

# NOTAS DE AULAS DE ESTRUTURA DA MATÉRIA

Prof. Carlos R. A. Lima

CAPÍTULO 12

## **ESTATÍSTICA QUÂNTICA**

Primeira Edição – junho de 2005

# CAPÍTULO 12 – ESTATÍSTICA QUÂNTICA

## ÍNDICE

- 12-1- Introdução
- 12.2- Indistinguibilidade de Partículas
- 12.3- Função de Distribuição Estatística
  - 12.3.1- Estatística de Maxwell – Boltzmann
  - 12.3.2- Estatística de Fermi – Dirac
  - 12.3.3- Estatística de Bose - Einstein
- 12.4- Problema da Partícula Livre e Limite das Altas Temperaturas
- 12.5- Estatística de Gases Ideais
- 12.6- Estatística de Fótons
- 12.7- Modelo de Einstein para Sólidos – Estatística de Osciladores Atômicos
- 12.8- Modelo de Debye para Sólidos – Estatística de Fônons
- 12.9- O limite de Baixas Temperaturas para Férmions
- 12.10- Lasers e Masers – Facultativo
- 12.11- Holografia - Facultativo

Nessa apostila aparecem seções, sub-seções e exemplos resolvidos intitulados como **facultativos**. Os assuntos que se referem esses casos, podem ser dispensados pelo professor durante a exposição de aula sem prejuízo da continuidade do curso de Estrutura da Matéria. Entretanto, é desejável que os alunos leiam tais assuntos e discutam dúvidas com o professor fora do horário de aula. Fica a cargo do professor a cobrança ou não dos tópicos facultativos.

Excluindo os tópicos facultativos, esse capítulo deve ser abordado no máximo em **6 aulas de quatro créditos**.

## CAPÍTULO 12

### ESTATÍSTICA QUÂNTICA

#### 12.1. Introdução

A medida que o número de partículas de um sistema físico é aumentado, fica cada vez mais complicada a análise detalhada do seu comportamento. Pode-se imaginar como seria difícil descrever o movimento de uma molécula de um gás num sistema contendo milhares dessas partículas. Entretanto, é possível estimar diversas variáveis macroscópicas do sistema, tais como pressão e temperatura, sem a necessidade de se conhecer detalhes do movimento de cada partícula.

Quando se aplica as leis de conservação a um sistema de muitas partículas, é possível ignorar detalhes do movimento ou interações de cada partícula e deduzir propriedades simples do sistema a partir de considerações exclusivamente estatísticas.

O caso mais simples é aquele em que o sistema é isolado, contendo um grande número de partículas clássicas (partículas quânticas distinguíveis) em equilíbrio térmico a uma temperatura  $T$ .

Para atingir o equilíbrio térmico, as partículas trocam energia, tal que a energia de cada partícula deve flutuar em torno de uma média. A teoria clássica da mecânica estatística mostra que as energias das diferentes partículas se distribuem de acordo com uma função de distribuição de probabilidades, denominada de distribuição de Boltzmann, que depende da temperatura  $T$ .

De posse das probabilidades com que as partículas ocupam diferentes estados de energia, pode-se obter uma série de propriedades macroscópicas importantes de todo o sistema.

Um exemplo específico de distribuição de Boltzmann, estudado frequentemente nos cursos de Física básica, é a distribuição de Maxwell das velocidades das moléculas de um gás, descrita por  $N(v)dv$ , que dá a probabilidade de que uma molécula tenha velocidade entre  $v$  e  $v+dv$ . A partir da distribuição de Maxwell pode-se calcular propriedades macroscópicas relacionadas ao gás, tais como pressão e temperatura.

Neste capítulo, propõe-se analisar funções de distribuição aplicáveis a partículas quânticas indistinguíveis. Ver-se-á que existem duas

possibilidades diferentes para esse caso: uma distribuição de Bose-Einstein, que se aplica a partículas descritas por autofunções simétricas (bósons) e uma distribuição de Fermi-Dirac, que se aplica a partículas descritas por autofunções anti-simétricas (férmions).

Iniciá-se o estudo com a revisão dos procedimentos usados na mecânica estatística clássica que deram origem a distribuição de Boltzmann, que será denominada aqui de distribuição de Maxwell-Boltzmann. Será visto, então, como os aspectos quânticos exigem mudanças significativas nos procedimentos clássicos.

Logo em seguida, deve-se deduzir as funções de distribuição quântica a partir da função de distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Finalmente, deve-se considerar alguns exemplos de aplicações comparando-os, sempre que possível, com resultados experimentais.

## 12.2 - Indistinguibilidade de Partículas.

Se as ondas de de Broglie de duas partículas idênticas A e B se sobrepoem durante um processo de interação, então não se pode identificar essas partículas posteriormente.

Já foi visto, que essas propriedades de colisões microscópicas podem ser tratadas por meio de funções de onda do par de partículas em termos de simetria e anti-simetria. Nas casas em que a função energia potencial  $V$  é a soma das funções individuais de cada partícula, tem-se

$$V(1,2) = V(1) + V(2) \quad (12.1)$$

As soluções da equação de Schrödinger tem a forma

$$\psi_{\alpha\beta}(1,2) = \begin{cases} \psi_{\alpha}(1) \psi_{\beta}(2) \\ \text{ou} \\ \psi_{\beta}(1) \psi_{\alpha}(2) \end{cases} \quad (12.2)$$

onde,  $\psi_{\alpha}(i)$ , ou  $\psi_{\beta}(i)$ , são soluções da equação

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(i) \right] \psi_{\alpha}(i) = E_{\alpha} \psi_{\alpha}(i) \quad (12.3)$$

onde  $E_{\alpha}$  é um autovalor de energia e  $\psi_{\alpha}$  é a auto-função de uma partícula. Como se viu no Capítulo 10, existe então duas formas diferentes para a função de onda para as duas partículas:

Um estado anti-simétrico

$$\psi_{\alpha\beta}^A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2) - \psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2)] \quad (12.4)$$

que satisfaz a condição

$$\psi_{\alpha\beta}^A(1,2) = -\psi_{\alpha\beta}^A(2,1) \quad (12.5)$$

e um estado simétrico

$$\psi_{\alpha\beta}^S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2) + \psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2)] \quad (12.6)$$

que satisfaz a condição

$$\psi_{\alpha\beta}^S(1,2) = \psi_{\alpha\beta}^S(2,1) \quad (12.7)$$

Todas as partículas que tem spins semi-inteiros ( $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ ) tem autofunções anti-simétricas e são conhecidas como férmions. Entre elas, incluem-se elétrons, prótons, neutrons e compostas de número ímpar de partículas, tais como átomos de  $^3\text{He}$  e outros. Todas essas partículas devem satisfazer a estatística de Fermi-Dirac.

Todas as partículas que tem spins inteiros ( $0, 1, 2, \dots$ ) tem autofunções simétricas e são conhecidas como bósons. Entre elas, incluem-se fótons, mésons, fônons e compostas de número par de partículas, tais como átomos de  $^4\text{He}$  e outros. Todas essas partículas devem satisfazer a estatística de Bose-Einstein.

Na notação  ${}^3\text{He}$  e  ${}^4\text{He}$  os números sobrescritos se referem as massas atômicas  $A$  do átomo. No núcleo do átomo de Hélio existem dois prótons e dois nêutrons quando  $A=4$ , e dois prótons e um nêutron quando  $A=3$ . No estado fundamental, o spin total do  ${}^4\text{He}$  é nulo e do  ${}^3\text{He}$  é  $\frac{1}{2}$ , pois pares de elétrons e pares de partículas nucleares possuem spins invertidos.

A densidade de probabilidade para qualquer partícula será:

$$|\psi_{\alpha\beta}(1,2)|^2 = \frac{1}{2} \left\{ \psi_{\alpha}^*(1) \psi_{\alpha}(1) \psi_{\beta}^*(2) \psi_{\beta}(2) + \psi_{\beta}^*(1) \psi_{\beta}(1) \psi_{\alpha}^*(2) \psi_{\alpha}(2) \right. \\ \left. + g \left[ \psi_{\alpha}^*(1) \psi_{\beta}(1) \psi_{\beta}^*(2) \psi_{\alpha}(2) + \psi_{\beta}^*(1) \psi_{\alpha}(1) \psi_{\alpha}^*(2) \psi_{\beta}(2) \right] \right\} \quad (12.8)$$

onde  $g = +1$  para bósons,  $g = -1$  para férmions e  $g = 0$  para partículas distinguíveis. Uma interpretação intuitiva dos vários termos da eq. (12.8) é mostrado na Fig. 12.1.

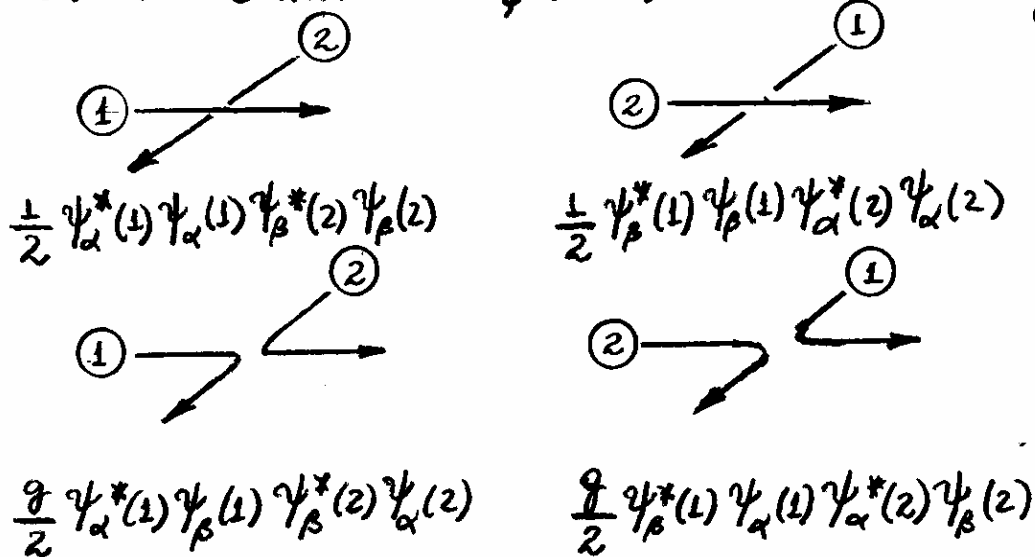


Fig. 12.1 - Descrição intuitiva dos termos presentes na eq. (12.8).



O 1º termo representa uma interação na qual a partícula 1 está no estado  $\alpha$  e a partícula 2 está no estado  $\beta$  ambas antes e depois da Colisão.

No 2º termo a partícula 1 está em  $\beta$  e a partícula 2 em  $\alpha$  ambas antes e depois da Colisão.

Se semente esses dois termos existem, isto é, se  $g=0$ , o resultado final seria equivalente a situação na qual as partículas são distinguíveis, com, por exemplo, a partícula 1 pintada de azul e a partícula 2 pintada de vermelha. Os efeitos relacionados à simetria estão contidos no terceiro e quarto termos, identificados como termos de interferência quântica ou termos de troca.

