

Mecânica Estatística I. Distribuições de Probabilidades

JANAYNA MENDES[†] & THIAGO FERREIRA[‡]

Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – Brasil
17 de Abril de 2020

Resumo

O texto que vos segue apresenta inicialmente uma breve revisão com relação a distribuição de Gibbs e como tal relaciona-se com a distribuição de velocidades de Maxwell–Boltzmann. Posteriormente, será discutido a função distribuição que rege o comportamento clássico de uma fração de partículas com energia definida, dita distribuição de Boltzmann, e por fim, demonstraremos uma das possíveis formas de se obter a expressão que relaciona o estado de ionização de um gás em equilíbrio térmico em função de seus parâmetros termodinâmicos, dita equação de Saha.

1. DISTRIBUIÇÃO DE GIBBS

Consideremos um sistema fechado composto por um *corpo macroscópico* e um *meio* ao qual o primeiro esteja conectado. Uma representação micro-canônica é empregada a possíveis estados se um sistema que possui energia total especificada, presumindo-se que o mesmo esteja isolado, isto é, onde não há troca de partículas nem ao menos energia com o ambiente externo ao meio, tornando sua energia temporalmente invariante. A probabilidade w_n de encontrarmos um estado do sistema com energia E , de modo que o mesmo esteja em algum estado quântico definido é dada por (Landau and Lifshitz 1980):

$$dw = \alpha \times \delta(E + E' - E^0) d\Gamma d\Gamma', \quad (1)$$

no qual α representa uma constante real, E e $d\Gamma \equiv dpdq/2(\pi\hbar)^{(s)}$, argumentos da delta de Dirac, relacionam-se com um elemento de volume $dpdq \doteq \prod_{j=1}^s p_j \prod_{k=1}^s q_k$ do corpo em um espaço de fases de momentos e coordenadas generalizadas (p, q) com s graus de liberdade (Goldstein 1950). De forma análoga, E' e $d\Gamma'$ relacionam-se como meio em seu próprio espaço de fases (p', q') ; note que $E^0 \equiv E + E'$ representa a energia total do sistema. Expressemos portanto a probabilidade w_n de um estado do sistema estar com determinada energia E_n ao assumir que $d\Gamma = 1$, a energia do corpo $E = E_n$ e integrando-se com relação a Γ' :

$$w_n = \alpha \int \delta(E_n + E' - E^0) d\Gamma'. \quad (2)$$

Seja Γ' função de E' tal que representa então o número total de estados quânticos do meio que possuem energias inferiores a E' . Podemos proferir uma substituição de variáveis conforme

$$d\Gamma' = \left(\frac{d\Gamma'(E')}{dE'} \right) dE' = \frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'} dE', \quad (3)$$

onde leia-se a entropia do meio como função da energia o parâmetro $S'(E')$ (Landau and Lifshitz 1980, §7). Recordemos que, no espaço de Schwartz:

$$S(\mathbf{R}^n) := \{f \in C^\infty(\mathbb{R}^n) : \|f\|_{\alpha, \beta} < \infty \forall \alpha, \beta \in \mathbb{N}_0^n\} \quad (4)$$

$$\|f\|_{\alpha, \beta} \equiv \sup_{x \in \mathbb{R}^n} \left| x_{i_1}^{\alpha_1} \dots x_{i_m}^{\alpha_m} \frac{\partial^{|\beta|} f(x)}{\partial x_{j_1}^{\beta_1} \dots \partial x_{j_k}^{\beta_k}} \right|, \quad (5)$$

dito também como o espaço das funções rapidamente decrescentes em \mathbb{R}^n uma delta de Dirac pode ser definida como a derivada de primeira ordem do argumento da função degrau de Heaviside, e além disso possui uma propriedade fundamental expressa conforme (Bracewell 1965)

$$\int_{\tau-\zeta}^{\tau+\zeta} f(\xi) \delta(\xi - \eta) d\xi = f(\eta), \quad \forall \zeta > 0. \quad (6)$$

Podemos conseqüentemente, com uso das relações (3) e (6), re-escrever a probabilidade w_n (2) de modo

$$w_n = \alpha \left(\frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'} \right) \|_{E'=E^0-E_n}. \quad (7)$$

