única, temos certeza de atingir um estado final de equilíbrio para tempos suficientemente grandes. Implicitamente isso já foi feito no capítulo 1, no estabelecimento de uma equação mestra para o problema do caminho aleatório em uma dimensão, e no capítulo anterior, para estudar o modelo da urna de Ehrenfest.

## (A) EXEMPLO: CINÉTICA QUÍMICA

O formalismo estocástico da equação mestra tem uma aplicação bastante intuitiva no estudo de flutuações na cinética das reações químicas. Vamos considerar um exemplo elementar, representado pela reação



onde a molécula  $X$  se transforma na molécula  $Y$  com uma taxa  $k$  (como num processo de decaimento radioativo). Seja  $P_n(t)$  a probabilidade de encontrar  $n$  moléculas do tipo  $X$  no instante de tempo  $t$ . No instante inicial, temos  $N_0$  moléculas do tipo  $X$ , ou seja,  $P_n(0) = \delta_{n,N_0}$ . Adotando a taxa  $k$  para os processos moleculares, é imediato escrever a equação mestra

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = -k n P_n(t) + k(n+1) P_{n+1}(t) . \quad (68)$$

Para resolver a equação (68), é interessante introduzir a função geratriz

$$F(s, t) = \sum_{j=0}^{\infty} P_j(t) s^j , \quad (69)$$

com  $|s| \leq 1$ . Temos, então, a equação diferencial a derivadas parciais,

$$\frac{\partial F}{\partial t} = k(1-s) \frac{\partial F}{\partial s} , \quad (70)$$

cuja solução, com a condição inicial

$$F(s, 0) = \sum_{j=0}^{\infty} P_j(0) s^j = s^{N_0} , \quad (71)$$

é dada por

$$F(s, t) = [1 + (s-1) \exp(-kt)]^{N_0} . \quad (72)$$

Agora é fácil obter a evolução temporal do valor esperado e dos diversos momentos do número  $n$  de moléculas do tipo  $X$ . De fato, temos

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n(t) = \left[ s \frac{\partial F}{\partial s} \right]_{s=1} = N_0 \exp(-kt) , \quad (73)$$

que coincide com a lei da ação das massas, dada pela equação diferencial

$$\frac{d\langle n \rangle}{dt} = -k\langle n \rangle . \quad (74)$$

Portanto, a lei da ação das massas da cinética química deve ser interpretada como uma equação para o valor médio do número de moléculas, na ausência de flutuações estatísticas. O desvio quadrático em relação à média é dado por

$$\begin{aligned} \langle (\Delta n)^2 \rangle &= \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = \left[ s \frac{\partial F}{\partial s} + s^2 \frac{\partial^2 F}{\partial s^2} - \left( s \frac{\partial F}{\partial s} \right)^2 \right]_{s=1} = \\ &= N_o [1 - \exp(-kt)] \exp(-kt) . \end{aligned} \quad (75)$$

Portanto,

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N_o}} , \quad (76)$$

indicando que as flutuações em relação ao comportamento médio são muito pequenas (para um número inicial muito grande de moléculas do tipo  $X$ ).

## (B) JUSTIFICATIVA PROBABILÍSTICA DA EQUAÇÃO MESTRA

A fim de apresentar uma justificativa probabilística para a equação mestra, vamos considerar novamente a relação de Chapman-Kolmogorov para um processo markoviano, dada pela equação (43),

$$p(y_F, t_F; y_I, t_I) = \int p(y_k, t_k; y_I, t_I) p(y_F, t_F; y_k, t_k) dy_k . \quad (77)$$

Integrando sobre as variáveis iniciais, temos

$$\int dy_I p(y_F, t_F; y_I, t_I) = \int dy_I \int p(y_k, t_k; y_I, t_I) p(y_F, t_F; y_k, t_k) dy_k , \quad (78)$$

ou seja,

$$p(y_F, t_F) = \int p(y_k, t_k) p(y_F, t_F; y_k, t_k) dy_k , \quad (79)$$

onde a probabilidade condicional  $p(y_F, t_F; y_k, t_k)$  pode ser interpretada como uma probabilidade de transição.

Vamos agora escrever  $t_F = t_k + \Delta t$ . Então, vem

$$p(y_F, t_k + \Delta t) = \int p(y_k, t_k) p(y_F, t_k + \Delta t; y_k, t_k) dy_k . \quad (80)$$

Também podemos escrever as expansões

$$p(y_F, t_k + \Delta t) = p(y_F, t_k) + \frac{\partial p(y_F, t_k)}{\partial t_k} \Delta t + \dots \quad (81)$$

e

$$p(y_F, t_k + \Delta t; y_k, t_k) = p(y_F, t_k; y_k, t_k) + \frac{\partial p(y_F, t_k; y_k, t_k)}{\partial t_k} \Delta t + \dots , \quad (82)$$

onde

$$p(y_F, t_k; y_k, t_k) = \delta(y_F - y_k) . \quad (83)$$

Inserindo essas últimas expressões na equação (80), temos

$$\frac{\partial p(y_F, t_k)}{\partial t_k} = \int p(y_k, t_k) \frac{\partial p(y_F, t_k; y_k, t_k)}{\partial t_k} dy_k + \dots . \quad (84)$$

Vamos agora escrever

$$\frac{\partial p(y_F, t_k; y_k, t_k)}{\partial t_k} = w_{t_k}(y_k \rightarrow y_F) - \delta(y_k - y_F) \int w_{t_k}(y_k \rightarrow y) dy . \quad (85)$$

Finalmente, inserindo na equação (84), temos a forma usual da equação mestra,

$$\frac{\partial p(y_F, t_k)}{\partial t_k} = \int [p(y_k, t_k)] w_{t_k}(y_k \rightarrow y_F) - \\ - p(y_F, t_k) w_{t_k}(y_F \rightarrow y_k) ] dy_k . \quad (86)$$

## 16.4 MODELO DE ISING CINÉTICO: DINÂMICA DE GLAUBER

O modelo de Ising cinético em uma dimensão, proposto por Glauber, constitui um dos poucos exemplos não-triviais em que propriedades dinâmicas podem ser calculadas exatamente. Como já dissemos, o modelo de Ising não tem uma dinâmica própria: não podemos considerar um espaço de fase clássico; também não podemos estabelecer uma equação de Heisenberg para a evolução temporal de operadores de momento angular (pois os “spins” são números que assumem os valores +1 ou -1). No entanto, adotando formas plausíveis para as probabilidades de transição entre estados, podemos escrever uma equação mestra para a evolução temporal da probabilidade de ocorrência de um estado microscópico do sistema.

Para apresentar a proposta de Glauber, vamos inicialmente considerar um sistema muito simples, constituído por um único spin isolado, na ausência de campo externo. Seja  $P(\sigma, t)$  a probabilidade de encontrar o spin no estado  $\sigma = \pm 1$  no instante de tempo  $t$ . Nesse caso, podemos escrever a equação mestra

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\sigma, t) = -\frac{1}{2} \alpha P(\sigma, t) + \frac{1}{2} \alpha P(-\sigma, t) , \quad (87)$$

onde  $\alpha/2$  é a probabilidade de transição por unidade de tempo entre os estados  $\sigma$  e  $-\sigma$ . No equilíbrio, para  $t \rightarrow \infty$ , com  $\partial P(\sigma, t)/\partial t = 0$ , temos probabilidades iguais para as ocupações dos dois estados de spin. Levando em conta a normalização,

$$P(1, t) + P(-1, t) = 1 , \quad (88)$$

podemos definir o valor esperado do spin,

$$\langle \sigma \rangle = m(t) = \sum_{\sigma} \sigma P(\sigma, t) = P(1, t) - P(-1, t) . \quad (89)$$

Portanto, temos a equação diferencial

$$\frac{d}{dt}m(t) = -\alpha m(t) , \quad (90)$$

cuja solução,

$$m(t) = m(0) \exp(-\alpha t) , \quad (91)$$

indica um decaimento exponencial, com o tempo característico  $\alpha^{-1}$ , em direção ao valor (nulo) de equilíbrio.

No caso mais interessante de um sistema de  $N$  spins,  $P(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N, t)$  é a probabilidade de ocorrência do estado  $\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$  no instante de tempo  $t$ . Designando por  $w_j(\sigma_j)$  a probabilidade por unidade de tempo de que o  $j$ -ésimo spin mude de  $\sigma_j$  para  $-\sigma_j$ , podemos generalizar o tratamento anterior escrevendo a equação mestra

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(\sigma_1, \dots, \sigma_N, t) &= \sum_{j=1}^N w_j(-\sigma_j) P(\sigma_1, \dots, -\sigma_j, \dots, \sigma_N, t) - \\ &\quad - \sum_{j=1}^N w_j(\sigma_j) P(\sigma_1, \dots, \sigma_j, \dots, \sigma_N, t) . \end{aligned} \quad (92)$$

Utilizando uma notação mais compacta, é conveniente escrever

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{\sigma}, t) = \sum_{j=1}^N \left[ w_j(F_j \vec{\sigma}) P(F_j \vec{\sigma}, t) - w_j(\vec{\sigma}) P(\vec{\sigma}, t) \right] , \quad (93)$$

onde o “operador”  $F_j$  atuando sobre o estado  $\vec{\sigma}$  muda o sinal do spin  $\sigma_j$ .