No 3º termo a partícula 1 inicia-se em  $\beta$  e a partícula 2 em  $\alpha$ . Após a Colisão, as duas partículas trocam de estado.

No 4º termo a partícula 2 inicia-se em  $\beta$  e a partícula 1 em  $\alpha$ . Após a Colisão, as duas partículas trocam de estado.

Partículas de mesma espécie, tal como uma coleção de bolinhas iguais e de cores diferentes, são distinguíveis e podem ser descritas por qualquer um dos termos da eq. (12.2).

Tais partículas de fato não ocorrem na natureza, mas tem uma grande importância conceitual. Tais partículas são ditas obedecerem a estatística de Maxwell-Boltzmann. Nota-se, posteriormente, que férmions e bósons podem ser tratados por meio da estatística de Maxwell-Boltzmann em temperaturas suficientemente altas.

Pode-se verificar sobre quais condições o efeito quântico torna-se importante considerando-se, localização ou deslocalização espacial, de um par de funções de onda do tipo  $\psi_\alpha(i)$  e  $\psi_\beta(j)$ . Suponha, por exemplo, que a diferença principal entre  $\psi_\alpha(1)$  e  $\psi_\beta(2)$  é que as partículas são separadas por uma distância  $a$ . Um exemplo como esse já foi visto no Capítulo anterior, onde a autofunção molecular do  $H_2$  foi escrita em termos de orbitais atômicos  $1s$  localizados nas posições dos dois prótons. Se o comprimento de onda de de Broglie  $\lambda \ll a$ , termos de interferência na eq. (12.8) anulam-se e, é válida a estatística de Maxwell-Boltzmann. Por outro lado, se  $\lambda > a$ , as autofunções sobrepõem-se, os termos de interferência tornam-se importantes, e os efeitos quânticos ficam evidentes. Aspectos técnicos do comprimento de onda de de Broglie serão considerados posteriormente.

Sabe-se que as funções fermiônicas da eq. (12.4) anulam-se, de acordo com o princípio de Pauli, quando ambas as partículas ocupam o mesmo estado, isto é

$$\psi_{\alpha\beta}^A(1,2) = 0 \quad (12.9)$$

Diz-se que os férmions são antisociáveis. Por outro lado, bósons são sociáveis, isto é, tem uma forte tendência de ocupar os mesmos estados, ou os mesmo lugares no espaço.

Para se avaliar o grau de tendência de ocupação de um mesmo lugar no espaço das partículas, adota-se  $\vec{r}_1 = \vec{r}_2 = \vec{r}$  na eq. (12.8), isto é

$$\begin{aligned} |\psi_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r})|^2 &= \frac{1}{2} \left\{ |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2 |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 + |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2 \right. \\ &\quad \left. + g \left[ |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2 |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 + |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2 |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 \right] \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ 2 |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2 |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 + 2g |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2 |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 \right\} \end{aligned}$$

ou,

$$|\psi_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r})|^2 = |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2 |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 (1+g) \quad (12.10)$$

No caso de férmions  $g = -1$  e esta expressão anula-se como esperado. Para o caso de partículas que satisficam a estatística de Maxwell-Boltzmann  $g = 0$  e  $(1+g) = 1$ , enquanto para bósons  $g = 1$  e  $(1+g) = 2$ .

A forte tendência que os bósons tem de ocupar os mesmos lugares (ou estados) é importante para a compreensão de diversos fenômenos físicos, tal como a superfluidez do Hélio líquido  ${}^4\text{He}$ .

Sabe-se que as auto-funções de um sistema com mais de uma partícula, podem ser descritas por determinantes de Slater.

No caso de bósons, o determinante de Slater deve ser escrito por extenso, na forma de uma perce, em que os sinais (-) devem ser trocados pelo sinal (+). O resultado é uma função simétrica com a troca de estados entre pares de partículas. Por exemplo, no caso de três bósons ocupando três estados  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$ , tem-se

$$\begin{aligned} \psi_{\alpha\beta\gamma}^S = \frac{1}{\sqrt{3!}} & [\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2)\psi_{\gamma}(3) + \psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2)\psi_{\gamma}(3) \\ & + \psi_{\gamma}(1)\psi_{\beta}(2)\psi_{\alpha}(3) + \psi_{\alpha}(1)\psi_{\gamma}(2)\psi_{\beta}(3) \\ & + \psi_{\beta}(1)\psi_{\gamma}(2)\psi_{\alpha}(3) + \psi_{\gamma}(1)\psi_{\alpha}(2)\psi_{\beta}(3)] \quad (12.11) \end{aligned}$$

### 12.3 - Função de Distribuição Estatística.

Uma função de distribuição  $n_i$  fornece o número médio de partículas que ocupam estados de energia  $E_i$  a temperatura  $T$ .

Se a temperatura do sistema é aumentada, as partículas são redistribuídas a estados de mais altas energias e  $n_i$  é alterado. Espera-se que a função de distribuição dependa da natureza das partículas? No caso de Férmions,  $n_i$  deve ser zero ou um, por causa do princípio de Pauli (o estado encontra-se vazio ou ocupado por uma única partícula). Para bósons,  $n_i$  tem um comportamento consistente com a forte tendência das partículas de ocupar o mesmo estado.

Desja-se analisar um sistema termodinâmico em que o número de partículas pode ser trocado com o meio externo. Para se medir qualquer quantidade termodinâmica, tal como pressão e temperatura, introduz-se no sistema um instrumento de medida calibrado e, em seguida, procede-se sua leitura por um período suficientemente longo. Cálculos teóricos das mesmas quantidades podem ser efetuados resolvendo-se a equação de Schrödinger independente do tempo para o sistema de muitas corpos. Na verdade, essa é a grande dificuldade. A alternativa a esse tratamento, é examinar o comportamento da média de um grande número de sistemas equivalentes de uma só vez.

Considere-se uma caixa contendo um grande número de partículas. As partículas na caixa podem ocupar qualquer um dos níveis de energia  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$

Tais níveis de energia podem ser ocupados por  $n_1, n_2, \dots$  partículas, respectivamente. Para se encontrar valores médios de  $n_i$ , um número  $M$  grande de caixas aparentemente idênticas, cada uma com um certo número de partículas, são examinadas.

O conjunto dessas caixas constitui-se o que se chama de "ensemble" estatístico, e é ilustrado na Fig. 12.2.

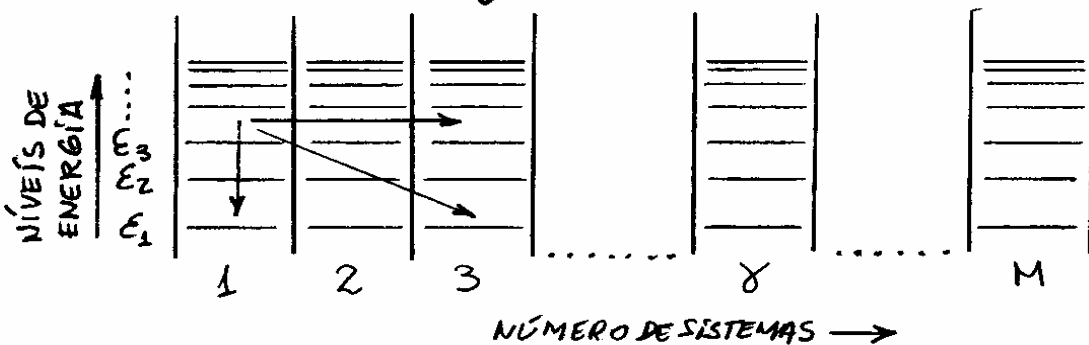


Fig. 12.2 - Ensemble de  $M$  sistemas idênticos.

O ensemble estatístico especifica os estados microscópicos, ou microestados, de um sistema físico no equilíbrio.

Do ponto de vista de trocas de temperatura e partículas, os sistemas físicos podem assumir três diferentes tipos de ensembles estatísticos:

1. Ensemble Microcanônico: É utilizado para sistemas físicos isolados com energia total invariante. Nesse caso, a estatística utilizada adota uma teoria de probabilidades iguais a priori.

2. Ensemble Canônico: É utilizado para sistemas que estão em contato com um reservatório térmico por meio de uma parede diatérmica, fixa e impermeável. Nesse caso, a energia total do sistema pode variar e uma função de distribuição estatística apropriada é necessária para a descrição da teoria de probabilidade.

3. Ensemble Grande Canônico: É utilizado para sistemas que estão em contato com um reservatório de calor e partículas por meio de uma parede diatérmica, fixa e permeável. Nesse caso, energia total e número de partículas do sistema podem variar e uma função de distribuição estatística apropriada é necessária para a descrição da teoria de probabilidade.

Cada um desses ensembles deve estabelecer alguma conexão com a termodinâmica através de determinadas variáveis macroscópicas.

Propõe-se aqui analisar estatísticas de partículas

de diferentes naturezas quânticas sem se preocupar com os detalhes dos diferentes tipos de ensembles.

Por causa das possíveis variações dos estados das partículas em cada sistema de um determinado ensemble como o da Fig. 12.2, o nível  $E_i$  de um sistema particular  $\gamma$  pode conter  $n_i^{(\gamma)}$  partículas. Por causa também das possíveis variações do número de partículas  $N^{(\gamma)}$ , a medida que os estados do sistema  $\gamma$  são alterados, tem-se

$$\sum_{i=1}^{\infty} n_i^{(\gamma)} = N^{(\gamma)} \quad (12.12)$$

uma vez que se tem infinitos níveis de energia.

Se, em média, o valor de  $N^{(\gamma)}$  é igual a  $N$  para cada um dos  $M$  sistemas, então

$$\sum_{\gamma=1}^M N^{(\gamma)} = MN = N_0 \quad (12.13)$$

Por outro lado, se existem  $N_i$  partículas no nível de energia  $E_i$  em todos os  $M$  sistemas, então

$$\sum_{\gamma=1}^M n_i^{(\gamma)} = N_i \quad (12.14)$$

A média do número  $n_i^{(\gamma)}$  de partículas nos estados de energia  $E_i$  em qualquer um dos  $M$  sistemas do ensemble, é

$$n_i = \langle n_i^{(\gamma)} \rangle = \frac{1}{M} \sum_{\gamma=1}^M n_i^{(\gamma)} = \frac{N_i}{M} \quad (12.15)$$

onde usou-se a eq. (12.14).