É importante enfatizar que o corpo em questão, apesar de denominado macroscópico, é relativamente pequeno em comparação ao meio, e por consequência sua energia E_n também o é em comparação à energia total do sistema E^0 . $\Delta E'$ varia portanto apenas a partir de sutis alterações na energia do meio E' , o que nos permite expressar o mesmo simplesmente como E^0 na expressão de $\Delta E'$, tornando esta uma constante independente de E_n . O termo exponencial por sua vez pode ser expandido em séries de E_n ignorando-se ordens superiores à linear, esta inclusa. Logo, podemos expressar S' , sendo $D_E^{(1)} S' = 1/T$, isto é, a derivada de primeira ordem da entropia com relação à energia é igual ao inverso da temperatura T do sistema

$$S'(E^0 - E_n) = S'(E^0) - E_n \left(\frac{dS'(E^0)}{dE^0} \right) \doteq S'(E^0) - \frac{E_n}{T}, \quad (8)$$

e conseqüentemente

$$w_n = \beta \exp \left(-\frac{E_n}{T} \right). \quad (9)$$

[†]janamendesfsc@gmail.com

[‡]t.ferreira@astro.ufsc.br

A equação (9) é referida como a *distribuição de Gibbs*, também dita *canônica*, que descreve a distribuição estatística paramétrica de qualquer corpo macroscópico em comparação à um infinitésimo de seu sistema fechado. Observe também que na expressão (9) a temperatura é dada em unidades de energia. A fim de convertê-la ao Sistema Internacional, basta multiplica-la por k , dita constante de Boltzmann (evidentemente em unidades de energia por Kelvin).

1.1. Distribuição de velocidades de Maxwell–Boltzmann

Uma expressão correspondente à distribuição canônica pode ser obtida neste caso assumindo-se que $E_n = E_n(p, q)$, sendo $d(p, q)$ produtos das diferenciais dos *quasi-estáticos* momentos e coordenadas generalizadas respectivamente. A equação (9) é re-escrita conforme

$$dw_n(p, q) = \beta \exp\left(-\frac{E_n(p, q)}{kT}\right) dpdq. \quad (10)$$

Sejam denotadas as energias *cinética* e *potencial* respectivamente por $\mathcal{J}(p)$ e $\mathcal{U}(q)$; $E(p, q) \doteq \mathcal{J}(p) + \mathcal{U}(q)$. A equação (10) pode ser portanto expressa como o produto de duas probabilidades independentes:

$$dw = \beta \left[\exp\left(-\frac{\mathcal{U}(q)}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\mathcal{J}(p)}{kT}\right) \right] dpdq. \quad (11)$$

Consideremos somente o espaço de momentos, onde definindo-se $\mathbf{p}^2 := \sum_{k=1}^3 p_k^2$ obtemos

$$dw_p = \gamma \exp\left(-\frac{\mathcal{J}(p)}{kT}\right) = \prod_{j=1}^3 \gamma \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT}\right) dp_j. \quad (12)$$

No caso de *velocidades contínuas*, a constante γ frente à exponencial pode ser determinada através da condição de normalização

$$\gamma \int \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT}\right) dp = 1, \quad (13)$$

sendo cada uma das integrações nas componentes do momento independentes. De forma geral, procuramos expressar a integral acima conforme (14) a fim de utilizarmos seu resultado já conhecido, sendo $f(\dots)d\nu$ uma integral em todo o espaço, tal que

$$\int \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad (14)$$

e consequentemente obtém-se que $\gamma = (2\pi mkT)^{-3/2}$. Para uma partícula de massa m ($\mathbf{p} = m\mathbf{v}$) a uma temperatura T , a distribuição de velocidades assume forma:

$$dw_v = \prod_{j=1}^3 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT}\right) dv_j. \quad (15)$$

Note que a distribuição acima é expressa em coordenadas cartesianas. Questionamo-nos, qual a fração

de partículas com velocidade \mathbf{v} numa *casca esférica* do espaço de fases (p, q) com velocidade entre \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$? Convertamos neste caso dw_n em

$$Nf(\mathbf{v}) \cdot v^2 d\Omega, \quad (16)$$

em outras palavras, expressemos nossa distribuição de probabilidades em *coordenadas polares esféricas*. Relembramos que o ângulo sólido Ω subtendido por uma superfície fechada Σ é definido como uma área superficial de uma esfera unitária coberta pela projeção superficial da esfera, assumindo valor 4π em coordenadas polares esféricas:

$$\Omega \equiv \iint_{\Sigma} \frac{\hat{n} \cdot d\mathbf{a}}{r^2} \doteq \iint_{\Sigma} \sin \varphi d\theta d\varphi. \quad (17)$$