Vamos considerar agora um modelo de Ising unidimensional, com interações restritas aos primeiros vizinhos, dado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -J \sum_{j=1}^N \sigma_j \sigma_{j+1} . \quad (94)$$

Nesse caso, a proposta de Glauber consiste na escolha

$$w_j(\vec{\sigma}) = \frac{1}{2} \alpha \left[ 1 - \frac{1}{2} \gamma \sigma_j (\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1}) \right], \quad (95)$$

onde o parâmetro  $\gamma$  deve ser selecionado impondo a condição de balanço detalhado no equilíbrio. É interessante examinar algumas consequências dessa escolha:

(i) quando os vizinhos,  $\sigma_{j-1}$  e  $\sigma_{j+1}$ , forem positivos,

$$w_j = \frac{1}{2} \alpha [1 - \gamma \sigma_j] ; \quad (96)$$

(ii) quando os vizinhos forem negativos,

$$w_j = \frac{1}{2} \alpha [1 + \gamma \sigma_j] \quad \text{e} \quad (97)$$

(iii) quando os vizinhos tiverem sinais opostos,

$$w_j = \frac{1}{2} \alpha . \quad (98)$$

Portanto,  $0 < \gamma < 1$  deve corresponder a interações ferromagnéticas, enquanto  $1 < \gamma < 0$  deve corresponder ao caso antiferromagnético. Para satisfazer a condição de balanço detalhado no equilíbrio, vamos impor que

$$w_j(F_j \vec{\sigma}) P(F_j \vec{\sigma}, t \rightarrow \infty) = w_j(\vec{\sigma}) P(\vec{\sigma}, t \rightarrow \infty) . \quad (99)$$

Utilizando a notação abreviada,

$$\begin{aligned} P(\vec{\sigma}, t \rightarrow \infty) &= P_o(\sigma_j) \quad \text{e} \\ P(F_j \vec{\sigma}, t \rightarrow \infty) &= P_o(-\sigma_j) , \end{aligned} \quad (100)$$

podemos escrever a equação (99) na forma

$$\frac{w_j(\sigma_j)}{w_j(-\sigma_j)} = \frac{P_o(-\sigma_j)}{P_o(\sigma_j)} . \quad (101)$$

O equilíbrio é caracterizado pelos estados de Gibbs, dados pela distribuição canônica

$$P_o(\sigma_j) = \frac{1}{Z} \exp[-\beta J \sigma_{j-1}\sigma_j + \beta J \sigma_j\sigma_{j+1} + \dots], \quad (102)$$

onde  $Z$  é a função canônica de partição. Portanto, inserindo na equação (101) as expressões das probabilidades de transição, dadas pela equação (95), e as expressões das probabilidades de equilíbrio, dadas pela equação (102), devemos ter

$$\begin{aligned} \frac{w_j(\sigma_j)}{w_j(-\sigma_j)} &= \frac{1 - \frac{1}{2} \gamma \sigma_j (\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1})}{1 + \frac{1}{2} \gamma \sigma_j (\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1})} = \\ &= \frac{\exp[-\beta J \sigma_{j-1}\sigma_j - \beta J \sigma_j\sigma_{j+1}]}{\exp[\beta J \sigma_{j-1}\sigma_j + \beta J \sigma_j\sigma_{j+1}]}, \end{aligned} \quad (103)$$

de onde é fácil obter

$$\gamma = \tanh(2\beta J). \quad (104)$$

Portanto, para o modelo de Ising unidimensional, com interações de primeiros vizinhos e na ausência de campo externo, as probabilidades de transição no esquema de Glauber devem ser dadas por

$$w_j(\sigma_j) = \frac{1}{2} \alpha \left[ 1 - \frac{1}{2} \sigma_j (\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1}) \tanh(2\beta J) \right]. \quad (105)$$

Como a expressão  $(\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1})/2$  somente pode assumir os valores  $+1, -1$  ou  $0$ , também podemos escrever a equação (105) na forma

$$w_j(\sigma_j) = \frac{1}{2} \alpha \left\{ 1 - \sigma_j \tanh[\beta J(\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1})] \right\}. \quad (106)$$

Em termos bem mais gerais, para um modelo de Ising a campo nulo, definido sobre uma rede qualquer, vamos mostrar, um pouco mais adiante, que uma escolha adequada das probabilidades de transição, compatível com o princípio do balanço detalhado, conduz à expressão

$$w_j(\sigma_j) = \frac{1}{2} \alpha \left\{ 1 - \sigma_j \tanh \left[ \beta J \sum_{\delta} \sigma_{j+\delta} \right] \right\}, \quad (107)$$

onde a soma em  $\delta$  percorre os vizinhos do sítio  $j$ . Vale a pena observar que essas escolhas talvez sejam as mais simples, mas absolutamente não constituem as únicas possibilidades. Devem existir diferentes formas das probabilidades de transição, correspondentes a diferentes dinâmicas, que obedecem ao princípio do balanço detalhado e que, portanto, conduzem aos mesmos estados de Gibbs de equilíbrio.

O valor esperado de um spin no sítio  $k$  do modelo de Ising é dado por

$$m_k(t) = \langle \sigma_k \rangle = \sum_{\bar{\sigma}} \sigma_k P(\bar{\sigma}, t). \quad (108)$$

Portanto, utilizando a equação mestra (93), podemos escrever a equação de evolução

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} m_k(t) &= \sum_{\bar{\sigma}} \sigma_k \frac{\partial}{\partial t} P(\bar{\sigma}, t) = \\ &= \sum_{\bar{\sigma}} \sigma_k \sum_{j=1}^N \left[ w_j(F_j \bar{\sigma}) P(F_j \bar{\sigma}, t) - w_j(\bar{\sigma}) P(\bar{\sigma}, t) \right]. \end{aligned} \quad (109)$$

Realizando algumas manipulações algébricas, temos

$$\begin{aligned} \sum_{\bar{\sigma}} \sigma_k \sum_{j=1}^N w_j(F_j \bar{\sigma}) P(F_j \bar{\sigma}, t) &= \sum_{\bar{\sigma}} \sigma_k \sum_{j=1}^N w_j(-\sigma_j) P(-\sigma_j, t) = \\ &= \sum_{\bar{\sigma}} \sigma_k w_k(-\sigma_k) P(-\sigma_k, t) + \sum_{\bar{\sigma}} \sum_{j \neq k} \sigma_k w_j(-\sigma_j) P(-\sigma_j, t) = \\ &= \sum_{\bar{\sigma}} -\sigma_k w_k(\sigma_k) P(\sigma_k, t) + \sum_{\bar{\sigma}} \sum_{j \neq k} \sigma_k w_j(\sigma_j) P(\sigma_j, t) = \\ &= \sum_{\bar{\sigma}} \sum_{j=1}^N \sigma_k w_j(\sigma_j) P(\sigma_j, t) - 2 \sum_{\bar{\sigma}} \sigma_k w_k(\bar{\sigma}) P(\bar{\sigma}, t). \end{aligned} \quad (110)$$

Portanto, podemos colocar a equação (109) na forma

$$\frac{\partial}{\partial t} m_k(t) = -2 \sum_{\vec{\sigma}} \sigma_k w_k(\vec{\sigma}) P(\vec{\sigma}, t) , \quad (111)$$

que é válida para o modelo de Ising em qualquer dimensão.

Para ir adiante, obtendo mais alguns resultados, somos obrigados a restringir o tratamento a redes unidimensionais com interações de primeiros vizinhos. Inserindo as probabilidades de transição, dadas pela equação (105), na equação (111), temos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} m_k(t) &= -2 \sum_{\vec{\sigma}} \sigma_k \frac{\alpha}{2} \left[ 1 - \frac{1}{2} \sigma_k (\sigma_{k-1} + \sigma_{k+1}) \tanh(2\beta J) \right] P(\vec{\sigma}, t) = \\ &= \alpha \sum_{\vec{\sigma}} \left[ -\sigma_k + \frac{1}{2} \tanh(2\beta J) (\sigma_{k-1} + \sigma_{k+1}) \right] P(\vec{\sigma}, t) . \end{aligned} \quad (112)$$

Então, nesse caso particular do modelo unidimensional com interações de primeiros vizinhos, obtemos uma equação diferencial simples,

$$\frac{\partial}{\partial t} m_k(t) = -\alpha m_k(t) + \frac{\alpha}{2} \tanh(2\beta J) [m_{k-1}(t) + m_{k+1}(t)] , \quad (113)$$

onde não aparecem acoplamentos com valores esperados de dois ou mais spins. A ausência de uma hierarquia de equações acopladas para os diversos momentos (no estilo da hierarquia BBGKY) permite o estabelecimento de uma solução exata para esse problema. Infelizmente, não há nenhuma solução exata, no estilo de Onsager, para uma rede bidimensional, capaz de exibir anomalias termodinâmicas.

Adotando condições periódicas de contorno,

$$m_k(t) = m_{k+N}(t) , \quad (114)$$

onde  $N$  é inteiro, podemos utilizar uma transformação de Fourier para resolver a equação (113). Vamos escrever

$$\hat{m}_k(t) = \frac{1}{N} \sum_q \hat{m}_q(t) \exp(iqk) , \quad (115)$$

onde  $q$  pertence à primeira zona de Brillouin,

$$q = 0, \pm \frac{2\pi}{N}, \pm 2\frac{2\pi}{N}, \dots, \pi , \quad (116)$$

para  $N$  par. Como as magnetizações são reais, devemos ter

$$\hat{m}_q(t) = \hat{m}_{-q}^*(t) . \quad (117)$$

Então, a partir da equação (113), obtemos

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{m}_q(t) = -\alpha \hat{m}_q(t) + (\alpha \gamma \cos q) \hat{m}_q(t) , \quad (118)$$

onde  $\gamma = \tanh(2\beta J)$ . Portanto,

$$\hat{m}_q(t) = A_q \exp\{-\alpha[1 - \gamma \cos q]t\} , \quad (119)$$

onde  $A_q$  é uma constante, dada pelas condições iniciais, tal que

$$A_q = A_{-q}^* . \quad (120)$$

Inserindo na equação (115), temos, finalmente,

$$m_k(t) = \frac{1}{N} \sum_q A_q \exp\{-\alpha[1 - \gamma \cos q]t + iqk\} , \quad (121)$$

que é uma solução da equação (113).

Partindo de um conjunto muito simples de condições iniciais,  $m_k(t=0) = \delta_{k,0}$  é fácil verificar que  $A_q = 1$ , para qualquer  $q$ . Portanto,

$$m_k(t) = \frac{1}{N} \sum_q \exp\{-\alpha[1 - \gamma \cos q]t + iqk\} . \quad (122)$$

Em particular,

$$m_o(t) = \exp\{-\alpha[1 - \gamma \cos q]t\} , \quad (123)$$

decaindo para o valor nulo de equilíbrio com a constante de tempo  $\tau^{-1} = \alpha(1-\gamma)$ . A magnetização por sítio será dada por

$$m(t) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N m_k(t) = \frac{1}{N} \exp[-\alpha(1-\gamma)t] , \quad (124)$$

decaindo com a mesma constante de tempo.