Ainda da eq. (12.14) e da eq. (12.12), tem-se

$$\sum_{i=1}^{\infty} N_i = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{\gamma=1}^M n_i^{(\gamma)} = \sum_{\gamma=1}^M \sum_{i=1}^{\infty} n_i^{(\gamma)} = \sum_{\gamma=1}^M N^{(\gamma)}$$

ou, da eq. (12.13)

$$\sum_{i=1}^{\infty} N_i = MN \equiv N_0 \quad (12.16) \leftarrow$$

Por outro lado, se  $E^{(\gamma)}$  é a energia total do sistema  $\gamma$ , então

$$\sum_{i=1}^{\infty} n_i^{(\gamma)} E_i = E^{(\gamma)} \quad (12.17)$$

de onde se pode tirar o valor médio da energia de cada um dos  $M$  sistemas do ensemble como segue

$$E \equiv \langle E \rangle = \frac{1}{M} \sum_{\gamma=1}^M E^{(\gamma)} \quad (12.18)$$

Da eq. (12.14) e (12.17), tem-se

$$\sum_{i=1}^{\infty} E_i N_i = \sum_{i=1}^{\infty} E_i \sum_{\gamma=1}^M n_i^{(\gamma)} = \sum_{\gamma=1}^M \sum_{i=1}^{\infty} E_i n_i^{(\gamma)} = \sum_{\gamma=1}^M E^{(\gamma)}$$

ou, da eq. (12.18)

$$\sum_{i=1}^{\infty} E_i N_i = ME \equiv E_0 \quad (12.19) \leftarrow$$

As eqs. (12.16) e (12.19) são denominadas equações de vínculos, associadas ao número total  $N_0$  e a energia total  $E_0$  de todos sistemas do ensemble.

Da eq. (12.15),  $N_i = Mn_i$ , de modo que os vínculos dados nas eqs. (12.16) e (12.19) podem ser reescritos como:

$$N \equiv \langle N \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{\infty} N_i = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{\infty} Mn_i = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \quad (12.20)$$

$$E \equiv \langle E \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i Mn_i = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \epsilon_i \quad (12.21)$$

A estatística quântica busca a distribuição mais provável de partículas nos níveis de energia  $\epsilon_i$ , de um ensemble estatístico formado por  $M$  sistemas idênticos. Tal distribuição depende fundamentalmente da natureza quântica (distinguidade) das partículas analisadas.

Inicialmente, procura-se obter o número  $W(N_i)$  de possíveis permutações (ou número total de microestados) que se pode fazer com  $MN \equiv N_0$  partículas do ensemble, sem alterar o número  $N_i$  de partículas em cada nível  $i$ . O número de microestados  $W(N_i)$  pode ser encontrado permutando-se todas as partículas, horizontalmente no mesmo nível de energia  $\epsilon_i$  de todos os  $M$  sistemas do ensemble, verticalmente entre diferentes níveis de energia de um mesmo sistema, e diagonalmente entre diferentes níveis de energia de diferentes sistemas, como ilustrado na Fig. 12.2.

No equilíbrio térmico, qualquer um dos microestados definidos por  $w(N_i)$  pode ocorrer com igual probabilidade e, por causa disso,  $w(N_i)$  é conhecido como probabilidade termo dinâmica.

Independentemente da natureza quântica das partículas do sistema, é possível mostrar que o comportamento da função  $w(N_i)$  com  $N_i$  apresenta sempre um ponto de máximo. Assim, deve existir um número de partículas  $N_i$  no nível de energia  $E_i$  com maior probabilidade de ocorrer. Tal valor de  $N_i$  pode ser calculado por um processo de maximização da função  $w(N_i)$ .

### Exemplo 12.1 - FACULTATIVO.

Use a definição do desvio da média  $\Delta A = A - \langle A \rangle$ , de uma grandeza  $A$ , para mostrar que num ensemble o desvio médio quadrático da energia total  $E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$  do seu valor médio, é dado por

$$(\Delta E)^2 \equiv \langle (\Delta E)^2 \rangle = N (\langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2)$$

onde  $\langle \epsilon \rangle$  e  $\langle \epsilon^2 \rangle$  são energias médias associadas a uma única partícula, e  $N$  é o número total de partículas.

Como  $E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$ , então

$$\langle E \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \epsilon_i \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle \epsilon_i \rangle = N \langle \epsilon \rangle \quad (12.22)$$

Assim, pode-se escrever

$$\Delta E = E - \langle E \rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - N \langle E \rangle = \sum_{i=1}^N (\epsilon_i - \langle E \rangle) = \sum_{i=1}^N \Delta \epsilon_i$$

de onde conclui-se, que

$$\langle \Delta E \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Delta \epsilon_i \rangle = 0 \quad (12.23)$$

pois

$$\langle \Delta \epsilon_i \rangle = \langle \epsilon_i - \langle \epsilon_i \rangle \rangle = 0$$

Por outro lado, tem-se

$$(\Delta E)^2 = \left( \sum_{i=1}^N \Delta \epsilon_i \right) \left( \sum_{j=1}^N \Delta \epsilon_j \right) = \sum_{i=1}^N (\Delta \epsilon_i)^2 + \sum_{j \neq i}^N (\Delta \epsilon_i) (\Delta \epsilon_j)$$

portanto,

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta \epsilon_i)^2 \rangle + \sum_{i \neq j}^N \langle \Delta \epsilon_i \Delta \epsilon_j \rangle$$

porém, como  $i \neq j$  e cada componente  $\epsilon_i$  e  $\epsilon_j$  são estatisticamente independentes, então

$$\langle \Delta \epsilon_i \Delta \epsilon_j \rangle = \langle \Delta \epsilon_i \rangle \langle \Delta \epsilon_j \rangle = 0$$

Logo, como na eq. (12.22), tem-se

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta E_i)^2 \rangle = N \langle (\Delta E)^2 \rangle = N \langle \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \rangle$$

ou,

$$(\Delta E)^2 = N \left( \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right) \quad (12.24)$$

### 12.3.1 - Estatística de Maxwell-Boltzmann.

A estatística de Maxwell-Boltzmann busca a distribuição de partículas clássicas, ou quânticas distinguíveis, mais provável nos níveis de energia  $E_i$  de um ensemble formado por  $M$  sistemas idênticos. O número de microestados  $W(N_i)$  apropriado para tais partículas deve ser obtido a partir do procedimento discutido no final da seção anterior.

O número de maneiras de se permutar horizontalmente  $N_i$  partículas no nível de energia  $E_i$  dos  $M$  sistemas do ensemble, pode ser determinado como segue:

A primeira das  $N_i$  partículas pode ser colocada, em qualquer um dos  $M$  sistemas do ensemble, existindo, portanto,  $M$  maneiras de se fazer isso. O mesmo deve ocorrer para a segunda das  $N_i$  partículas. Para cada escolha de localização da primeira partícula, permanece ainda um número  $M$  de escolhas para a segunda partícula. Assim, existem  $M^2$  maneiras distintas de se permutar as duas primeiras partículas no nível  $E_i$  dos  $M$  sistemas do ensemble.

Seguindo-se esse mesmo raciocínio, conclui-se que o número total de maneiras de se permutar horizontalmente  $N_i$  partículas no nível  $E_i$  dos  $M$  sistemas do ensemble, é

$$W_h^{(i)} = M^{N_i}$$

onde o subscrito  $h$  refere-se a uma permutação horizontal.

Relações similares a equação anterior ocorrem para cada um dos infinitos níveis de energia do ensemble. O número total de maneiras de se permutar horizontalmente as partículas em todos os níveis de energia será, então

$$W_h = W_h^{(1)} W_h^{(2)} W_h^{(3)} \dots = \prod_{i=1}^{\infty} W_h^{(i)} = \prod_{i=1}^{\infty} M^{N_i}$$

Nas permutações horizontais, o termo  $M^{N_i}$  inclui trocas de posições entre partículas do mesmo nível  $i$  em diferentes sistemas do ensemble, que seria dado por  $N_i!$ , mais possibilidades de variações do número de partículas  $N_i^{(\delta)}$  num mesmo sistema  $\delta$ .

No caso de permutações verticais e diagonais, deve-se lembrar que o número de partículas  $N_i$  no mesmo nível  $i$  de todos os sistemas do ensemble deve manter-se constante. Assim, deve-se admitir somente trocas de posições

entre todas as MN partículas do ensemble, isto é

$$(MN)!$$

Essas permutações incluem também trocas de posições entre partículas do mesmo nível i em diferentes sistemas do ensemble que, entretanto, já estão incluídas nas permutações horizontais. Para remover essas possibilidades, Faz-se

$$W_{vd} = \frac{(MN)!}{N_1! N_2! N_3! \dots} = (MN)! \prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{N_i!}$$

onde os subscritos v e d referem-se às permutações verticais e diagonais.

Para cada um dos  $W_h$  microestados associados às permutações horizontais, existem  $W_{vd}$  diferentes microestados associados às permutações verticais e diagonais. Assim, o número total W de diferentes microestados no ensemble, é

$$W = W_h W_{vd} = \prod_{i=1}^{\infty} M^{N_i} \times (MN)! \prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{N_i!}$$

ou,

$$W = (MN)! \prod_{i=1}^{\infty} \frac{M^{N_i}}{N_i!} \quad (12.25)$$

Essa relação determina o número total de microestados no ensemble para qualquer sistema de partículas que seguem a estatística de Maxwell-Boltzmann.

### Exemplo 12.2

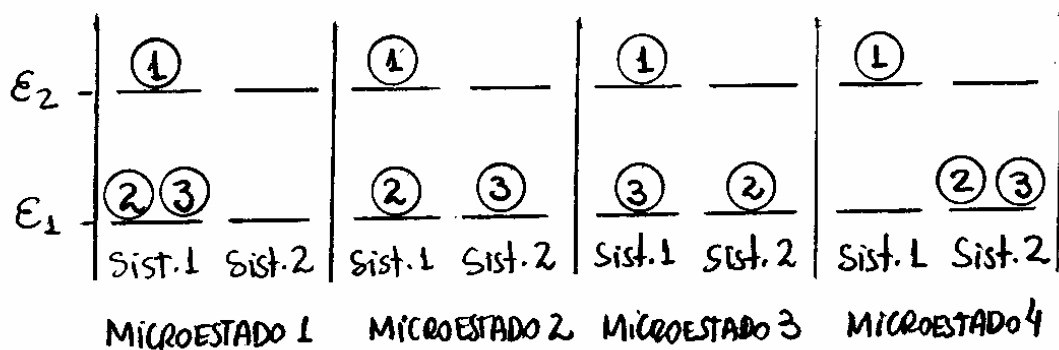
Considere um ensemble formado por dois sistemas ( $M=2$ ) contendo um número total de partículas distinguíveis  $MN=3$ , em que o nível  $\epsilon_1$  tem 2 partículas ( $N_1=2$ ) e o nível  $\epsilon_2$  tem 1 partícula ( $N_2=1$ ). Determine o número total de microestados no ensemble e construa um diagrama que mostre como essas distribuições ocorrem.

Da eq. (12.25), o número total de microestados, é

$$W = (MN)! \prod_{i=1}^2 \frac{M^{N_i}}{N_i!} = 3! \frac{2^{N_1}}{N_1!} \frac{2^{N_2}}{N_2!} = 6 \frac{2^2}{2!} \frac{2^1}{1!} = 24$$

O diagrama que se segue mostra como 4 dessas 24 configurações ocorrem nesse ensemble particular.