Com isso, obtemos portanto a distribuição de velocidades de Maxwell–Boltzmann conforme

$$f(\mathbf{v})dv = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT}\right) dv \quad (18)$$

1.1.1. Velocidades características

A partir da equação (18) podemos calcular alguns parâmetros cinemáticos de interesse em um determinado gás de moléculas (Nussensveig 2014).

- i. *Velocidade quadrática média*, denotada por v_{rms} , inicialmente obtemos sua forma quadrática

$$v_{rms}^2 = \langle v^2 \rangle = \int f(v)v^2 dv, \quad (19)$$

no qual definindo-se $\lambda \equiv \frac{m}{2kT}$ obtém-se

$$\lambda^{3/2} \int v^2 e^{-\lambda v^2} dv = \frac{\sqrt{\pi}}{4}. \quad (20)$$

Deriva-se (20) com relação a λ e iguala-se a zero. Utilizando-se também a condição de normalização, por construção expressa de modo

$$\int_0^\infty f(v)dv = 1, \quad (21)$$

obtém-se

$$\frac{3}{2}\sqrt{\lambda} \int_0^\infty v^2 e^{-\lambda v^2} dv - \lambda^{3/2} \int_0^\infty v^2 e^{-\lambda v^2} v^2 dv = 0, \quad (22)$$

$$\left(\frac{\sqrt{\pi}}{4}\right)^{-1} \lambda^{3/2} \int_0^\infty v^4 e^{-\lambda v^2} dv = \int_0^\infty f(v)v^2 dv \quad (23)$$

$$= \frac{3}{2\lambda} \int_0^\infty f(v)dv. \quad (24)$$

E como resultado final:

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (25)$$

- ii. *Velocidade mais provável*, denotada por v_m , é obtida pelo valor que maximiza a função $f(\mathbf{v})$, ou seja

$$\partial_{[v]} f(v) = 0, \quad (26)$$

$$2v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) - v^2 \left(\frac{m\mathbf{v}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = 0 \quad (27)$$

$$\exp\left(\frac{mv^2}{2kT}\right) \left[2v - v \left(\frac{mv}{kT}\right)\right] = 0 \quad (28)$$

$$\boxed{v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}} \quad (29)$$

- iii. *Velocidade média à n -ésima potência*. De modo geral, para uma variável \mathbf{X} definida no espaço de probabilidades (Ω, Σ, P) , o valor esperado de \mathbf{X} é definido pela integral de Lebesgue (Papoulis and Pillai 2002), expressa pelo último termo da expressão abaixo quando sua distribuição de probabilidades é conhecida

$$\bar{X} = \int_{\Omega} X(\omega) dP(\omega) = \int_{\mathbb{R}} x f(x) dx. \quad (30)$$

Para $x := v^n$ e $f(v)$ a distribuição de velocidades de Maxwell–Boltzmann:

$$\bar{v^n} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^{n+2} dv \quad (31)$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{n/2} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right). \quad (32)$$

Recordemos que a função Gamma assume forma (Hassani 2013)

$$\Gamma(t) = \int_0^\infty x^{t-1} e^{-x} dx. \quad (33)$$

A fim de expressarmos o resultado como função da integral

$$J_n = \int_0^\infty x^n \exp(-\alpha x^2) dx \quad (34)$$

substitui-se αx^2 por y :

$$J_n = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \int_0^\infty e^{-y} y^{\frac{n-1}{2}} dy \quad (35)$$

$$= \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}\right). \quad (36)$$

Com $n = 2r$ e $r > 0$:

$$J_{2r} = \frac{1}{2^{r+1}} \prod_{k=1}^r (2k-1) \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2r+1}}}. \quad (37)$$