Esses cálculos foram apresentados a título de ilustração do método estocástico. Embora não seja muito complicado, está fora de nossos objetivos o cálculo das propriedades dinâmicas das diversas funções de correlação (ou o estudo do modelo na presença de um campo externo). O leitor interessado em outros resultados deverá consultar o trabalho original de R. J. Glauber [*J. Math. Phys.* **4**, 294 (1963)]. Para estabelecer contato com os fenômenos de transição de fases, vamos logo a seguir apresentar um cálculo aproximado, do tipo campo médio, para um modelo de Ising tridimensional.

#### (A) DINÂMICA DE GLAUBER NA APROXIMAÇÃO DE CAMPO MÉDIO

Para um modelo de Ising numa rede qualquer, a proposta de Glauber consiste em tomar probabilidades de transição da forma

$$w_j(\sigma_j) = \frac{1}{2} \alpha \left[ 1 - \sigma_j f(\{\sigma_{j+\delta}\}) \right] , \quad (125)$$

onde a função  $f$  depende do conjunto de spins da vizinhança do sítio  $j$ . No equilíbrio devemos ter

$$P_o(\sigma_j) = \frac{1}{Z} \exp \left[ \cdots + \beta J \sigma_j \sum_{\delta} \sigma_{j+\delta} + \cdots \right] . \quad (126)$$

Portanto, utilizando a condição de balanço detalhado, expressa pela equação (101), podemos escrever

$$\frac{w_j(\sigma_j)}{w_j(-\sigma_j)} = \frac{1 - \sigma_j f(\{\sigma_{j+\delta}\})}{1 + \sigma_j f(\{\sigma_{j+\delta}\})} = \exp \left[ -2\beta J \sigma_j \sum_{\delta} \sigma_{j+\delta} \right] , \quad (127)$$

de onde vem que

$$f(\{\sigma_{j+\delta}\}) = \tanh\left[\beta J \sum_{\delta} \sigma_{j+\delta}\right], \quad (128)$$

ficando demonstrada a expressão

$$w_j(\sigma_j) = \frac{1}{2} \alpha \left\{ 1 - \sigma_j \tanh\left[\beta J \sum_{\delta} \sigma_{j+\delta}\right] \right\}, \quad (129)$$

que já havia sido apresentada anteriormente [ver equação (107)].

A aproximação de campo médio consiste em fazer

$$\sum_{\delta} \sigma_{j+\delta} \approx q \langle \sigma_{j+\delta} \rangle = q m(t), \quad (130)$$

onde  $q$  é a coordenação da rede e o valor esperado  $\langle \sigma_{j+\delta} \rangle = m(t)$  não deve depender do sítio escolhido. Então, a probabilidade de transição (129) fica dada por

$$w_j(\sigma_j) = \frac{1}{2} \alpha \left\{ 1 - \sigma_j \tanh[\beta J q m(t)] \right\}. \quad (131)$$

Inserindo essa expressão na equação (111), que foi obtida em termos absolutamente gerais, temos a forma de campo médio

$$\frac{dm}{dt} = -\alpha m + \alpha \tanh[\beta J q m]. \quad (132)$$

Nas vizinhanças do ponto crítico, podemos escrever a expansão

$$\frac{dm}{dt} = \alpha \{-m + \beta J q m + \dots\} = -\alpha \left[ \frac{T - T_c}{T_c} \right] m + \dots, \quad (133)$$

Temos, então, o comportamento assintótico

$$m \approx m_0 \exp\left[-\alpha \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right) t\right], \quad (134)$$

definindo o tempo característico

$$\tau \approx \frac{1}{\alpha} \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-1}, \quad (135)$$

que diverge com o expoente  $\gamma = 1$  para  $T \rightarrow T_c$ . Esse aumento crítico dos tempos de relaxação, que torna as medidas experimentais ou as simulações numéricas muito lentas e dispendiosas, é uma característica marcante dos fenômenos de transição de segunda ordem (embora o expoente crítico de relaxação seja diferente de  $\gamma = 1$ ).

## 16.5 MÉTODO DE MONTE CARLO

A equação mestra também fornece a justificativa para os *métodos de Monte Carlo*, que passaram a ser amplamente utilizados nos últimos anos, refletindo a maior disponibilidade de recursos computacionais. Em mecânica estatística de equilíbrio estamos interessados no cálculo de médias do tipo

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_c A(c) \exp[-\beta \mathcal{H}(c)]}{\sum_c \exp[-\beta \mathcal{H}(c)]}, \quad (136)$$

onde a soma é sobre todas as configurações microscópicas de um sistema dado pelo hamiltoniano  $\mathcal{H}$ . Por exemplo, no caso do modelo de Ising com  $N$  sítios, essa soma deve ser realizada sobre  $2^N$  configurações. Para  $N$  grande, torna-se, então, impraticável utilizar uma fórmula dessa natureza para efetuar cálculos numéricos. A saída consiste em realizar a média sobre um número muito menor, devidamente selecionado, das configurações de equilíbrio mais representativas do sistema,

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_i, \quad (137)$$

Resta saber, no entanto, em que circunstâncias o valor esperado da grandeza  $A$  pode ser obtido por meio dessa média aritmética sobre o número  $M$  de configurações representativas do sistema. Também cabe uma indagação sobre o processo para escolher essas configurações. Questões dessa natureza são que vão ser respondidas pelo método de Monte Carlo.

A idéia do método de Monte Carlo consiste em escolher uma seqüência de configurações independentes, constituindo uma cadeia de Markov. Algumas con-

figurações iniciais são geradas longe do equilíbrio, mas à medida que o tempo passa devem ser geradas muitas configurações típicas de equilíbrio que podem, então, ser utilizadas para realizar a média aritmética da equação (137). Como já vimos, designando por  $w(y \rightarrow y')$  a probabilidade de transição por unidade de tempo entre as configurações  $y$  e  $y'$ , podemos escrever a equação mestra,

$$\frac{\partial}{\partial t} P(y, t) = \sum_{y'} [w(y' \rightarrow y)P(y', t) - w(y \rightarrow y')P(y, t)] . \quad (138)$$

No equilíbrio, ou seja, depois de percorrer um número suficientemente grande de elementos da seqüência, as probabilidades devem tender para os valores de Gibbs,

$$P_o(y) = \frac{1}{Z} \exp[-\beta \mathcal{H}(y)] , \quad (139)$$

onde  $Z$  é a função canônica de partição (para um sistema em contato com um reservatório térmico). Como também já vimos, uma condição suficiente para o equilíbrio é dada pela equação do balanço detalhado,

$$P_o(y)w(y \rightarrow y') = P_o(y')w(y' \rightarrow y) . \quad (140)$$

Portanto, as probabilidades de transição devem ser escolhidas de tal forma que

$$\frac{w(y \rightarrow y')}{w(y' \rightarrow y)} = \exp(-\beta \Delta \mathcal{H}) , \quad (141)$$

onde  $\Delta \mathcal{H}$  é a diferença de energia entre as configurações  $y$  e  $y'$ .

A equação (141) não especifica as probabilidades de transição de maneira unívoca. Duas escolhas muito freqüentes em simulações de Monte Carlo são dadas pelo algoritmo de Glauber,

$$w(y \rightarrow y') = \frac{1}{2\tau} \left[ 1 - \tanh\left(\frac{1}{2}\beta \Delta \mathcal{H}\right) \right] , \quad (142)$$

ou pela prescrição de Metropolis,

$$w(y \rightarrow y') = \begin{cases} \frac{1}{\tau} \exp(-\beta \Delta \mathcal{H}), & \Delta \mathcal{H} > 0 , \\ \frac{1}{\tau} & \Delta \mathcal{H} < 0 , \end{cases} \quad (143)$$

onde pode ser feita a escolha  $\tau = 1$ .

### (A) CÁLCULO DE MONTE CARLO PARA O MODELO DE ISING

Com o objetivo de dar um exemplo prático da utilização do método de Monte Carlo, vamos considerar o modelo de Ising ferromagnético numa rede quadrada, definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j , \quad (144)$$

onde  $\sigma_i = \pm 1$ , para  $i = 1, 2, \dots, N$ , e a soma é sobre pares de primeiros vizinhos. O único parâmetro do problema é o produto  $\beta J$  que define a temperatura. Podemos começar os cálculos com uma rede pequena,  $4 \times 4$  ou  $6 \times 6$ , por exemplo, com condições livres ou condições periódicas de contorno [consultar, por exemplo, D. P. Landau, *Phys. Rev.* **B13**, 2997 (1976), sobre esse problema específico; o texto de K. Binder e D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Berlim, Springer-Verlag, 1988, constitui uma ótima introdução ao método de Monte Carlo]. Para gerar a cadeia de Markov, vamos percorrer as seguintes etapas:

- (i) escolher uma configuração qualquer do sistema de spins (todos os spins positivos, por exemplo);
- (ii) selecionar um sítio qualquer da rede (em geral, podemos fazer escolhas seqüenciais de sítios) e calcular  $r = \exp(-\beta \Delta E)$ , onde  $\Delta E = E_f - E_i$  é a variação de energia associada à mudança de sinal do spin no sítio selecionado. Notar que para economizar tempo de computação é fácil construir uma tabela prévia de valores possíveis de  $\Delta E$  (pois cada spin interage apenas com quatro vizinhos);
- (iii) comparar  $r$  com um número aleatório  $z$  escolhido entre 0 e 1 (há bons geradores de números aleatórios na literatura);
- (iv) mudar o sinal do spin se  $r > z$ , e
- (v) guardar a configuração gerada dessa forma e escolher (seqüencialmente) um novo sítio para voltar à segunda etapa.