Nessas 04 configurações, a partícula ① é mantida somente no nível  $\epsilon_2$  do sistema 1, enquanto que as partículas ② e ③ são distribuídas no nível  $\epsilon_1$  dos dois sistemas. Em cada uma dessas 04 configurações, as partículas ①, ② e ③ podem ser permutadas e gerar um total de

$$3 \times 4 = 12$$

(12.26)

microestados. Repetindo-se esse processo, agora com a partícula ① no nível  $\epsilon_2$  do sistema 2, obtém-se mais 12 microestados, gerando um total de 24 microestados como previstos.

Ainda da discussão feita no final da seção anterior, sabe-se que o ponto de máximo da função  $W(N_1, N_2, \dots)$  define um conjunto  $N_1, N_2, \dots$  de ocupações mais provável de cada nível de energia. Encontrar a condição de máximo da função  $W(N_1, N_2, \dots)$  é equivalente a encontrar a condição de máximo da função  $\ln W(N_1, N_2, \dots)$ , pois ambas as funções são mutuamente proporcionais. De acordo com a eq. (12.25), tem-se:

$$\ln W = \ln(NM!) + \ln M^{N_1} + \ln M^{N_2} + \dots - \ln N_1! - \ln N_2! - \dots$$

ou,

$$\ln W = \ln(NM!) + \sum_{i=1}^{\infty} (N_i \ln M - N_i \ln N_i + N_i) \quad (12.27)$$

onde utilizou-se a aproximação de Stirling dada, por

$$\ln n! = n \ln n - n \quad (12.28)$$

válida para valores grandes de  $n$ .

Deve-se notar porém, que a condição de máximo

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \ln W = 0 \quad (12.29)$$

não pode ser aplicada à função  $\ln W(N_1, N_2, \dots)$ , uma vez que,  $N_1, N_2, \dots$ , não são variáveis independentes. De um modo geral, a ocupação  $N_i$  de um nível  $i$  resulta na desocupação  $N_j$  de um nível  $j$ . Assim, pelo menos duas variáveis aleatórias  $N_i$  e  $N_j$  são mutuamente dependentes.

O problema das variáveis dependentes pode ser contornado recorrendo a função  $\ln W$  em termos dos vínculos  $\sum_{i=1}^{\infty} N_i = MN$  e  $\sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i = EM$ , dadas nas eqs. (12.16) e (12.19), como

$$F(N_1, N_2, \dots, \alpha, \beta) = \ln W - \alpha \left( \sum_{i=1}^{\infty} N_i - NM \right) - \beta \left( \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i - EM \right) \quad (12.30) \leftarrow$$

É evidente que a função  $F(N_1, N_2, \dots, \alpha, \beta)$  e  $\ln W$  são essencialmente as mesmas, uma vez que os dois últimos termos na eq. (12.30) são na verdade nulos. Entretanto, é possível encontrar condições apropriadas para os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  que tornem independentes todas as variáveis  $N_1, N_2, \dots, \alpha$  e  $\beta$ .

Essa técnica foi idealizada por J. L. Lagrange no século XVIII, e é conhecida como método de Lagrange. Os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  são denominados de multiplicadores de Lagrange. Substituindo-se a eq. (12.23) na eq. (12.30), encontra-se

$$F(N_1, N_2, \dots, \alpha, \beta) = \ln(NM!) + \sum_{i=1}^{\infty} (N_i \ln M - N_i \ln N_i + N_i) - \alpha \left( \sum_{i=1}^{\infty} N_i - NM \right) - \beta \left( \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i - EM \right)$$

ou,

$$F(N_1, N_2, \dots, \alpha, \beta) = \ln(NM!) + \sum_{i=1}^{\infty} (N_i \ln M - N_i \ln N_i + N_i - \alpha N_i - \beta N_i \epsilon_i) + \alpha NM + \beta EM \quad (12.31) \leftarrow$$

Impondo a condição de Normalização:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial N_i} &= \frac{\partial}{\partial N_i} \left[ \sum_{i=1}^{\infty} N_i \ln M - N_i \ln N_i + N_i - \alpha N_i - \beta N_i E_i \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial N_i} \left[ N_1 \ln M - N_1 \ln N_1 - \alpha N_1 - \beta N_1 E_1 + \dots \right. \\ &\quad \left. + N_i \ln M - N_i \ln N_i + N_i - \alpha N_i - \beta N_i E_i + \dots \right] \\ &= \ln M - \ln N_i - \alpha - \beta E_i = 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \ln N_i - \ln M = -\alpha - \beta E_i$$

$$\Rightarrow \ln \frac{N_i}{M} = -\alpha - \beta E_i \Rightarrow \frac{N_i}{M} = e^{-\alpha} e^{-\beta E_i}$$

ou

$$N_i = M e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} \quad (12.32)$$

O parâmetro  $\alpha$  pode ser eliminado utilizando-se o vínculo,  $\sum_{i=1}^{\infty} N_i = MN$ , dado na eq. (12.16), isto é,

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{\infty} N_i = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{\infty} M e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} \\ &= e^{-\alpha} \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta E_i} = e^{-\alpha} Z \end{aligned}$$

ou

$$e^{-\alpha} = N/Z \quad (12.33)$$

onde

$$Z = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta E_i} \quad (12.34)$$

é denominado de função de partição.

Combinando-se as eqs. (12.32) e (12.33), obtém-se a ocupação  $N_i$  mais provável do nível  $i$ , como

$$N_i = \frac{NM}{Z} e^{-\beta E_i}$$

Assim, o número médio de partículas  $n_i$  mais provável com estados de energia  $E_i$ , em qualquer um dos  $M$  sistemas do ensemble, é

$$n_i = \frac{N_i}{M} = \frac{N}{Z} e^{-\beta E_i} = e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta E_i}} \quad (12.35)$$

Essa equação, usualmente escrita na forma

$$n_{MB}(E) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta E}} \quad (12.36)$$

é conhecida como a função distribuição de Maxwell-Boltzmann, válida para a estatística de partículas clássicas, ou partículas quânticas distinguíveis.

O parâmetro  $\beta$  poderia ser eliminado utilizando o outro vínculo,  $\sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i = ME$ , dado na eq. (12.19).

Entretanto, por conveniência, mantém-se  $\beta$  como uma variável independente na função de distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Para se compreender o significado físico da variável  $\beta$ , basta notar que a célula de energia com índice discreto  $\epsilon_i$  na eq. (12.35), pode ser adaptada para o caso de partículas livres com energia contínua, onde

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (12.37)$$

Nesse caso, a energia contínua  $E$  está associada a uma casca esférica num espaço de velocidades  $(v_x, v_y, v_z)$ , cujo raio  $r$  é obtido por

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = \frac{2E}{m} \quad (12.38)$$

e, cuja derivada, fornece  $2v dv = \frac{2}{m} dE$ , ou

$$v dv = \frac{dE}{m} \quad (12.39)$$

onde  $dv$  é a espessura da casca esférica.

A casca esférica determina então um elemento de volume  $d\mathcal{V}_v$  no espaço de velocidades dado por:

$$d\mathcal{V}_v = 4\pi v^2 dv = 4\pi v (v dv)$$

ou,

$$d\mathcal{V}_v = 4\pi \sqrt{\frac{2E}{m}} \frac{dE}{m} = 4\pi \sqrt{\frac{2}{m^3}} E^{1/2} dE \quad (12.40)$$

onde utilizou-se as eqs. (12.38) e (12.39). O número  $dn$  de partículas na célula de energia  $dE$  é proporcional ao volume da célula  $d\mathcal{V}_v$ , e é proporcional também ao fator de Maxwell-Boltzmann  $e^{-\beta E}$  de acordo com a eq. (12.36), isto é

$$dn \propto e^{-\beta E} d\mathcal{V}_v$$

Por outro lado, da eq. (12.40),  $d\mathcal{V}_v$  é proporcional a  $E^{1/2} dE$  e, então

$$dn = A E^{1/2} e^{-\beta E} dE \quad (12.41) \leftarrow$$

onde  $A$  é uma constante de proporcionalidade. Dessa equação, encontra-se a energia cinética média  $\langle E \rangle$  por partícula, com o

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^\infty E dn}{\int_0^\infty dn} = \frac{A \int_0^\infty E^{3/2} e^{-\beta E} dE}{A \int_0^\infty E^{1/2} e^{-\beta E} dE} = \frac{\frac{3}{4} \sqrt{\pi} \beta^{-5/2}}{\frac{1}{2} \sqrt{\pi} \beta^{-3/2}} = \frac{3}{2\beta} \quad (12.42) \leftarrow$$

onde, as integrais definidas utilizadas nos cálculos, foram consultadas em tabelas especializadas.

Sabe-se da teoria cinética dos gases que a energia cinética média por partícula, é

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (12.43)$$

onde,  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ , é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta do sistema. Comparando-se a eq. (12.42) com a eq. (12.43) conclui-se, que

$$\beta = 1/k_B T \quad (12.44)$$

ou seja, o multiplicador de Lagrange  $\beta$  está associada diretamente à temperatura absoluta  $T$  do sistema.

### Exemplo 12.3 - FACULTATIVO.

Use a estatística de Maxwell-Boltzmann para resolver a energia média por partícula  $\langle E \rangle$  de um sistema em termos da função de partição  $Z = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i}$ .

Da eq. (12.21), a energia média por partícula  $\langle E \rangle$ , é

$$\langle E \rangle \equiv \frac{E}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{\infty} n_i \epsilon_i$$



Da função de distribuição de Maxwell-Boltzmann, dada na eq. (12.35), tem-se

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{N}{Z} e^{-\beta \epsilon_i} \epsilon_i = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^{\infty} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta \epsilon_i} \right) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \end{aligned}$$

ou,

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (12.45)$$

### 12.3.2 - Estatística de Fermi-Dirac.

A questão agora é encontrar as diferentes maneiras de se permitir  $MN$  partículas fermiônicas sobre os níveis quânticos de um ensemble formado por  $M$  sistemas idênticos. Cada nível  $i$ , de cada um dos  $M$  sistemas do ensemble, deve definir um estado quântico específico. Como agora se trata de férmions, somente uma das  $N_i$  partículas, disponibilizadas para o nível  $i$ , pode ocupá-lo em cada um dos  $M$  sistemas do ensemble. Assim,  $N_i \leq M$  e, cada nível  $i$  do ensemble terá uma configuração com  $N_i$  partículas e  $M - N_i$  buracos como mostra a Fig. 12.3.

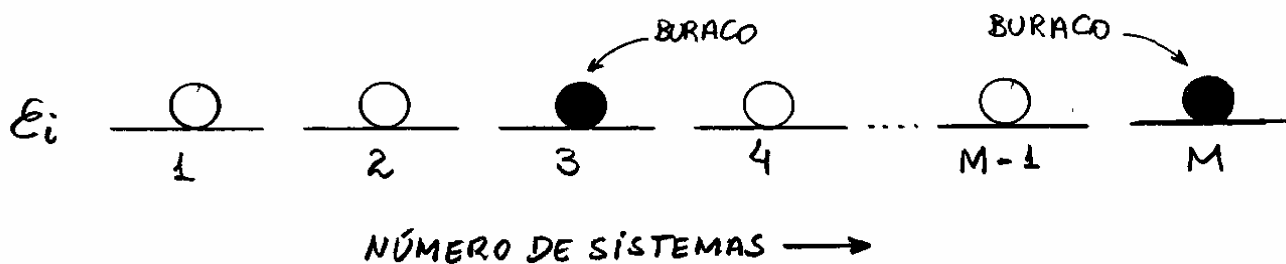


Fig. 12.3 - Configuração particular possível para  $N_i$  férmions no nível de energia  $E_i$  num ensemble contendo  $M$  sistemas.