Com $r = 0$ obtém-se

$$J_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (38)$$

Com $n = 2r + 1$ (índices ímpares) obtém-se

$$J_{2r+1} = \frac{r!}{2\alpha^{r+1}}. \quad (39)$$

Com $n = 2r$ (índices pares) obtém-se

$$\bar{v^{2r}} = \left(\frac{kT}{m}\right)^r \prod_{k=1}^r (2k-1). \quad (40)$$

Por fim, se $n = 2r + 1$

$$\boxed{\bar{v^{2r+1}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{(2r+1)/2} (r+1)!} \quad (41)$$

2. DISTRIBUIÇÃO DE BOLTZMANN

Consideremos agora um gás cujas interações entre suas partículas constituintes são tão pequenas a ponto de nos permitir negligenciá-las, dito *gás ideal*. Tal aproximação é válida se considerarmos que estas partículas são infinitesimalmente pequenas em comparação à distância entre as mesmas (Landau and Lifshitz 1980). A falta de interação nos permite portanto determinar os níveis de energia E_n do gás como um todo a partir dos níveis de energia de uma única partícula. Neste caso denotemos por ε_μ estes níveis, sendo μ um conjunto de números quânticos que descrevem o estado de uma partícula. Como exemplo mais simples, o estado fundamental do hidrogênio é descrito por $\{\mu\} = \{n, l, m_l, m_s = 1, 0, 0, +1/2\}$.

Seja n_μ o número de partículas em um gás em um μ -ésimo estado quântico. Ressalta-se que o valor médio destas partículas obedece a condição de um gás rarefeito

$$\bar{n}_\mu \ll 1, \quad \forall \mu. \quad (42)$$

Podemos dizer então que a probabilidade de uma das moléculas em um determinado gás de moléculas estar no μ -ésimo estado é proporcional a $e^{-\varepsilon_\mu/kT}$, em outras palavras, a distribuição de moléculas em um gás ideal entre diversos estados μ_s pode ser expresso por

$$\bar{n}_\mu = \zeta \exp\left(-\frac{\varepsilon_\mu}{kT}\right), \quad (43)$$

onde a constante ζ pode ser escrita em função dos parâmetros termodinâmicos de um gás. Seja χ_μ a energia de ionização de um determinado átomo. Para o átomo de hidrogênio ($Z = 1$) no estado fundamental ($n = 1$) por exemplo, $\chi = -13.6$ eV.

$$\chi_n = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 e^2}{2a_0} = -\left(\frac{Z^2}{n^2}\right) 13.6. \quad (44)$$

Com $E = n_\mu \varepsilon_\mu$, $N = n_\mu$, a distribuição de probabilidades assume forma

$$w_{n_\mu} = \exp\left(\frac{\Omega_\mu}{kT}\right) \exp\left(\frac{n_\mu(\chi_\mu - \varepsilon_\mu)}{kT}\right), \quad (45)$$

onde neste caso Ω é o potencial de Landau (também dito *Grande potencial termodinâmico*) ($\Omega = F - \mu\bar{N} \equiv U - TS - \mu\bar{N}$) $w_0 = e^{\Omega_\mu/kT}$ expressa a probabilidade de não haver partículas no estado μ , unitário para o caso de um gás que obedece a condição (42; Landau and Lifshitz 1980). Logo

$$\overline{n_\mu} = \exp\left(\frac{\chi_\mu - \varepsilon_\mu}{kT}\right) \quad (46)$$

Uma demonstração mais *formal* da distribuição de Boltzmann pode ser obtida através das condições de equilíbrio termodinâmico. Neste caso, assume-se que o sistema esteja submetido apenas à um campo elétrico de camada dupla numa superfície homogênea e que a superfície eletricamente carregada esteja em contato com um meio líquido infinitamente grande. Nestes casos, o potencial eletroquímico dos íons em uma superfície carregada envolta numa solução eletrolítica assume obedece

$$\nabla \tilde{\mu}_i = 0, \quad (47)$$

ou seja, as forças elétricas e de difusão se contrabalança; dado conforme o último termo da equação (48) no caso unidimensional

$$\nabla \tilde{\mu}_i = -Z_i e \cdot \nabla \varphi \rightarrow d_{[x]} \mu_i - -Z_i e d_{[x]} \varphi. \quad (48)$$