Não é difícil se convencer de que esse processo reproduz, de fato, as probabilidades de transição do algoritmo de Metropolis, definido pela equação (143). Desprezando certo número de configurações iniciais, que ainda devem refletir a influência das escolhas de partida, devemos utilizar as configurações restantes para fazer uma média aritmética das grandezas de interesse. Por exemplo, podemos

calcular a energia ou a magnetização (em módulo) para diversos tamanhos de rede. Como não é possível simular um sistema infinito, temos também de desenvolver uma série de técnicas para calcular erros e obter informações por meio de uma análise de tamanhos finitos. Como exercício, sugerimos uma simulação de Monte Carlo para a magnetização (em módulo) do ferromagneto de Ising na rede quadrada (tente escrever um programa para reproduzir os resultados obtidos no trabalho citado de D. P. Landau).

## EXERCÍCIOS

1. A versão unidimensional da equação de Langevin para o movimento browniano na presença de um campo externo pode ser escrita na forma

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma v + f + A(t) ,$$

onde  $f$  é uma constante. No instante inicial,  $v(0) = 0$  e  $x(0) = 0$ .

Obtenha expressões para  $\langle v(t) \rangle$  e  $\langle (\Delta v)^2 \rangle$ , supondo que  $\langle A(t) \rangle = 0$  e que

$$\langle A(t')A(t'') \rangle = \tau \delta(t' - t'') ,$$

onde  $\tau$  é uma constante de tempo. Encontre a dependência de  $\tau$  com a temperatura e o coeficiente de atrito viscoso (relação de flutuação-dissipação).

2. Mostre que a equação de Fokker-Planck associada ao problema anterior pode ser escrita na forma

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial x} - \frac{f}{m} \frac{\partial}{\partial v} \right) p(x, v, t) = \frac{\partial}{\partial v} \left( A \frac{\partial}{\partial v} + B v \right) p(x, v, t) .$$

Obtenha expressões para  $A$  e  $B$ .

3. Considere uma reação química reversível unimolecular,



com taxas diferentes,  $k_1$  e  $k_2$ , nas duas direções. Nas condições iniciais, há  $n_0$  moléculas do tipo  $A$  e nenhuma molécula do tipo  $B$ . Escreva uma equação

mestra para a probabilidade de encontrar  $n$  moléculas do tipo  $A$  no tempo  $t$ . Obtenha a evolução temporal do valor esperado do número de moléculas do tipo  $A$ .

4. O modelo de Ising ferromagnético em uma dimensão na presença de um campo externo é dado pelo hamiltoniano de spin

$$H = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - H \sum_{i=1}^N \sigma_i ,$$

com  $J > 0$  e  $\sigma_i = \pm 1$ . Escreva uma equação mestra para a probabilidade de encontrar esse sistema no estado microscópico  $\vec{\sigma}$  no instante de tempo  $t$ . Qual a forma das probabilidades de transição na dinâmica de Glauber? Obtenha a evolução temporal do valor esperado  $m_k = \langle \sigma_k \rangle$ .

5. Considere um modelo ferromagnético de Ising numa rede quadrada, com interações de primeiros vizinhos, na ausência de campo externo. Escreva um programa de Monte Carlo, baseado no algoritmo de Metropolis, para determinar a dependência com a temperatura da energia interna e da magnetização. Resultados razoáveis já podem ser obtidos com redes  $6 \times 6$  ou  $8 \times 8$ . Discuta os vários aspectos desse cálculo: (i) escolha das condições iniciais; (ii) escolha das condições de contorno; (iii) o número de passos de Monte Carlo (tempo) necessário para atingir uma situação de equilíbrio; (iv) os erros dos resultados obtidos, e (v) a influência do tamanho finito da rede.

Como seriam modificados os resultados utilizando a dinâmica de Glauber (em vez do algoritmo de Metropolis)?

## APÊNDICES

## A.1

### SÉRIE ASSINTÓTICA DE STIRLING

Para obter a forma assintótica de Stirling,

$$n! \approx n^n e^{-n} (2\pi n)^{1/2}, \quad (1)$$

que funciona muito bem para valores grandes de  $n$ , vamos partir da identidade

$$n! = \int_0^\infty x^n e^{-x} dx, \quad (2)$$

que pode ser facilmente verificada mediante uma seqüência de integrações por partes.

Fazendo uma mudança de variáveis, podemos escrever a equação (2) na forma

$$n! = n^{n+1} \int_0^\infty \exp[n(\ln y - y)] dy. \quad (3)$$

Portanto, o problema fica reduzido ao cálculo assintótico da integral

$$I(n) = \int_0^\infty \exp[nf(y)] dy, \quad (4)$$

onde

$$f(y) = \ln y - y . \quad (5)$$

Observando que  $f(y)$  tem um máximo em  $y = y_0 = 1$ , pode-se utilizar o *método de Laplace* para encontrar a forma assintótica de  $I(n)$  (pois, para valores grandes de  $n$ , a contribuição para a integral provém quase que exclusivamente das vizinhanças imediatas desse máximo).

Segundo o método de Laplace, devemos escrever uma expansão de Taylor de  $f(y)$  em torno do máximo  $y_0 = 1$ ,

$$f(y) = -1 - \frac{1}{2}(y-1)^2 + \dots \quad (6)$$

Para obter a forma assintótica de  $I(n)$ , basta abandonar os termos de ordem superior e deformar o contorno a fim de incluir todo o eixo real. Assim, temos

$$\begin{aligned} I(n) &\approx \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-n - \frac{n}{2}(y-1)^2\right] dy = \\ &= e^{-n} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{n}{2}x^2\right) dx = \left(\frac{2\pi}{n}\right)^{1/2} e^{-n} . \end{aligned} \quad (7)$$

Substituindo na equação (3), temos a fórmula assintótica de Stirling, dada pela equação (1). É fácil verificar numericamente, mesmo para valores pequenos de  $n$ , que a fórmula de Stirling representa uma excelente aproximação.

Na maior parte das aplicações em mecânica estatística de equilíbrio, estamos interessados apenas nos primeiros termos da série assintótica

$$\ln n! = n \ln n - n + O(\ln n) , \quad (8)$$

pois os termos da ordem de  $\ln n$  vão desaparecer no “limite termodinâmico”. Para qualquer função contínua  $f(y)$ , com um ponto de máximo em  $y_0 > 0$ , pode-se provar que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln I(n) = f(y_0) , \quad (9)$$

justificando a dedução heurística da série assintótica de Stirling.

Podemos utilizar a identidade (2) para definir a *função gama*,

$$\Gamma(n+1) = \int_0^{+\infty} x^n e^{-x} dx , \quad (10)$$

que concide com  $n!$  para valores inteiros positivos de  $n$ . No entanto, podemos pensar numa função gama, definida por meio da integral (10), para um valor de  $n$  qualquer (em particular, para valores semi-inteiros, desde que a integral faça sentido). É fácil perceber que  $\Gamma(n) = (n-1) \Gamma(n-1)$ ,  $\Gamma(1) = 1$  e  $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ .

## A.2

### INTEGRAIS GAUSSIANAS

A integral gaussiana de maior relevância em física estatística é dada por

$$I_o(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2) dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}, \quad (11)$$

com  $a > 0$ . Para demonstrar esse resultado, vamos escrever

$$[I_o(a)]^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2 - ay^2) dx dy. \quad (12)$$

Em coordenadas polares no plano,  $x = r \cos \theta$ ,  $y = r \sin \theta$ , temos

$$[I_o(a)]^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{2\pi} r \exp(-ar^2) dr d\theta = 2\pi \int_0^{+\infty} \exp(-ar^2) dr = \frac{\pi}{a}, \quad (13)$$

de onde segue a equação (11).

Outras integrais muito freqüentes têm a forma

$$I_n(a) = \int_0^{+\infty} x^n \exp(-ax^2) dx, \quad (14)$$

com  $a > 0$  e  $n \geq 0$ . Para  $n = 1$ , o resultado é direto,

$$I_1(a) = \int_0^{+\infty} x \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2a} . \quad (15)$$

Para outros valores ímpares de  $n$ , basta ir fazendo uma seqüência de integrais por partes. Para  $n = 2$ , temos

$$I_2 = \int_0^{+\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = -\frac{1}{2} \frac{d}{da} I_0(a) = \frac{1}{4a} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} . \quad (16)$$

Portanto, para outros valores pares de  $n$ , devemos ir tomando derivadas sucessivas em relação ao parâmetro  $a$ . Introduzindo a mudança de variáveis  $ax^2 = y$ , também podemos escrever

$$I_n(a) = \frac{1}{2} a^{-(n+1)/2} \int_0^{+\infty} y^{(n-1)/2} e^{-y} dy , \quad (17)$$

ou seja,

$$I_n(a) = \frac{1}{2} a^{-(n+1)/2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) , \quad (18)$$

com a função gama dada pela equação (10).

## A.3

### A FUNÇÃO $\delta$ DE DIRAC

A “função”  $\delta$  de Dirac, definida por meio das propriedades

$$\delta(x) = \begin{cases} 0; & x \neq 0 \\ \infty; & x = 0 \end{cases}, \quad (19)$$

tal que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0), \quad (20)$$

para qualquer função contínua  $f(x)$ , somente pode ser justificada dentro do contexto da “teoria das distribuições” (que, certamente, está além dos propósitos do nosso texto). No entanto, de uma maneira heurística, podemos utilizar uma série de propriedades da “função”  $\delta$  que decorrem da aplicação das regras usuais do cálculo.