Novos microestados podem ser construídos permutando-se partículas e buracos no nível  $i$  do ensemble. O número de maneiras de se permutar  $M$  objetos (partículas e buracos) no nível  $i$  é  $M!$ . Entretanto, nesse cálculo incluem-se permutações partícula-partícula e buraco-buraco que, para elementos indistinguíveis, não deve gerar microestados distintos. Assim, o número de configurações horizontais  $w_h^{(i)}$ , associadas ao nível  $i$  do ensemble, deve ser calculado dividindo-se  $M!$  pelo número  $N_i!$  de permutações partícula-partícula e  $(M - N_i)!$  de permutações buraco-buraco, isto é

$$w_h^{(i)} = \frac{M!}{N_i! (M - N_i)!} \quad (12.46)$$

Deve-se notar que, para o caso particular onde  $M = N_i$ , tem-se

$$w_h^{(i)} = M! / M! 0! = 1$$

uma vez que  $0! = 1$ .

Como antes, deve-se agora avaliar os re-arranjos verticais e diagonais. Como trata-se de partículas indistinguíveis, então permutações de uma partícula de energia  $E_i$  com outra de energia  $E_j$ , não deve gerar novos microestados. Lembre-se que  $N_i$  deve manter-se constante e, portanto, não se deve esperar permutações entre partículas e buracos. Assim, o número total de microestados distintos  $W$  para férmions será, simplesmente

$$W = \prod_{i=1}^{\infty} W_n^{(i)} = \prod_{i=1}^{\infty} \frac{M!}{N_i! (M - N_i)!} \quad (12.47)$$

Essa relação determina o número total de microestados no ensemble para qualquer sistema de partículas que seguem a estatística de Fermi-Dirac.

Para um caso particular em que  $M=2$ ,  $N_1=2$  e  $N_2=1$ , correspondente ao exemplo 12.2, a eq. (12.47) fornece

$$\begin{aligned} W &= \frac{2!}{N_1! (2 - N_1)!} \times \frac{2!}{N_2! (2 - N_2)!} = \frac{2!}{2! (2 - 2)!} \times \frac{2!}{1! (2 - 1)!} \\ &= \frac{2!}{2! 0!} \times \frac{2!}{1! 1!} = 2 \end{aligned}$$

Existem portanto, somente duas maneiras de se fazer permutações entre partículas para gerar microestados distintos, os quais estão ilustrados na Fig. 12.4.

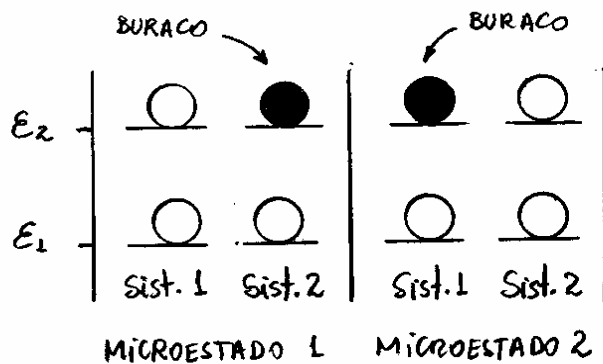


Fig. 12.4 - Exemplo com três férmions onde cada sistema tem dois níveis de energia com  $N_1=2$  e  $N_2=1$ .

Como antes, a ocupação  $N_i$  mais provável do nível  $i$  é obtida maximizando a função  $F(N_1, \dots, \alpha, \beta)$  sujeita aos vínculos dados nas eqs. (12.26) e (12.27), tal que

$$\begin{aligned}
 F &= \ln \left[ \prod_{i=1}^{\infty} \frac{M!}{N_i!(M-N_i)!} \right] - \alpha \left( \sum_{i=1}^{\infty} N_i - NM \right) - \beta \left( \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i - EM \right) \leftarrow \\
 &= \sum_{i=1}^{\infty} \ln \frac{M!}{N_i!(M-N_i)!} - \alpha \left( \sum_{i=1}^{\infty} N_i - NM \right) - \beta \left( \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i - EM \right) \\
 &= \sum_{i=1}^{\infty} \left[ \ln M! - \ln N_i! - \ln (M-N_i)! \right] \\
 &\quad - \alpha \left( \sum_{i=1}^{\infty} N_i - NM \right) - \beta \left( \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i - EM \right) \leftarrow
 \end{aligned}$$

ou, utilizando-se a aproximação de Stirling,  $\ln n! = n \ln n - n$ , válida para grandes valores de  $n$ , obtém-se

$$F = \sum_{i=1}^{\infty} \left[ \ln M! - N_i \ln N_i + N_i - (M - N_i) \ln (M - N_i) + (M - N_i) \right] \\ - \alpha \sum_{i=1}^{\infty} N_i + \alpha NM - \beta \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i + \beta EM$$

ou,

$$F = \ln M! + M + \alpha NM + \beta EM$$

$$- \sum_{i=1}^{\infty} \left[ N_i \ln N_i + (M - N_i) \ln (M - N_i) + \alpha N_i + \beta \epsilon_i N_i \right]$$

Impondo-se a condição de maximização, obtém-se

$$\frac{\partial F}{\partial N_i} = - \sum_{i=1}^{\infty} \left[ \ln N_i + \frac{N_i}{N_i} + (-1) \ln (M - N_i) + \frac{1}{M - N_i} (-1)(M - N_i) + \alpha + \beta \epsilon_i \right] \\ = - \sum_{i=1}^{\infty} \left[ \ln N_i - \ln (M - N_i) + \alpha + \beta \epsilon_i \right] = 0 \quad \leftarrow$$

que fica satisfeita, se

$$\ln (M - N_i) - \ln N_i - \alpha - \beta \epsilon_i = 0 \Rightarrow \ln \frac{M - N_i}{N_i} = \alpha + \beta \epsilon_i$$

$$\Rightarrow \frac{M - N_i}{N_i} = e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} \quad \Rightarrow \quad \frac{M}{N_i} = e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} + 1$$

ou,

$$N_i = \frac{M}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} + 1} \quad \leftarrow$$

de modo que

$$n_i = \frac{N_i}{M} = \frac{L}{e^{\alpha} e^{\beta E_i} + 1} \quad (12.48)$$

Essa equação, usualmente escrita na forma

$$n_{FD}(E) = \frac{L}{e^{\alpha} e^{\beta E} + 1} \quad (12.49)$$

é conhecida como a função distribuição de Fermi-Dirac.

Como  $e^{\alpha} e^{\beta E_i}$  é uma quantidade positiva ou nula, a eq. (12.48) revela uma propriedade esperada para férmions, que é

$$n_i \leq 1$$

ou seja, instantaneamente, para todos os níveis de energia  $E_i$ , nenhum estado pode ser ocupado por mais do que uma partícula ou, a ocupação pode ser, em média, menor que 1.

Na discussão acima, não se mencionou o spin das partículas fermiônicas. Deve-se enfatizar entretanto, que os estados a que se refere o nível de energia  $E_i$  contêm também os estados de spin de tais partículas e, portanto, esse aspecto está incluído ainda na eq. (12.48).

A eliminação da constante  $e^\alpha$  na eq. (12.48) não é conveniente como no caso da distribuição de Maxwell-Boltzmann. Na estatística de Fermi-Dirac, o multiplicador de Lagrange  $\alpha$  tem um significado físico importante como se verá posteriormente. Entretanto, este parâmetro pode ainda ser relacionado com o número médio total  $N$  de partículas por meio da eq. (12.20), isto é

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} + 1} \quad (12.50)$$

Em determinados casos limites, essa equação pode ser resolvida analiticamente e  $\alpha$  pode ser expresso em termos de  $N$ , como também se verá mais adiante.

### 12.3.3 - Estatística de Bose-Einstein.

Nesse caso, lida-se também com partículas indistinguíveis que, entretanto, não estão limitadas a uma ou nenhuma partícula por estado. A contagem horizontal de estados em um ensemble pode ser compreendida observando-se a configuração particular de  $N_i$  partículas distribuídas sobre  $M$  sistemas separados por partições como mostra a Fig.

12.5.

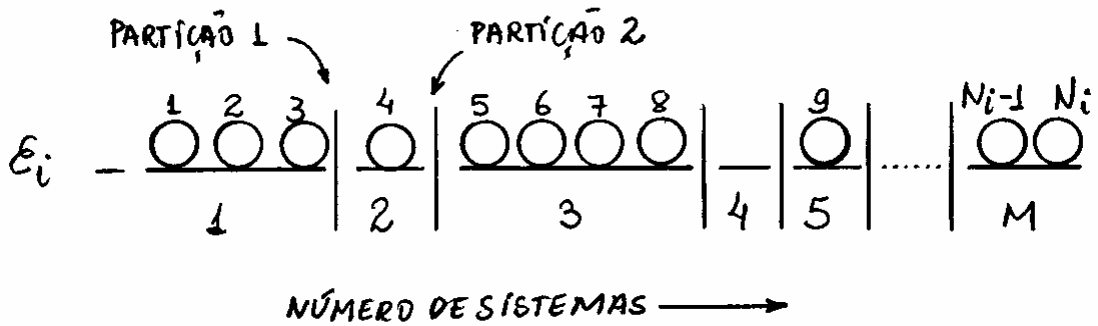


Fig. 12.5 - Possível configuração de  $N_i$  partículas de Bose-Einstein distribuídas sobre o nível  $\epsilon_i$  de um ensemble com  $M$  sistemas.

Todas as configurações possíveis, podem ser geradas adotando-se um artifício conveniente, no qual analisa-se todas as possíveis permutações entre partículas e partições. Por exemplo, a permutação entre a partícula 2 e a partição 1, gera um novo microestado com uma partícula no sistema 1 e três partículas no sistema 2, como mostra a Fig. 12.6.