Como por sua vez o potencial químico por íon expresso por

$$\mu_i = \mu_i^\infty + kT \ln n_i, \quad (49)$$

obtemos a equação diferencial (50) com condições de Dirichlet

$$d_{[x]} (\ln n_i) = -\frac{Z_i e}{kT} d_{[x]} \varphi. \quad (50)$$

Consequentemente, resolvendo-a (Li 2004):

$$n_i = n_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i e \varphi}{kT}\right) \quad (51)$$

3. EQUAÇÃO DE SAHA

Requerendo-se que um sistema com n níveis atômicos esteja em equilíbrio térmico e possua baixa densidade, podemos nos questionar: *Qual o grau de ionização de um átomo em um estado n_j em comparação à um estado n_i ?* Recordemos inicialmente que a distribuição canônica possa ser expressa em termos da energia livre de Helmholtz ($F \equiv U - TS$) conforme (Landau and Lifshitz 1980):

$$w_n = \exp\left(-\frac{(F - E_n)}{kT}\right), \quad (52)$$

cuja condição de normalização é

$$\sum_n w_n = \exp\left(\frac{F}{kT}\right) \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right), \quad (53)$$

$$F = -T \log \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right). \quad (54)$$

O termo logaritmo apresentado na equação (53) é usualmente referida como a *função de partição*, uma grandeza utilizada no intuito de descrever as propriedades estatísticas de um determinado sistema estando este em equilíbrio termodinâmico.

$$Z \equiv \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \doteq \text{tr} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right). \quad (55)$$

Recordemo-nos que no espaço de Hilbert, os autovetores do hamiltoniano de um sistema formam uma base ortonormal que nos permite associar ao seu espectro os níveis de energia do mesmo, dado neste caso em função do conjunto de seus autovalores $\{E_\lambda\}$, isto é, $H|\lambda\rangle = E_\lambda|\lambda\rangle$. Seja $\lambda \in \mathbb{C}$. Caso $(\lambda - T\mathbb{I})$ não for inversível para algum operador linear \mathcal{T} , λ é dito autovalor de \mathcal{T} por definição.

Consideremos inicialmente a distribuição de Boltzmann expressa levando-se em consideração a existência de distintos estados degenerados em energia, isto é, com a presença de pesos estatísticos ω_i para um determinado nível i por exemplo.

$$\overline{n_\mu} := \frac{n_i}{n_j} \doteq \frac{\omega_i}{\omega_j} \exp\left(-\frac{\chi_{ij}}{kT}\right). \quad (56)$$

Seja n o número total de orbitais (níveis) em um sistema (Böhm-Vitense 1989; Ciardulo 2020). O número de átomos em um nível i com relação ao número de átomos em todos os níveis é descrito por

$$\frac{n_i}{n} = \omega_i \left(\sum_{k=1}^N \omega_k \exp\left(\frac{\chi_{ik}}{kT}\right) \right)^{-1} \quad (57)$$

$$= \omega_i \exp\left(-\frac{\chi_i}{kT}\right) \left(\sum_{k=0} \omega_k \exp\left(\frac{\chi_{i+1}}{kT}\right) \right)^{-1} \quad (58)$$

$$= \frac{\omega_i}{Z(T)} \exp\left(-\frac{\chi_i}{kT}\right). \quad (59)$$

Sejam $n \equiv n_i$ e n_{i+1} um estado excitado do sistema cujo elétron esteja com momento entre p e $p + dp$. Calculando a diferencial em dn_{i+1} na expressão (59) obtém-se, incluindo-se também a contribuição do elétron:

$$\frac{dn_i + 1}{n_i} = \frac{d\omega_i}{Z_i(T)} \exp\left(-\frac{(\chi_i + p^2/2m_e)}{kT}\right). \quad (60)$$

Neste caso $d\omega_{i+1}$ representa o peso estatístico do estado excitado. Consideremos que $d\omega_i$ é composto de duas componentes: íon (ω_{i+1}) e elétron ($d\omega_e$). Pelo princípio de exclusão de Pauli, podemos obter simultaneamente somente dois elétrons em cada estado quântico ($s = \pm 1/2$; *spins up e down*), o que implica na determinação do

número de estados degenerados em um volume h^3 conforme

$$d\omega_e = \frac{2}{h^3} d^3x d^3p = \frac{2}{h^3} (4\pi p^2) dp dV. \quad (61)$$