Para estabelecer as propriedades da função  $\delta$ , é interessante construir seqüências de funções altamente concentradas,  $\phi_n(x)$ , com  $n = 1, 2, 3, \dots$ , que se chamam *seqüências  $\delta$* , tal que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \phi_n(x) dx = f(0). \quad (21)$$

Por exemplo, as seguintes seqüências δ têm utilidade em física estatística:

(i) função pulso,

$$\phi_n(x) = \begin{cases} n/2; & -1/n < x < 1/n \\ 0; & |x| \geq 1/n; \end{cases}, \quad (22)$$

(ii) lorentziana,

$$\phi_n(x) = \frac{n}{\pi} \frac{1}{1 + n^2 x^2} \quad (23)$$

e

(iii) gaussiana,

$$\phi_n(x) = \frac{n}{\sqrt{\pi}} \exp(-n^2 x^2). \quad (24)$$

Utilizando seqüências desse tipo, podemos obter um conjunto de propriedades da função δ. Em particular, não há problemas para realizar de forma heurística derivadas e integrais, com base nas definições (19) e (20), suplementadas pela forma diferencial

$$\delta(x) = \frac{d}{dx} S(x), \quad (25)$$

onde  $S(x)$  é a função degrau,

$$S(x) = \begin{cases} 0; & x < 0 \\ 1; & x > 0. \end{cases}, \quad (26)$$

Por exemplo, podemos mostrar que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \left[ \frac{d}{dx} \delta(x) \right] dx = -f'(0), \quad (27)$$

dando significado à derivada da função  $\delta$ .

Há uma *representação integral* da função  $\delta$  de enorme importância em física estatística,

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(ikx) dk . \quad (28)$$

Para justificar essa representação, podemos considerar a seqüência

$$\phi_a(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-a^2 k^2 + ikx\right) dk , \quad (29)$$

onde o fator  $\exp(-a^2 k^2)$ , com  $a \neq 0$ , foi incluído para tornar a integral convergente. Formalmente, seríamos tentados a dizer que

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \phi_a(x) . \quad (30)$$

De fato, completando o quadrado no expoente do integrando da equação (29), temos

$$\phi_a(x) = \frac{1}{2\pi} \exp\left(-\frac{x^2}{4a^2}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-a^2\left(k - \frac{ix}{2a^2}\right)^2\right] dk . \quad (31)$$

Porém,

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-a^2\left(k - \frac{ix}{2a^2}\right)^2\right] dk = \int_{-\infty - \frac{ix}{2a^2}}^{+\infty - \frac{ix}{2a^2}} \exp(-a^2 z^2) dz = \\ & = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-a^2 z^2) dz = \frac{\sqrt{\pi}}{a} , \end{aligned} \quad (32)$$

pois a função exponencial é analítica, permitindo a deformação do contorno no plano complexo. Então, temos

$$\phi_a(x) = \frac{1}{2a\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a^2}\right). \quad (33)$$

Fazendo  $n=1/(2a)$ , recuperamos a equação (24), que é uma das mais conhecidas seqüências de suporte da função  $\delta$ .

## A.4

### VOLUME DE UMA HIPERESFERA

O volume de uma hiperesfera de raio  $R$  num espaço de dimensão  $n$  é dado por

$$V_n(R) = \int_{0 \leq x_1^2 + \cdots + x_n^2 \leq R^2} \cdots \int dx_1 \cdots dx_n . \quad (34)$$

Certamente  $V_n(R)$  será proporcional a  $R^n$ . Portanto, podemos escrever

$$V_n(R) = A_n R^n , \quad (35)$$

onde  $A_n$  é um prefator que depende apenas da dimensionalidade  $n$  do espaço. Então, temos

$$\delta V_n(R) = n A_n R^{n-1} \delta R = S_n(R) \delta R , \quad (36)$$

onde  $S_n(R)$  é a área da hiperesfera de raio  $R$ . Usando a notação do capítulo 4, temos o volume da hipercorona esférica (de raio  $R$  e espessura  $\delta R$ , num espaço de dimensão  $n$ ),

$$\Omega_n(R; \delta R) = S_n(R) \delta R = C_n R^{n-1} \delta R , \quad (37)$$

onde  $C_n = n A_n$ .

Para calcular o coeficiente  $C_n$ , vamos observar que

$$\begin{aligned} & \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2) dx \right]^n = \\ & = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax_1^2 - \cdots - ax_n^2) dx_1 \cdots dx_n = \left( \frac{\pi}{a} \right)^{n/2} \end{aligned} \quad (38)$$

Mas também podemos escrever

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax_1^2 - \cdots - ax_n^2) dx_1 \cdots dx_n = \\ & = \int_0^{\infty} \exp(-aR^2) nA_n R^{n-1} dR = \\ & = \frac{nA_n}{2a^{n/2}} \int_0^{\infty} x^{\frac{n}{2}-1} e^{-x} dx = \frac{nA_n}{2a^{n/2}} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right). \end{aligned} \quad (39)$$

Portanto,

$$\left( \frac{\pi}{a} \right)^{n/2} = \frac{nA_n}{2a^{n/2}} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right), \quad (40)$$

de onde vem que

$$C_n = nA_n = 2 \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}, \quad (41)$$

ou seja,

$$\Omega_n(R; \delta R) = 2 \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} R^{n-1} \delta R. \quad (42)$$

## A.5

### TRANSFORMAÇÕES JACOBIANAS

As propriedades matemáticas dos jacobianos são particularmente úteis para auxiliar na manipulação das derivadas parciais de interesse em termodinâmica.

Dadas as funções  $u = u(x, y)$  e  $v = v(x, y)$ , o jacobiano é definido pelo determinante

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}. \quad (44)$$

Portanto, a derivada parcial de  $u$  em relação a  $x$  pode ser escrita em termos de um jacobiano,

$$\left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)}. \quad (45)$$

As seguintes propriedades dos jacobianos são suficientes na maior parte das aplicações em termodinâmica:

$$(i) \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)}; \quad (46)$$

$$(ii) \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(r, s)} \frac{\partial(r, s)}{\partial(x, y)} \quad \text{e} \quad (47)$$

$$(iii) \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \left\{ \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} \right\}^{-1} \quad . \quad (48)$$

Como exemplo de utilização dos jacobianos, vamos calcular a derivada  $(\partial T / \partial p)_s$ , que surge no contexto da análise da compressão adiabática de um fluido simples, em termos de derivadas termodinâmicas conhecidas ( $\kappa_T$ ,  $c_p$  ou  $\alpha$ ). Então, temos

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s &= \frac{\partial(T, s)}{\partial(p, s)} = \frac{\partial(T, s)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(p, s)} = - \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \frac{\partial(T, p)}{\partial(s, p)} = \\ &= - \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \left\{ \frac{\partial(s, p)}{\partial(T, p)} \right\}^{-1} = - \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \left\{ \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (49)$$

onde as duas últimas derivadas estão escritas em termos das variáveis independentes  $T$  e  $p$  (ou seja, na representação de Gibbs). Considerando a função energia livre de Gibbs por partícula,  $g = u - Ts + pv$ , temos

$$dg = -sdT + vdp \quad , \quad (50)$$

de onde vêm as relações

$$-s = \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p \quad \text{e} \quad v = \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T \quad . \quad (51)$$

Portanto,

$$\left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -v\alpha \quad . \quad (52)$$

Utilizando a definição do calor específico a pressão constante,

$$c_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p , \quad (53)$$

temos

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{T v \alpha}{c_p} . \quad (54)$$

## A.6

### MÉTODO DO PONTO DE SELA

O método do ponto de sela é utilizado para obter a forma assintótica, para  $N$  grande, de integrais do tipo

$$I(N) = \int_C \exp[Nf(z)] dz , \quad (55)$$

onde  $f(z)$  é uma função analítica e  $C$  é um determinado contorno no plano complexo (a forma assintótica da versão real dessa integral, ao longo do eixo  $x$ , pode ser obtida a partir do método de Laplace).

Escrevendo  $f(z) = u(x, y) + iv(x, y)$ , a contribuição mais significativa para  $I(N)$  vem das regiões do contorno em que  $u(x, y)$  é muito grande. A idéia do método consiste em deformar o contorno a fim de passar pelo ponto estacionário de  $u$  numa direção convenientemente escolhida (a fim de calcular uma integral gaussiana simples).

Devido às condições de Cauchy-Riemann,

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} \quad \text{e} \quad \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x} , \quad (56)$$

as partes real e imaginária de uma função complexa  $f(z)$  obedecem a equação de Laplace,

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = 0 . \quad (57)$$

Portanto, qualquer extremo da superfície  $u(x, y)$ ,

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial y} = 0 , \quad (58)$$

deve ser um *ponto de sela* (isto é, um mínimo de  $u$  numa direção e máximo na outra, com a forma de uma sela). Além disso, pelas condições de Cauchy-Riemann, um extremo de  $u(x, y)$  também será um extremo de  $v(x, y)$ , ou seja,

$$f'(z_o) = 0 , \quad (59)$$

num ponto de sela  $z_o$ . Vamos, então, escrever a expansão de Taylor

$$f(z) = f(z_o) + \frac{1}{2} f''(z_o)(z - z_o)^2 + \dots . \quad (60)$$

Fazendo

$$f''(z_o) = \rho \exp(i\theta) \quad (61)$$

e

$$(z - z_o) = s \exp(i\phi) , \quad (62)$$

temos

$$f(z) = f(z_o) + \frac{1}{2} \rho s^2 \exp[i(\theta + 2\phi)] + \dots , \quad (63)$$

ou seja,

$$u(x, y) \approx u(x_o, y_o) + \frac{1}{2} \rho s^2 \cos(\theta + 2\phi) \quad (64)$$

e

$$v(x, y) \approx v(x_o, y_o) + \frac{1}{2} \rho s^2 \sin(\theta + 2\phi) . \quad (65)$$

Para atravessar um ponto de sela na direção do máximo da parte real, vamos fazer a escolha  $\cos(\theta + 2\phi) = -1$ , que corresponde a  $\sin(\theta + 2\phi) = 0$ , ou seja,  $v \approx v(x_o, y_o)$ . Então, ao longo do caminho deformado de integração,  $v(x, y) \approx v(x_o, y_o)$ , impedindo que o fator  $\exp(iNv)$  no integrando de  $I(N)$  seja capaz de produzir oscilações de caráter destrutivo. Portanto, temos a forma assintótica

$$\begin{aligned} I(N) &\sim \exp[Nf(z_o)] \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{1}{2} \rho s^2 N\right] \exp(i\phi) ds = \\ &= \exp[Nf(z_o)] \left(\frac{2\pi}{\rho N}\right)^{1/2} \exp(i\phi) , \end{aligned} \quad (66)$$

onde  $\rho = |f''(z_o)|$  e  $\phi = -\theta/2 \pm \pi/2$  é a inclinação do contorno (o sinal depende do sentido de percurso do caminho deformado). Uma das primeiras aplicações rigorosas do método do ponto de sela a um problema em física estatística foi realizada por T. H. Berlin e M. Kac para obter a solução do “modelo esférico” [ver a descrição de Marc Kac, em *Physics Today* 17, 40 (1964)].