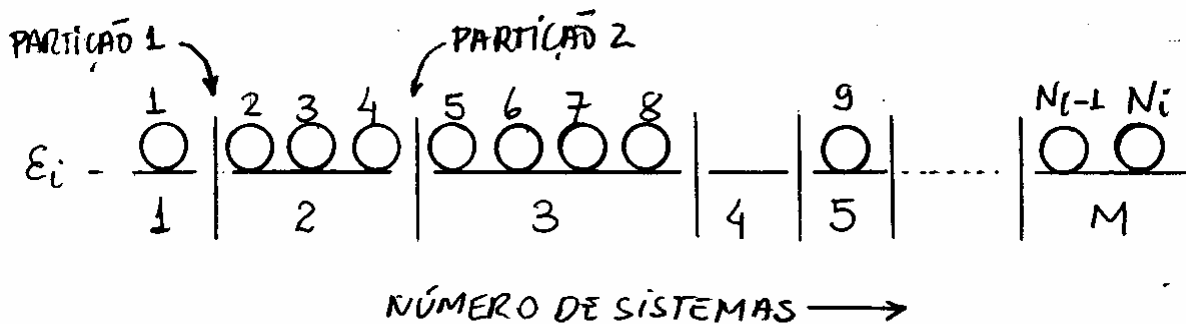


Fig. 12.6 - Novo microestado gerado da permutação entre a partícula 2 e a partição 1.



O número de maneiras de se promover permutações de todas as  $N_i$  partículas e todas as  $M-1$  partições, é

$$(N_i + M - 1)!$$

entretanto, isso inclui  $N_i!$  permutações entre partículas indistinguíveis e  $(M-1)!$  permutações entre partições, também supostos indistinguíveis. Assim, o número de possíveis configurações horizontais  $W_h^{(i)}$ , associadas ao nível  $i$  do ensemble será corretamente calculado, por

$$W_h^{(i)} = \frac{(N_i + M - 1)!}{N_i! (M - 1)!}$$

Como no caso da estatística de Fermi-Dirac, todas as possíveis configurações associadas às permutações entre diferentes níveis de energia, serão

$$W = \prod_{i=1}^{\infty} \frac{(N_i + M - 1)!}{N_i! (M - 1)!} \quad (12.51)$$

Essa equação determina o número total de microestados no ensemble para qualquer sistema de partículas que seguem a Estatística de Bose-Einstein.

Para o mesmo caso particular,  $M=2$ ,  $N_1=2$  e  $N_2=1$ , utilizado no exemplo 12.2,

a eq. (12.51), fornece

$$W = \frac{(N_1 + M - 1)!}{N_1! (M - 1)!} \times \frac{(N_2 + M - 1)!}{N_2! (M - 1)!} = \frac{(2 + 2 - 1)!}{2! (2 - 1)!} \times \frac{(1 + 2 - 1)!}{1! (2 - 1)!}$$

$$= \frac{3!}{2! 1!} \times \frac{2!}{1! 1!} = 6$$

3 desses 6 microestados distintos estão ilustrados na Fig. 12.7. Os outros 3 microestados são construídos trocando-se a única partícula em  $\epsilon_2$  do sistema 1 para o sistema 2.

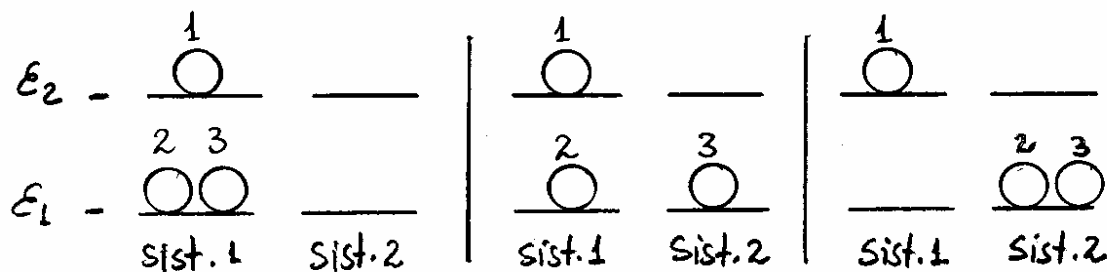


Fig. 12.7 - Três dos seis microestados associados a um ensemble com três bósons onde cada sistema tem dois níveis de energia com  $N_1 = 2$  e  $N_2 = 1$ .

Repetindo-se o mesmo procedimento de maximização adotado na seção anterior, agora para a eq. (12.51), obtém-se

$$n_i = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} - 1} \quad (12.52)$$

ou, como se faz usualmente

$$n_{BE}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon} - 1} \quad (12.53)$$

para a função de distribuição de partículas que seguem a estatística de Bose-Einstein.

Mais uma vez não convém eliminar o multiplicador de Lagrange  $\alpha$ . Entretanto, informações relevantes associadas a esse parâmetro podem ser obtidos escrevendo-se a eq. (12.52) em termos do número médio total  $N$  de partículas, isto é

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} - 1} \quad (12.54)$$

Para se perceber os aspectos estatísticos da função de distribuição de Bose-Einstein, adota-se arbitrariamente o nível de energia mais baixo ( $\epsilon_i = \epsilon_1 = 0$ ) na eq. (12.52), isto é

$$n_1 = \frac{1}{e^{\alpha} - 1} \quad (12.55)$$

Como  $n_1$  expressa um número de partículas, então  $n_1 \geq 0$  e, portanto,  $e^{\alpha} - 1 \geq 0$  ou,  $e^{\alpha} \geq 1$  ou ainda,

$$\alpha \geq 0 \quad (12.56)$$

No capítulo 14 será considerado os limites de baixas temperaturas em bósons. Nesses casos deve-se concluir que o multiplicador de Lagrange  $\alpha$  para tais partículas será muito pequeno ( $\alpha \rightarrow 0$ ), para temperaturas muito baixas ( $T \rightarrow 0$ ).

A eq. (12.55) mostra que, nesses casos,  $n_1$  deve aumentar drasticamente, isto é

$$n_1 \rightarrow \infty \text{ para baixas temperaturas} \quad (12.57)$$

Esse súbito aumento de partículas no estado mais baixo de energia, é conhecido como condensação de Bose-Einstein.

Tal fenômeno, descoberto por Einstein, é um exemplo marcante do fato de que bósons tem uma forte tendência de ocupar os mesmos estados e, será usado posteriormente, para ilustrar alguns aspectos da superfluidez do  $^4\text{He}$  líquido à baixas temperaturas.

## 12.4 - Problema da Partícula Livre e Limite das Altas Temperaturas.

Existem circunstâncias em que o efeito quântico da indistinguibilidade das partículas não é relevante. Isso ocorre quando os termos de troca associados às funções de onda das partículas são dispensáveis. Esse aspecto ocorre quando comprimentos de onda de de Broglie, associados as partículas, são pequenos quando comparados ao livre caminho médio entre elas. Tais restrições estão vinculadas as altas temperaturas e podem ser compreendidas invocando-se o modelo da partícula livre, confinada num poço de potencial infinito. Esse assunto foi tratado na seção 7.4 do capítulo 7. Naquela ocasião considerou-se o problema unidimensional com a origem do sistema de coordenadas no centro do poço de potencial de largura  $a \equiv L$ , como mostra a Fig. 12.8.

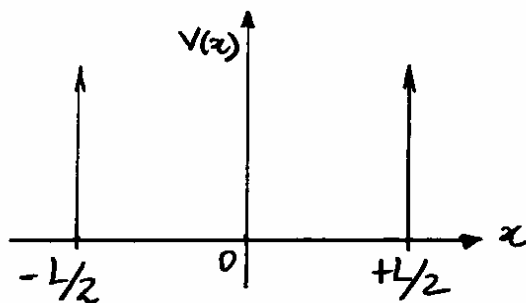


Fig. 12.8 - Representação de um poço de potencial infinito.

O resultado da análise mostrou que as funções de onda da partícula confinada no poço de potencial

infinito, são

$$\psi_n(x) = B_n \cos kx \quad ; \quad n=1,3,5,\dots$$

ou,

$$\psi_n(x) = A_n \cos kx \quad ; \quad n=2,4,6,\dots$$

(12.58)

onde,  $k = n\pi/L$ , e as energias da partícula são:

$$E_n = E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n\pi}{L} \right)^2 ; n=1,2,3,\dots \quad (12.59)$$

A Fig. 12.9 mostra o comportamento das primeiras funções de onda da partícula no poço de potencial infinito, bem como, o comportamento da energia  $E_n = E_k$ , no espaço dos números de onda  $k$ .

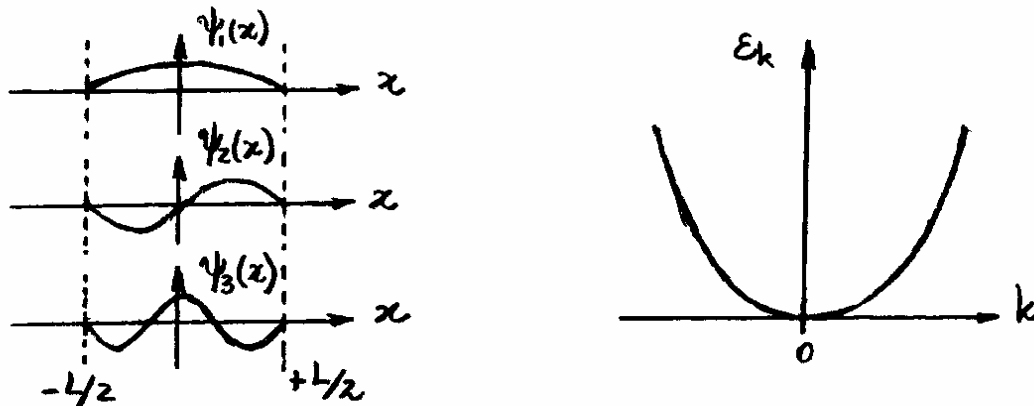


Fig. 12.9 - Comportamento das funções de onda  $\psi_n(x)$  e energias  $E_k$  da partícula no poço de potencial infinito.

No caso tridimensional,  $\psi_n(\vec{r}) = B_n \cos k_x x \cos k_y y \cos k_z z$ , com uma expressão similar para a função senoidal, e

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (12.60)$$

ou,

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (12.61)$$

onde,  $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ ;  $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$  e  $n_x, n_y, n_z$  podem assumir valores inteiros.

Para se compreender os aspectos da estatística quântica à altas temperaturas, pode-se retornar a eq. (12.33) na qual o multiplicador de Lagrange  $\alpha$  é dado por  $e^\alpha = Z/N$ , cuja função de partição  $Z$  é dado por:

$$Z = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} \equiv \sum_{\epsilon} e^{-\beta \epsilon} \equiv \sum_{\epsilon} f(\epsilon) \quad (12.62)$$

onde

$$f(\epsilon) = e^{-\beta \epsilon} \text{ e } \beta = 1/k_B T \quad (12.63)$$

Para partículas livres num potencial de largura  $L$ , a soma em  $\epsilon$  da função  $f(\epsilon)$  deve atuar sobre os três números quânticos  $n_x, n_y, n_z$ . Para um poço de potencial de grandes dimensões ( $L \rightarrow \infty$ ), o espaçamento entre níveis consecutivos, que é proporcional a  $\hbar^2 \pi^2 / 2mL^2$ , é tão pequeno que a somatória na eq. (12.62) pode ser aproximada para uma integral da função  $f(\epsilon)$  sobre estados contínuos de energia  $\epsilon$ . Para realizar esta operação, deve-se definir uma função densidade de estados espaciais  $D_m(\epsilon)$ , para as partículas livres de massa  $m$ , como o número de estados  $dn$  por unidade de intervalo de energia  $d\epsilon$ , ilustrado na Fig. 12.10, tal que:

$$D_m(\epsilon) = d\eta/d\epsilon \quad (12.64)$$

Com essa condição, a eq. (12.63) pode ser reescrita como:

$$Z = \sum_{\epsilon} f(\epsilon) = \int_0^{\infty} d\eta f(\epsilon) = \int_0^{\infty} d\epsilon D_m(\epsilon) f(\epsilon) \quad (12.65)$$

pois,  $\sum_{\epsilon} \equiv \int_0^{\infty} d\eta \rightarrow$  soma sobre todos os estados quânticos espaciais.