Torna-se conveniente ressaltarmos que o espaço de fases é composto por seis posições de coordenadas e momentos generalizados ($6D$), e que a região nesta contendo todos os estados de energia menores que determinado E corresponde a área no interior da elipse $E < H(q, p)$:

$$\mathcal{A}(E) = \frac{2\pi E}{\omega}. \quad (62)$$

Sabemos que podemos representar pelo método de fatorização o Hamiltoniano de um sistema em termos dos operadores criação e aniquilação: $a \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} (x + \frac{ip}{m\omega})$ e $a^\dagger \doteq \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} (x - \frac{ip}{m\omega})$ respectivamente, conforme

$$\mathcal{H} = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \equiv \hbar\omega \left(\mathcal{N} + \frac{1}{2} \right), \quad (63)$$

tornando possível expressarmos os auto-valores de energia por (Shankar 1980)

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (64)$$

Logo, o número de auto-estados com energias menores que E é obtido a partir de

$$\left(\Delta(E) + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega = E \longrightarrow \Delta(E) \approx \frac{E}{\hbar\omega} \quad (65)$$

A razão (66) demonstra portanto que a área do espaço de fases é dado em unidades de h :

$$\frac{\mathcal{A}}{\Delta(E)} \approx \frac{\frac{2\pi E}{\omega}}{\frac{E}{\hbar\omega}} = h. \quad (66)$$

Substituindo (61) em (60) obtém-se:

$$\frac{dn_{i+1}}{n_i} = \frac{8\pi p^2}{h^3} \frac{\omega_{i+1}}{Z_i(T)} \exp\left(-\frac{(\chi_i + p^2/2m_e)}{kT}\right) dp dV. \quad (67)$$

A integral em dV resulta em $\left(\frac{1}{n_e}\right)$. Logo

$$\frac{n_{i+1}}{n_i} = \frac{\omega_{i+1}}{Z_i(T)} \frac{8\pi}{n_e h^3} \exp\left(-\frac{\chi_i}{kT}\right) \Xi_p. \quad (68)$$

Onde $\Xi_p = \int_0^\infty p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2m_e kT}\right) dp$. Define-se $\xi^2 \equiv \frac{p^2}{2m_e kT}$, o que implica no resultado de Ξ_p conforme:

$$\Xi_p = \int_0^\infty (2m_e kT) \xi^2 e^{-\xi^2} \sqrt{2m_e kT} d\xi \quad (69)$$

$$= (2m_e kT)^{3/2} \int_0^\infty \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi \quad (70)$$

$$= (2m_e kT)^{3/2} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4} \right). \quad (71)$$

Retornando-se à equação (68)

$$\frac{n_{i+1}}{n_i} = \frac{2}{n_e} \frac{\omega_{i+1}}{Z_i(T)} \left(\frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \right) \exp\left(-\frac{\chi_i}{kT}\right). \quad (72)$$

Observe que n_{i+1} inclui somente átomos ionizados em seus estados fundamentais. A inclusão de todos os estados excitados de n_{i+1} dar-se-á pela soma das contribuições conforme feito na expressão (59), substituindo neste caso ω_{i+1} pela função de partição correspondente. Obtemos portanto:

$$\boxed{\frac{n_{i+1}}{n_i} = \frac{2}{n_e} \frac{Z_{i+1}(T)}{Z_i(T)} \left(\frac{2m_e \pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\chi_i}{kT}\right)} \quad (73)$$

Bibliografia

- Böhm-Vitense, E. (1989). *Introduction to Stellar Astrophysics*.
 Bracewell, R. (1965). *The Fourier Transform and its applications*.
 Ciardulo, R. (2020). (n.d.) *Fundamental Astronomy - Astro 501*.
 Goldstein, H. (1950). *Classical mechanics*.
 Hassani, S. (2013). *Mathematical Physics*.
 Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. (1980). *Statistical Physics I*.
 Li, D. (2004). *Electrokinetics in Microfluidics, and Volume 2*.
 Nussensveig, H. M. (2014). *Curso de Física Básica (Volume 2)*.
 Papoulis, A. and Pillai, S. U. (2002). *Probability, Random Variables, and Stochastic Processes, Fourth Edition*.
 Shankar, R. (1980). *Principles of Quantum Mechanics*.