Exemplo: cálculo assintótico (para  $N$  grande) da integral

$$Z(N) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \exp[Nf(z)] dz , \quad (67)$$

onde  $C$  é o círculo unitário em torno da origem e

$$f(z) = v \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} z - \ln z \quad (68)$$

(ver capítulo 7, item 7.2D).

A partir da primeira derivada,

$$f'(z) = v \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} - \frac{1}{z} , \quad (69)$$

temos o ponto de sela

$$z_o = \frac{1}{v} \left( \frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{3/2} . \quad (70)$$

Portanto,

$$f(z_o) = 1 + \ln v - \frac{3}{2} \ln \left( \frac{\beta h^2}{2\pi m} \right) . \quad (71)$$

A partir da segunda derivada,

$$f''(z) = \frac{1}{z^2} , \quad (72)$$

temos

$$f''(z_o) = v^2 \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^3 . \quad (73)$$

Portanto,

$$\rho = |f''(z_o)| = v^2 \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^3 \quad (74)$$

e  $\theta = 0$ . Então, podemos escrever

$$Z(N) \sim \frac{1}{2\pi i} \exp[Nf(z_o)] \left[ \frac{2\pi}{Nv^2} \left( \frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^3 \right]^{1/2} \exp(i\phi) , \quad (75)$$

onde  $\phi = -\theta/2 \pm \pi/2 = \pm \pi/2$ . Notando que a escolha  $\phi = \pi/2$  corresponde ao sentido correto do contorno deformado, temos a forma assintótica

$$Z(N) \sim \left( 2\pi Nv^2 \right)^{-1/2} \left( \frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp[Nf(z_o)] , \quad (76)$$

que fornece o limite

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z(N) = f(z_o) = 1 + \ln v - \frac{3}{2} \ln \left( \frac{\beta h^2}{2\pi m} \right), \quad (77)$$

de acordo com os resultados obtidos no capítulo 7.

## A.7

### CONSTANTES NUMÉRICAS

As seguintes constantes numéricicas (com erro na última casa decimal) surgem com certa freqüência em problemas de física estatística:

(i) carga do elétron

$$e = 1,60210 \times 10^{-19} C$$

(ii) velocidade da luz

$$c = 2,997925 \times 10^8 m/s$$

(iii) constante de Planck

$$h = 6,6256 \times 10^{-34} J \times s$$

(iv) massa de repouso do elétron

$$m_e = 9,1091 \times 10^{-31} kg$$

(v) massa de repouso do próton

$$m_p = 1,67252 \times 10^{-27} kg$$

(vi) número de Avogadro

$$A = 6,02252 \times 10^{23} mol^{-1}$$

(vii) constante de Boltzmann

$$k_B = 1,38054 \times 10^{-23} J/K$$

(viii) constante universal dos gases

$$R = 8,3143 \text{ J} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$$

Em física estatística, também é interessante se lembrar das seguintes ordens de grandeza:

Angstron:  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

Elétron-volt:  $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$

Atmosfera:  $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ Pa}$  (pascal)

Graus Kelvin:  $1 \text{ eV} \rightarrow 10^4 \text{ K}$

Volume molar padrão: 22,4 l a 0°C e pressão de 1 atm.

## BIBLIOGRAFIA

Vários trabalhos sobre tópicos específicos já foram citados diretamente no decorrer do texto. Nessa listagem bibliográfica vamos nos referir a obras de caráter mais geral que serviram de apoio em vários momentos do nosso curso.

### (A) TEXTOS BÁSICOS

- (1) REIF, F. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. New York, McGraw-Hill Book Company, 1965.  
É um texto introdutório, muito acessível mas um tanto detalhado, que contribuiu para a inovação do ensino da física térmica. Há uma versão mais curta, um pouco simplificada, que constitui o quinto volume do *Berkeley Physics Course* (McGraw-Hill, 1965).
- (2) CALLEN, H. B. *Thermodynamics*. New York, John Wiley and Sons, 1960.  
Exposição didática, de excelente qualidade, dá formulação de Gibbs da termodinâmica clássica. Há uma segunda edição, publicada pela John Wiley em 1985, incluindo longa introdução à mecânica estatística de equilíbrio.
- (3) FELLER, W. *Introdução à Teoria das Probabilidades e Suas Aplicações*, Parte I. São Paulo, Edgard Blücher, 1976.  
Trata-se da tradução para o português do excelente texto americano de W. Feller sobre a teoria das probabilidades.
- (4) KUBO, R. *Statistical Mechanics*. Amsterdam, North Holland Publishing Company, 1965.  
A exposição da teoria, em nível um pouco mais avançado, é muito sucinta. No entanto, há uma excelente coleção de problemas, com muitas soluções, que tem sido fartamente utilizada nos cursos de física estatística. Ryogo Kubo, recentemente falecido, tem contribuições importantes na área.

- (5) HUANG, K. *Statistical Mechanics*. New York, John Wiley and Sons, 1963. Trata diversos tópicos de interesse, de forma um pouco mais avançada. Durante muitos anos foi um dos textos americanos mais populares (era utilizado nos cursos de pós-graduação do MIT, onde Kerson Huang ainda é professor de física). Há uma segunda edição, incluindo diversos tópicos modernos, publicada pela John Wiley em 1987.
- (6) LANDAU, L. D. & LIFSHITZ, E. M. *Physique Statistique*. Moscou, edições MIR, 1967. Há também diversas edições publicadas em inglês pela Pergamon Press. Trata-se de um excelente tratado sobre física estatística, contendo todo o desenvolvimento da teoria e muitas aplicações. Faz parte do famoso curso de física teórica de Landau e Lifshitz.
- (7) TOLMAN, R. C. *The Principles of Statistical Mechanics*. Londres, Oxford University Press, 1939. É um texto clássico, muito acessível, discutindo em detalhe os princípios da mecânica estatística (há uma edição da Dover de 1979).
- (8) GIBBS, J. W. *Elementary Principles in Statistical Mechanics*. New Haven, Yale University Press, 1902. O texto clássico de Gibbs ainda apresenta uma grande atualidade (há uma edição da Dover de 1960).
- (9) KITTEL, C. *Thermal Physics*. New York, John Wiley and Sons, 1969. Livro introdutório, de caráter heurístico, mais ou menos no mesmo nível do nosso texto (há uma edição mais recente, em co-autoria com H. Kroemer, publicada pela W. H. Freeman and Sons, New York, 1980). Não deve ser confundido com C. Kittel, *Elementary Statistical Physics*, New York, John Wiley and Sons, 1958, que é um texto compacto e bem mais avançado.
- (10) PATHRIA, R. K. *Statistical Mechanics*. Oxford, Pergamon Press, 1972. É um texto um pouco mais avançado, com muitas aplicações, mas de caráter bem didático.
- (11) WANNIER, G. H. *Statistical Physics*. New York, John Wiley and Sons, 1966. Contém várias aplicações para a física da matéria condensada (há uma edição da Dover de 1987).
- (12) FEYNMAN, R. P. *Statistical Mechanics, A Set of Lectures*. New York, Addison-Wesley Publishing Company, 1972. Notas de aula de R. P. Feynman, redigidas por R. Kikuchi e H. A. Feiveson. Discussão muitas vezes instigante de várias aplicações modernas da física estatística quântica.
- (13) TODA, M.; KUBO, R. & SAITO, N. *Statistical Physics I, Equilibrium Statistical Mechanics*. Berlim, Springer-Verlag, 1983. Texto didático, de caráter um pouco mais avançado. Há um segundo volume sobre fenômenos fora do equilíbrio (R. Kubo, M. Toda e N. Hashitsuma, *Statistical Physics II, Non-equilibrium Statistical Mechanics*, Berlim, Springer-Verlag, 1985).
- (14) MCQUARIE, D. A. *Statistical Mechanics*. New York, Harper and Row Publishers, 1976. Excelente texto em nível de pós-graduação, com várias aplicações para líquidos e soluções, e uma boa introdução ao tratamento de fenômenos fora do equilíbrio. Influenciado pela linha do texto clássico de T. L. Hill, *Statistical Mechanics*, New York, McGraw-Hill Book Company, 1956.
- (15) RUMER, Yu. B. & RYVKIN, M. Sh. *Thermodynamics, Statistical Physics, and Kinetics*. Moscou, edições MIR, 1980.

Texto moderno e didático sobre os princípios e aplicações da física estatística, escrito por um colaborador de Lev Landau. É bem mais extenso e um pouco mais avançado do que o nosso texto.

- (16) CHANDLER, D. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. New York, Oxford University Press, 1987.  
Texto didático moderno, em nível muito acessível. Inclui discussões didáticas sobre transições de fases, o método de Monte Carlo, propriedades de líquidos e fenômenos fora do equilíbrio. Há um pequeno volume de problemas resolvidos (D. Wu e D. Chandler, *Solutions Manual*, New York, Oxford University Press, 1988).
- (17) REICHL, L. E. *A Modern Course in Statistical Physics*. Austin, University of Texas Press, 1980.  
Texto moderno e completo, em nível mais avançado, contendo uma exposição detalhada da teoria e muitas aplicações da física estatística, sob a influência da escola de Bruxelas.
- (18) DIU, B.; GUTHMANN, C.; LEDERER, D. & ROULET, B. *Physique Statistique*. Paris, Hermann editores, 1989.  
É um texto longo e de caráter um pouco mais avançado, cobrindo em detalhe quase todos os aspectos da física estatística, escrito por uma equipe associada aos cursos de mestrado em física da Ecole Normale e das Universidades de Paris VI e VII (B. Diu é co-autor de um texto de sucesso sobre mecânica quântica, escrito dentro do mesmo espírito).
- (19) BAIJAN, R. *Du Microscopique au Macroscopique*. Paris, edições Ellipses, 1982, tomos 1 e 2.  
Texto longo e completo, incluindo tópicos de teoria dos sólidos, que corresponde ao curso de física estatística da Ecole Polytechnique de Paris (há uma edição em inglês, revista e modificada, que acaba de ser publicada pela Springer-Verlag).
- (20) LAGE, Eduardo J. S. *Física Estatística*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1995.  
Texto pioneiro sobre física estatística em língua portuguesa. Além de cobrir toda a mecânica estatística de equilíbrio, de forma paralela ao nosso curso, o livro de Eduardo Lage, professor na Universidade do Porto, dedica um grande espaço ao estudo dos fenômenos fora do equilíbrio.

#### (B) TRANSIÇÕES DE FASES E FENÔMENOS CRÍTICOS (CAPÍTULOS 12, 13 E 14)

Embora desatualizado, ainda permanece interessante o livro de H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, New York, Oxford University Press, 1971. Na fase anterior à proposta das técnicas de grupo de renormalização também deve ser consultado o trabalho de M. E. Fisher em *Reps. Progr. Phys.* **30**, 615 (1967). Os textos de K. Huang (5) e L. E. Reichl (17) contêm capítulos interessantes sobre fenômenos críticos. Os diversos volumes da coleção editada por C. Domb e M. S. Green (e atualmente por J. Lebowitz), *Phase Transitions and Critical Phenomena*, New York, Academic Press, a partir de 1971, fornecem subsídios sobre vários tópicos mais específicos.

Há alguns textos didáticos recentes que devem ser mencionados:

- (21) YEOMANS, J. M. *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. Oxford, Clarendon Press, 1992.  
Texto em nível simples, com um tratamento didático de vários tópicos de interesse.
- (22) BINNEY, J. J.; DOWRICK, N. J.; FISHER, A. J. & NEWMAN, M. E. J. *The Theory of Critical Phenomena*. Oxford, Clarendon Press, 1992.

Texto com um nível um pouco mais avançado e uma discussão detalhada das técnicas de grupo de renormalização.

Os leitores interessados em resultados rigorosos poderiam consultar os seguintes textos:

- (23) THOMPSON, C. J. *Classical Equilibrium Statistical Mechanics*. Oxford, Clarendon Press, 1988.  
Texto em nível bastante acessível, com muitos exemplos.
- (24) RUELLE, D. *Statistical Mechanics*. Amsterdam, W. A. Benjamin, 1969.  
Texto de caráter matemático, de leitura mais difícil (o leitor interessado poderia consultar inicialmente o artigo de R. B. Griffiths no primeiro volume da série editada por C. Domb e M. S. Green).

### (C) FENÔMENOS FORA DO EQUÍLIBRIO (CAPÍTULOS 15 E 16)

Vários textos já citados tratam de forma adequada alguns tópicos da física estatística dos fenômenos fora do equilíbrio: F. Reif (1), K. Huang (5), D. A. McQuarrie (14), L. E. Reichl (17), E. J. S. Lage (20). Para complementar o material desses textos, podemos indicar:

- (25) HAKEN, H. *Synergetics. An Introduction: Non-equilibrium Phase Transitions and Self-organization in Physics, Chemistry and Biology*. Berlim, Springer-Verlag, 1978.  
Texto acessível e instigante, abordando uma série de problemas de caráter interdisciplinar.
- (26) VAN KAMPEN, N. G. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Amsterdam, North Holland, 1983.  
Texto mais avançado, dedicado à equação mestra e às suas aplicações, escrito por um dos grandes especialistas da área.
- (27) KREMER, G. M. *A Equação de Boltzmann e os Processos de Transporte em Gases*. Curitiba, Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, out. 1995.  
Monografia redigida em português, com uma introdução detalhada aos métodos cinéticos modernos.

Sobre a técnica de Monte Carlo aplicada a problemas de física estatística, o leitor interessado poderá consultar os seguintes textos introdutórios:

- (28) BINDER, K. & HEERMANN, D. W. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Berlim, Springer-Verlag, 1988.
- (29) HEERMANN, D. W. *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*. Berlim, Springer-Verlag, 1986.

O número 6 do volume 17 (nov./dez. 1994) da revista *Química Nova*, publicada pela Sociedade Brasileira de Química, é inteiramente dedicado à celebração do sesquicentenário do nascimento de Boltzmann (nesse número há diversos artigos de interesse; em particular, o trabalho de Mauricio D. Coutinho Filho contém uma síntese do desenvolvimento da física estatística).

# ÍNDICE REMISSIVO

## B

Bethe-Peierls, aproximação de, 328

Bogoliubov, transformação de, 286

Boltzmann,

distribuição de, 110

equação de, 368, 389

fator de contagem de, 113, 139

gás de, 108, 131

Bose-Einstein,

condensação de, 236, 241

estatística de, 189

temperatura de, 238

Bósons livres, 235, 244, 247

Boyle, lei de, 66

Bragg-Williams, aproximação de, 322

Brillouin, zona de, 265

## C

Calor específico, 71

dos elétrons, 216

dos sólidos, 272

Caminho aleatório, 22, 32, 34

## Campo

eletromagnético, 257

médio, 305, 322

Caos molecular, 370

Chapman-Kolmogorov, equação de, 405

Cinética química, 411

Clausius-Clapeyron, equação dc, 295

Compressibilidade, 71

Correlações críticas, 321, 341

Curie, lei de, 101, 126

Curie-Weiss,

equação de, 301, 305

modelo de, 326

## D

Debye, modelo de, 272

Desvio padrão, 24

Diagrama de fluxos, 349, 353

Diamagnetismo de Landau, 222

Distribuição

binomial, 22, 380

canônica, 122

gaussiana, 29

**E**

- Efeito  
de IIaas-van Alphen, 228  
Schootky, 107
- Ehrenfest, modelo de, 378
- Einstein, sólido de, 102, 127
- Energia, representação da, 64
- Ensemble, 41
- Ensemble  
canônico, 117, 120, 188  
das pressões, 158  
grande canônico, 165, 188  
microcanônico, 41, 89
- Entalpia, 75
- Entropia, 62, 66, 91, 96, 122
- Equação  
de difusão, 405  
fundamental, 63  
mestra, 409, 412, 424
- Equilíbrio  
mecânico, 69  
térmico, 66
- Escala, teorias de, 337, 356
- Estado  
de partícula única, 184  
microscópico, 42, 48, 55
- Euler, relação de, 70
- Expansão  
de Sommerfeld, 214  
de virial, 145
- Exponentes críticos, 303, 318, 356, 358, 364

Fluido simples, 61

- Flutuações  
da energia, 121, 161, 167  
do número de partículas, 168  
do volume, 161

Fokker-Planck, equação de, 405

Fônons, 263, 268

Fótons, gás de, 248

- Função,  
 $\delta$ , 437  
convexa, 68  
de partição, 119  
de partição, grande, 166, 172  
gama, 433  
homogênea generalizada, 338

**G**

- Gás  
degenerado, 208, 211  
ideal  
clássico, 51, 137  
de Fermi, 205  
monoatômico clássico, 92, 110, 162, 170  
quântico, 181  
monoatômico clássico, 137, 145
- Gibbs, energia livre de, 76, 160
- Gibbs-Duhem, relação de, 70
- Glauber, dinâmica de, 414, 421, 424
- Grupo de renormalização, 346, 349, 353, 358

**H****F**

Fenômenos críticos, 291

- Fermi,  
energia de, 208  
temperatura de, 210

- Fermi-Dirac,  
distribuição de, 207  
estatística de, 190

Ferromagnetismo, 301

Heisenberg, modelo de, 275, 278

Hélio líquido, 241

Helmholtz, energia livre de, 75

Hierarquia BBGKY, 382, 386

Hiperesfera, volume da, 441

Hipótese

- da similaridade, 345  
ergódica, 52
- Holstein-Primakoff, transformação de, 280

- I**
- Integrais gaussianas, 435
  - Interação de troca, 275
  - Ising,
    - modelo cinético de, 414, 421
    - modelo de, 315, 318, 425, 346, 347, 362
- J**
- Jacobianas, transformações, 445
- K**
- Kadanoff, construção de, 344
- L**
- Landau,
    - argumento de, 320
    - teoria de, 309
  - Langevin, equação de, 398
  - Legendre, transformada de, 73
  - Limite
    - clássico, 191, 195, 196
    - termodinâmico, 89, 95, 149
  - Liouville, teorema de, 54, 382
- M**
- Magnons, 263, 274, 283
  - Markoviano, processo, 405
  - Matriz
    - de transferência, 319
    - densidade, 58
  - Maxwell,
    - constução de, 299
    - relações de, 77
  - Maxwell-Boltzmann, distribuição de, 141, 194
  - Método
    - de Laplace, 164, 432
    - do ponto de sela, 173, 449
  - Metropolis, dinâmica de, 425
- O**
- Migdal-Kadanoff, transformação de, 364
  - Modelo da urna, 371
  - Moléculas diatômicas, 198
  - Monte Carlo, método de, 423, 425
  - Movimento browniano, 398
- P**
- Paramagnetismo de Pauli, 216
  - Paramagneto ideal, 98, 124
  - Parâmetro de ordem, 302, 309
  - Partículas com dois níveis, 104, 129
  - Pecierls-Bogoliubov, desigualdade de, 324
  - Planck,
    - estatística de, 248
    - lei de, 256
  - Ponto  $\lambda$ , 243
  - Potencial
    - químico, 64
    - termodinâmico, grande, 76, 167
  - Pressão, 64
  - Princípio do balanço detalhado, 410
  - Princípios variacionais da termodinâmica, 82
  - Probabilidade de transição, 379
- R**
- Rayleigh-Jeans, lei de, 249, 256
  - Regra da maioria, 359
  - Relações de recorrência, 351, 355
- S**
- Stirling, série de, 431

Superfluídez, 241, 285

U

T

Universalidade, classes de, 356

Temperatura absoluta, 64

V

Teorema

da eqüipartição da energia, 143

Valor médio, 24

da recorrência, 381

Van der Waals,

do limite central, 37

equação de, 145, 292, 296

H, 372, 376

modelo de, 296

Teoria de Yang-Lee, 174

Vlasov, equação de, 391

## **SOBRE O AUTOR**

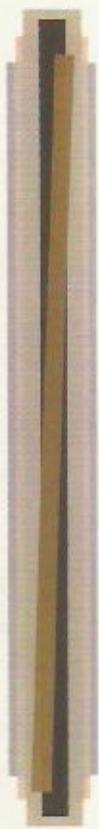
Sílvio R. A. Salinas, bacharel pela Universidade de São Paulo em 1966 e doutor em Física pela Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, EUA, em 1973, é professor titular do Instituto de Física da USP. Tem cerca de uma centena de trabalhos sobre diversos aspectos das transições de fases em modelos estatísticos de sistemas de interesse físico.

# ACADÊMICA

1. *Chordata: Manual para um Curso Prático*  
Elizabeth Höfling e outros
2. *O Renascimento*  
Teresa Aline Pereira de Queiroz
3. *Princípios de Eletrrodinâmica Clássica*  
José Frenkel
4. *Laboratório de Virologia: Manual Técnico*  
José Alberto Neves Candeias
5. *Controle Robusto Multivariável: Módulo LQC/LTR*  
José Jaime da Cruz
6. *Jornalismo Econômico*  
Bernardo Kucinski
7. *Introdução à Biologia Vegetal*  
Eurico Cabral de Oliveira
8. *Mecânica Clássica Moderna*  
Walter F. Wreszinski
9. *Introdução à Física Estatística*  
Sílvio R. A. Salinas
10. *Probabilidade: Um Curso Introdutório*  
Carlos A. B. Dantas
11. *Modelagem e Simulação de Processos Industriais e de Sistemas Eletromecânicos*  
Claudio Garcia
12. *Cronobiologia: Princípios e Aplicações*  
Nelson Marques e Luiz Menna-Barreto (orgs.)
13. *Estudos de Morbidade*  
Maria Lúcia Lebrão
14. *Preparos Cavitários para Amálgama e Resina Composta*  
André Luiz Baracchini Centola e outros
15. *A Identidade e a Diferença*  
Edward Lopes
16. *Literatura Comparada*  
Sandra Nitrini
17. *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*  
Edson A. Ticianelli e Ernesto R. Gonzalez
18. *Amostragem Probabilística*  
Nilza Nunes da Silva
19. *Pensando a Educação nos Tempos Modernos*  
Maria Lucia Spedo Hilsdorf
20. *Números: Uma Introdução à Matemática*  
César Polcino Milies e Sônia Pitta Coelho
21. *Arquiteturas no Brasil (1900-1990)*  
Hugo Segawa
22. *Distribuição de Renda: Medidas de Desigualdade e Pobreza*  
Rodolfo Hoffmann
23. *Ondas e Ondaletas: Da Análise de Fourier à Análise de Ondaletas*  
Pedro A. Morettin
24. *Introdução à Estrutura e Evolução Estelar*  
Walter J. Maciel
25. *Região e Geografia*  
Sandra Lencioni
26. *Museus Acolhem Moderno*  
Maria Cecília França Lourenço
27. *Energia Elétrica para o Desenvolvimento Sustentável*  
Lineu Belico dos Reis e Scmida Silveira (orgs.)
28. *Astronomia: Uma Visão Geral do Universo*  
Amâncio C. S. Friaça, Elisabete Dal Pino, Laerte Sodré Jr. e Vera Jatenco-Pereira (orgs.)
29. *Manual Prático de Microbiologia Básica*  
Rogério Lacaz-Ruiz
30. *Técnicas Computacionais para Dinâmica dos Fluidos*  
Armando de Oliveira Fortuna
31. *Os Significados Urbanos*  
Lucrécia d'Alessio Ferrara
32. *Ética em Computação*  
Paulo Cesar Masiero
33. *Patologias Cardiacas da Gestação*  
Januário de Andrade (org.)

- 34. Um Curso de Álgebra Linear**  
Flávio Ulhoa Coelho e Mary Lilian Lourenço
- 35. Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade**  
Tânia Toné e Mário José de Oliveira
- 36. Novos Instrumentos de Gestão Ambiental Urbana**  
Heliana Comin Vargas e Helena Ribeiro (orgs.)
- 37. Gestão de Serviços de Saúde:**  
*Descentralização/Municipalização do SUS*  
Márcia Faria Westphal e Eurico Sampaio de Almeida (orgs.)
- 38. Avaliação e Classificação de Reservas Minerais**  
Jorge Kazuo Yamamoto
- 39. Teoria Quântica dos Campos**  
Marcelo Otávio Caminha Gomes
- 40. Noções de Probabilidade e Estatística**  
Marcos Nascimento Magalhães e  
Antônio Carlos Pedroso de Lima
- 41. Astrofísica do Meio Interestelar**  
Walter J. Maciel
- 42. Princípios de Oceanografia Física de Estuários**  
Luiz Bruner de Miranda, Belmiro Mendes de Castro  
e Björn Kjerfve
- 43. Gravidez & Nascimento**  
Maria Delizete Bentivegna Spallicci, Maria Teresa Zulini  
da Costa e Maria Maria Melleiro (orgs.)
- 44. O Discurso Ficcional na TV: Sedução e Sonho em**  
*Doses Homeopáticas*  
Anna Maria Balogh
- 45. Do Léxico ao Discurso pela Informática**  
Zilda Maria Zapparoli e André Camlong
- 46. Petrologia Metamórfica: Fundamentos para a**  
*Interpretação de Diagramas de Fase*  
Maria Angela Fornoni Candia, Gergely Andres Julio  
Szabó e Eliane Aparecida Del Lama
- 47. Cartografia Temática: Cadernos de Mapas**  
Marcello Martinelli
- 48. Método de Elementos Finitos em Análise de Estruturas**  
Humberto Lima Soriano
- 49. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**  
Stephan Woyniec
- 50. Termodinâmica**  
Walter F. Wreszinski
- 51. Mecânica Quântica**  
A. F. R. de Toledo Piza
- 52. Transistórios Eletromagnéticos em Sistemas de Potência**  
Luiz Cera Zanetta Júnior
- 53. Fundamentos de Química Experimental**  
Maurício Gomes Constantino, Gil Valdo José da Silva  
e Paulo Marcos Donato
- 54. Curso Básico de Terminologia**  
Lidia Almeida Barros
- 55. Macroeconomia Aplicada à Análise da**  
*Economia Brasileira*  
Carlos José Caetano Bacha
- 56. Descobrindo o Universo**  
Sueli M. M. Viegas e Fabíola de Oliveira (orgs.)
- 57. Árabe e Português: Fonologia Contrastiva com Aplicação**  
*de Tecnologias Informatizadas*  
Safa Abou Chahla Jubran
- 58. Iniciação a Conceitos de Sistemas Energéticos para**  
*o Desenvolvimento Limpo*  
José Aquiles B. Grunioni, Luiz Cláudio  
R. Galvão e Miguel Edgar M. Udaeta (orgs.)
- 59. Introdução à Cosmologia**  
Ronaldo E. de Souza
- 60. Hidrodinâmica e Ventos Estelares: Uma Introdução**  
Walter J. Maciel
- 61. Dinâmica da Água no Solo**  
Paulo Leonel Libardi
- 62. Atlas de Ressonância Magnética**  
Paula Ricci Arantes, Álvaro Cebrian de Almeida  
Magalhães, Jackson Cioni Bittencourt
- 63. Manual de Conservação Preventiva de Documentos:**  
*Papel e Filme*  
SAUSP
- 64. Conceitos Básicos de Epidemiologia Molecular**  
Oswaldo Paulo Forattini
- 65. Prevenção de Cárie Dentária e Doença Periodontal**  
*em Pacientes sob Tratamento Ortodôntico*  
José Roberto de Magalhães Bastos, José Fernando  
Castanha Henriques e Kelly Polido Kaneshiro Olympio
- 66. Uma Introdução à Equação de Boltzmann**  
Gilberto Medeiros Kremer
- 67. Introdução à Mecânica Clássica**  
Artur O. Lopes
- 68. Capela Saudáuel: Gestão de Políticas Públicas**  
*Integradas e Participativas*  
Marcia Faria Westphal e Tadeu Dias Pais (orgs.)
- 69. Um Poeta, um Matemático e um Físico: Três Ensaios**  
*Biográficos por Henri Poincaré*  
Jorge Sotomayor
- 70. Cálculo em uma Variável Real**  
Plácido Zoega Táboas
- 71. Introdução à Estilística**  
Nilce Sant'Anna Martins
- 72. Energia, Meio Ambiente e Desenvolvimentos**  
José Goldemberg e Oswaldo Lucon

<i>Título</i>	<i>Introdução à Física Estatística</i>
<i>Produção</i>	Ana Lúcia Novais Cristina Fino
<i>Projeto Gráfico</i>	Plínio Martins Filho
<i>Capa</i>	Lygia Eluf
<i>Editoração Eletrônica</i>	Ponto & Linha
<i>Ilustrações</i>	Ponto & Linha
<i>Editoração de Texto</i>	Alice Kyoko Miyashiro
<i>Revisão de Texto</i>	Rita de Cássia Sam
<i>Revisão de Provas</i>	Ligia Mitiko Kawano Myriam Kobayashi Yamamoto
<i>Divulgação</i>	Regina Brandão Cinzia de Araujo
<i>Secretaria Editorial</i>	Eliane dos Santos
<i>Formato</i>	19,5 x 27 cm
<i>Tipologia</i>	New Baskerville 11/16
<i>Papel</i>	Cartão Supremo 250 g/m <sup>2</sup> (capa) Offset 90 g/m <sup>2</sup> (miolo)
<i>Número de Páginas</i>	472
<i>Tiragem</i>	1500
<i>Laserfilm</i>	Ponto & Linha
<i>CTP, Impressão e Acabamento</i>	Reitec Artes Gráficas



ISBN 978-85-314-0386-6



9 788531 403866