A determinação da função densidade de estados  $D_m(\epsilon)$  para partículas livres de massa  $m$ , segue um esquema análogo feito na seção 2.2 do capítulo 2, onde se obteve a densidade de estados  $D_3(\omega) = 8\pi V \omega^2/c^2$  na eq. (2.28), para a radiação de cavidade. Para o caso em questão, deve-se partir da eq. (12.61), reescrita na forma:

$$\epsilon = \epsilon_0(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \epsilon_0 n^2 \quad (12.66)$$

onde  $\epsilon_0 = \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2$ . A eq. (12.66) é a equação de uma esfera de raio

$$n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} = (\epsilon/\epsilon_0)^{1/2} \quad (12.67)$$

no espaço de coordenadas  $n_x, n_y, n_z$  e cada combinação dos três números quânticos inteiros representa um ponto neste "espaço", como ilustra a Fig. 12.10.



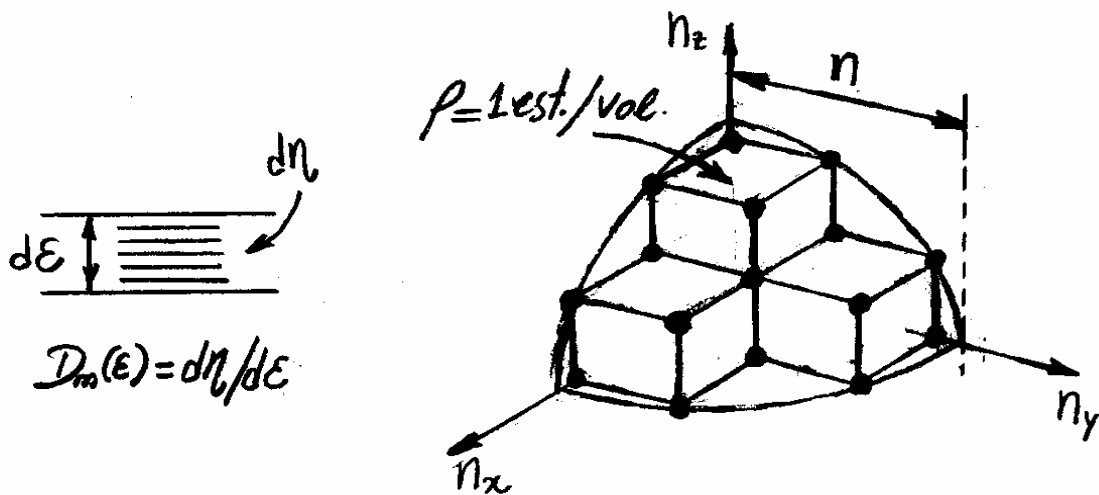


Fig. 12.10 - Estados quânticos de partículas livres num poço de potencial infinito tridimensional.

Como neste caso os números quânticos são todos positivos, o "espaço" está limitado a um octante da esfera. Se cada volume unitário contém um único estado definido pelo conjunto de números quânticos  $(n_x, n_y, n_z)$ , tal que seja possível definir uma densidade volumétrica de estados  $\rho = 1 \text{ est./vol.}$ , então o número total de estados  $\eta$  no interior do octante de volume  $\frac{1}{8} \left( \frac{4}{3} \pi n^3 \right)$ , é

$$\eta = \frac{1}{8} \left( \frac{4}{3} \pi n^3 \right) \times \rho = \frac{1}{8} \left[ \frac{4}{3} \pi \left( \frac{E}{E_0} \right)^{3/2} \right] \times 1 \text{ est./vol.}$$

ou

$$\eta = \frac{\pi}{6} \left( \frac{E}{E_0} \right)^{3/2} \quad (12.68)$$

onde usou-se a eq. (12.67). A densidade energética de estados  $D_m(E)$  será portanto:

$$D_m(\epsilon) = \frac{dn}{d\epsilon} = \frac{\pi}{4} \epsilon_0^{-3/2} \epsilon^{1/2}$$

ou, como  $\epsilon_0 = \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2$

$$D_m(\epsilon) = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} V \epsilon^{1/2} \quad (12.69)$$

onde  $V = L^3$  é o volume da caixa cúbica definida pelo poço de potencial infinito tridimensional.

A função densidade de estados definida na eq. (12.69), pode ser aplicada a qualquer sistema de partículas, exceto para bósons sem massa, tais como o fótons e fônons, e férmions de spin  $1/2$ , tais como elétrons, prótons e nêutrons.

Para o caso de elétrons, a Densidade de estados é obtida da mesma forma que a eq. (12.69) desde que se inclua as duas orientações possíveis do spin do elétron para cada autofunção espacial, tal que

$$D_e(\epsilon) = 2 D_m(\epsilon) = \frac{2m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} V \epsilon^{1/2} \quad (12.70)$$

Para fótons, a densidade de estados é expressa por

$$D_\gamma(\nu) = 8\pi V \nu^2 / c^3 \quad (12.71)$$

Com a ressalva que agora  $D_\gamma(\nu) = dn/d\nu$  é o número de estados  $dn$  por unidade de intervalo de frequência  $d\nu$ , como na eq. (2.28) do capítulo 2 para radiação de corpo Negro. Para fônons, existe uma versão apropriada desta equação para baixas temperaturas que será abordada posteriormente.

Se no intervalo  $d\epsilon$  existem  $d\eta$  estados, ou níveis de energia disponíveis, e se o número de partículas mais provável de cada um desses níveis é  $n(\epsilon)$ , dada pela distribuição estatística apropriada, então o número total de partículas  $N(\epsilon)d\epsilon$  no intervalo  $d\epsilon$ , ou entre  $\epsilon$  e  $\epsilon+d\epsilon$ , será

$$N(\epsilon)d\epsilon = n(\epsilon)d\eta = \frac{d\eta}{d\epsilon} n(\epsilon)d\epsilon = D(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon \quad (12.72)$$

onde  $D(\epsilon)$  representa a função densidade de estados para qualquer sistema de partículas identificado por uma das eqs. (12.69), (12.70) ou (12.71).

Assumindo -se então  $f(\epsilon) = e^{-\beta\epsilon}$  e a eq. (12.69) na eq. (12.65), obtém-se a função de partição

$$Z_m = \sum_{\epsilon} e^{-\beta\epsilon} = \int_0^{\infty} d\epsilon D_m(\epsilon) e^{-\beta\epsilon} = \frac{m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon^{1/2} e^{-\beta\epsilon}$$

Adotando-se a mudança de variável  $x = \beta\epsilon = \epsilon/k_B T$ , obtém-se

$$Z_m = \frac{m^{3/2}V(k_B T)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{\infty} dx x^{1/2} e^{-x} = \frac{m^{3/2}V(k_B T)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2}\right)$$

ou,

$$Z_m = V / \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{3/2} = V / \lambda_{th}^3 \quad (12.73)$$

onde a integral definida  $\int_0^{\infty} dx x^{1/2} e^{-x} = \sqrt{\pi}/2$ , foi consultada em tabelas especializadas, e

$$\lambda_{th} = \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2} = \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad (12.74)$$

é denominado de comprimento de onda térmico de de Broglie da partícula de massa  $m$ .

No caso do elétron, deve-se usar um fator 2 multiplicativo na eq. (12.73), isto é

$$Z_e = 2V / (h^2 / 2\pi m k_B T)^{3/2} \quad (12.75)$$

tal que o comprimento de onda térmico de de Broglie é metade daquele dado na eq. (12.74).

Substituindo-se a eq. (12.73) em  $e^\alpha = Z/N$ , obtém-se

$$e^\alpha = Z/N = (V/\lambda_{th}^3)/N = 1/(N/V) \lambda_{th}^3 \propto T^{3/2}/(N/V) \quad (12.76)$$

onde usou-se a eq. (12.74). Assim, para baixas densidades  $N/V$ , ou altas temperaturas  $T$ ,  $e^\alpha \gg 1$ . Nesse caso, a eq. (12.48),  $n_{FD}(\epsilon) = 1/(e^\alpha e^{\beta\epsilon} + 1)$  para a estatística de Fermi-Dirac e, a eq. (12.53),  $n_{BE}(\epsilon) = 1/(e^\alpha e^{\beta\epsilon} - 1)$ , para a estatística de Bose-Einstein, reduzem-se a:

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^\alpha e^{\beta\epsilon}} = \frac{1}{Z/N e^{\beta\epsilon}} = \frac{N}{Z} e^{-\beta\epsilon} \quad (12.77)$$

que é a função distribuição para a estatística de Maxwell-Boltzmann, dada na eq. (12.36).

### Exemplo 12.4 - FACULTATIVO.

Use o princípio da incerteza para mostrar que  $\lambda_{th} \sim h/\langle p^2 \rangle^{1/2}$ , onde  $p$  é o módulo do momento linear da partícula.

Do princípio da incerteza,  $\Delta x \Delta p \sim \hbar/2 = h/4\pi$ . Admitindo-se que para a partícula  $\Delta x \sim \lambda_{th}$  e, além disso, que em média, o momento de cada partícula é nulo,  $\langle p \rangle \sim 0$ , então  $(\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 \sim \langle p^2 \rangle$ .

Assim,

$$\Delta x \Delta p = \lambda_{th} \langle p^2 \rangle^{1/2} \sim h/4\pi$$

isto é, a menos de uma constante, pode-se assumir que:

$$\lambda_{th} \sim h/\langle p^2 \rangle^{1/2}$$

o que qualifica  $\lambda_{th}$  como uma grandeza associada a médias estatísticas.

### Exemplo 12.5 - FACULTATIVO.

A probabilidade de se encontrar uma das  $N$  partículas de um sistema, em média, em um dos estados de energia  $\epsilon_i = \epsilon$ , é  $P(\epsilon) = n(\epsilon)/N$  que, de acordo com a eq. (12.77), para o caso da estatística de Maxwell-Boltzmann, torna-se  $P(\epsilon) = e^{-\beta\epsilon}/N$ . Use essa equação para encontrar uma função densidade de probabilidade  $p(\epsilon) = dP/d\epsilon$  e, a partir disso, mostre que a energia média por partícula clássica é  $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ .

Se no intervalo  $d\varepsilon$  existem  $d\eta$  estados, ou níveis disponíveis de energia, e se a probabilidade de uma partícula ocupar cada um desses níveis é  $P(\varepsilon)$ , então a probabilidade de que essa partícula esteja no intervalo  $d\varepsilon$ , ou entre  $\varepsilon$  e  $\varepsilon + d\varepsilon$ , é

$$dP \equiv f(\varepsilon)d\varepsilon = d\eta P(\varepsilon)$$

Esta equação define a densidade de probabilidade  $f(\varepsilon)$ , dada por

$$f(\varepsilon) \equiv \frac{dP}{d\varepsilon} = \frac{d\eta P(\varepsilon)}{d\varepsilon} = D_m(\varepsilon) P(\varepsilon) \quad (12.78)$$

ou, usando-se  $P(\varepsilon) = e^{-\beta\varepsilon}/Z$  e os eqs. (12.69), (12.73) e (12.74)

$$\begin{aligned} f(\varepsilon) &= D_m(\varepsilon) \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{Z_m} = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \sqrt{\varepsilon}^{1/2} \times \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{(\sqrt{\lambda_{th}^3})} \leftarrow \\ &= \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \varepsilon^{1/2} \times \lambda_{th}^3 e^{-\beta\varepsilon} = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \varepsilon^{1/2} \left(\frac{\hbar^2\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} e^{-\beta\varepsilon} \\ &= \frac{m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2 \frac{\hbar^3}{(2\pi)^3}} \varepsilon^{1/2} \frac{\hbar^3\beta^{3/2}}{2^{3/2}\pi^{3/2} m^{3/2}} e^{-\beta\varepsilon} = \frac{8\pi}{2^2} \frac{\beta^{3/2}}{\pi^{3/2}} \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon} \end{aligned}$$

ou ainda,

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon} \quad (12.79) \leftarrow$$

A energia média  $\langle \varepsilon \rangle$  de uma partícula, de acordo com a eq. (12.79) é dada, por

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{3/2} e^{-\beta\varepsilon}$$

ou, adotando-se a mudança de variável  
 $x = \beta E$ ,

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{dx}{\beta} \left(\frac{x}{\beta}\right)^{3/2} e^{-x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \left(\frac{1}{\beta^{5/2}}\right) \int_0^{\infty} dx x^{3/2} e^{-x} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\beta} \int_0^{\infty} dx x^{3/2} e^{-x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T) \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\end{aligned}$$

ou ainda,

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (12.80)$$

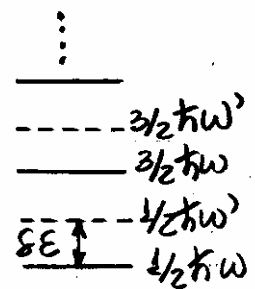
onde, a integral definida,  $\int_0^{\infty} dx x^{3/2} e^{-x} = 3\sqrt{\pi}/4$ ,  
foi consultada em tabelas especializadas e,  
adotou-se  $\beta = 1/k_B T$ .

## 12.5. Estatística de Gases Ideais.

Nessa seção propõe-se analisar o comportamento da pressão, em um gás ideal nas condições de altas temperaturas e baixas densidades.

Por motivos de simplicidade, pode-se considerar um processo adiabático, onde não ocorrem trocas térmicas entre o sistema e suas vizinhanças. Nesse caso, determinadas variáveis macroscópicas (pressão ou volume), das quais depende a energia  $E_i$  das partículas, devem ser alteradas muito lentamente, juntamente com  $E_i$ , enquanto o sistema deve permanecer no mesmo estado quântico.

Por exemplo, um pêndulo simples no estado fundamental,  $E_0 = \frac{1}{2} h \omega = \frac{1}{2} h \sqrt{g/l} e$ , pode ter sua energia alterada para  $E_0' = \frac{1}{2} h \omega' = \frac{1}{2} h \sqrt{g/l'} e'$ , se o comprimento do fio é for lentamente encurtado para  $e'$ . Nota-se que, desde que o processo seja lento, o pêndulo é ainda mantido no estado fundamental  $\frac{1}{2} h \omega'$ . O que ocorre de fato é que o sistema não é mais o mesmo ( $l \neq l'$ ) e, nesse novo sistema, os novos níveis de energia são deslocados por uma quantidade  $\delta E = \frac{1}{2} h (\omega - \omega')$  em relação aos níveis anteriores, como mostra o diagrama acima.



Se um gás é submetido a uma compressão, com uma consequente redução lenta de volume  $dV$ , então um nível de energia  $E_i$  aumenta para  $E_i + dE_i$  e as partículas nesse nível, tem um ganho de energia  $dE_i$ .

Se  $n_i$  o número médio de partículas no nível  $E_i$ , o ganho de energia total  $dE$  em todo o sistema, é

$$dE = \sum_{i=1}^{\infty} n_i dE_i \quad (12.81)$$

Este aumento de energia é uma consequência de um trabalho realizado sobre o sistema por um agente externo. Se o gás está numa caixa de comprimento  $L$ , então esse comprimento é reduzido de  $dL$  e o trabalho  $dW$ , realizado por uma força externa  $F$ , é

$$dW = - F dL \quad (12.82)$$



O sinal (-) ocorre porque um aumento de trabalho  $w$  resulta numa redução do comprimento  $L$ . Se a força  $F$  atua sobre a base de área  $A$  da caixa, então identifica-se aí uma pressão  $P = F/A$ . Assim, a eq. (12.82), torna-se

$$dW = -PA dL = -PdV$$

Se esse trabalho é responsável pelo ganho de energia  $dE$ , dado na eq. (12.81), então

$$-PdV = \sum_{i=1}^{\infty} n_i d\epsilon_i$$

ou,

$$P = - \sum_{i=1}^{\infty} n_i \frac{d\epsilon_i}{dV} \quad (12.83)$$

Um gás ideal pode ser tratado como um sistema quântico de partículas livres, confinadas numa caixa cúbica de arestas de comprimento  $L$ , onde

$$\epsilon_i \equiv \epsilon_n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = C_i L^{-2} \quad (12.84)$$

onde  $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$  e  $C_i = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \pi^2 \hbar^2 / 2m$ . Como o volume é  $V = L^3$ , então

$$L = V^{1/3}$$

e

$$\epsilon_i = C_i V^{-2/3}$$

cuja derivada em relação a  $V$ , fornece

$$\frac{d\epsilon_i}{dV} = -\frac{2}{3} C_i V^{-5/3} = -\frac{2}{3} \frac{C_i V^{-2/3}}{V} = -\frac{2}{3} \frac{\epsilon_i}{V}$$

Assim, da eq. (12.83), para sistemas de partículas livres quer seja clássico, Fermi ou Bose, tem-se

$$P = -\sum_{i=1}^{\infty} n_i \left( -\frac{2}{3} \frac{\epsilon_i}{V} \right) = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{\infty} n_i \epsilon_i = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (12.85)$$

onde  $E$  é a energia média total do gás.

Para um gás de Maxwell-Boltzmann, ou sistemas de Fermi ou Bose nos limites de alta temperatura ou baixa densidade, a energia média por partícula, de acordo com a eq. (12.80), é  $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ . Se  $N$  é o número médio de partículas no sistema, então

$$E = N \langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (12.86)$$

cuja substituição na eq. (12.85) resulta, em

$$PV = N k_B T \quad (12.87)$$

que é a equação que formaliza a lei dos gases ideais.

De um modo geral, as funções de distribuições quânticas podem ser escritas, como

$$n_i = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} \pm 1} = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} \pm 1} \times \frac{e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}}{e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}} = \frac{e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}}{1 \pm e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}} \quad (12.88)$$

onde o sinal (+) refere-se a férmions e o sinal (-) refere-se a bósons. A distribuição clássica resulta da eq. (12.88) para  $e^{\alpha} \gg 1$ , ou  $e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} \ll 1$ . Usando-se a expansão binomial

$$\frac{1}{1 \pm x} = 1 \mp x + x^2 + \dots \quad (12.89)$$

na eq. (12.88), obtém-se

$$n_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} (1 \mp e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} + \dots) \quad (12.90)$$

Substituindo-se essa equação na eq. (12.83) é possível mostrar, utilizando-se argumentos que são dispensáveis aqui, que

$$PV = Nk_B T \left( 1 \pm \frac{N}{V} \frac{\lambda_{th}^3}{2^{5/2}} + \dots \right) \quad (12.91)$$

Os termos entre parênteses compõem uma série infinita de potências

$$\lambda_{th}^3 N/V \quad (12.92)$$

e, é denominada de expansão virial.

O fator  $\lambda_{th}^3 N/V$  é pequeno para baixas densidades e altas temperaturas e, nesse caso, a eq. (12.91) reduz-se na eq. (12.87) válida para um gás ideal clássico. Em caso contrário, nota-se que a pressão para férmions é maior do que para partículas clássicas e a pressão para bósons é, por outro lado, menor. Isto está de acordo com o fato de que férmions são anti-sociáveis e bósons são sociáveis.

## 12.6 - Estatística de Fótons.

Sabe-se que Planck foi capaz de introduzir um procedimento estatístico para a radiação de um corpo negro equivalente ao procedimento estatístico de Maxwell-Boltzmann. As partículas osciladoras, que compunham as paredes da cavidade, e que podiam ocupar estados de energia  $n h \nu$ , formavam as fontes radiadoras do espectro de corpo negro. Essas partículas foram tratadas como distinguíveis por causa da sua forte localização na rede cristalina das paredes sólidas da cavidade. Planck obteve a densidade de energia considerando que a radiação encontrava-se em equilíbrio com os osciladores.

Einstein observou que os argumentos utilizados por Planck não levava em conta um tratamento rigoroso da quantização da radiação emitida pelos osciladores. Nos argumentos de Planck, somente a quantização das energias dos osciladores tinha sido considerada.

Sabe-se agora que fótons são partículas de spin  $s=1$  e, portanto, comportam-se como bósons. Assim, a indistinguilidade dessas partículas deve ser levada em consideração nos cálculos de suas energias médias. Como fótons são partículas sem massa eles podem ser criados e destruídos enquanto são emitidos ou absorvidos. Assim, o número de fótons na cavidade não se mantém constante, mas depende da temperatura e frequência. Isso significa que neste caso, a expressão

$$\sum_{i=0}^{\infty} N_i = NM \quad (12.93)$$

não é mais um vínculo para a estatística de Bose-Einstein, uma vez que o número médio total  $N$  de partículas deve ser variável. Em outras palavras, a condição imposta para o uso do multiplicador de Lagrange  $\alpha$  para a função  $\ln W$  é agora desnecessário.

Assim, a estatística de Bose-Einstein apropriada para fótons é construída tomando-se  $\alpha = 0$  na equação  $n_i = 1 / (e^{\alpha} e^{\beta E_i} - 1)$ , isto é

$$n_{\nu} = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (12.94)$$

onde tomou-se  $n_i \equiv n_{\nu}$  e  $E_i = h\nu$ . Essa equação define então, o número médio de fótons de frequência  $\nu$  a temperatura  $T$ . A energia média no modo de frequência  $\nu$  é dado então, por

$$\langle E \rangle = n_{\nu} h\nu = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (12.95)$$

que concorda com o resultado de Planck no tratamento da radiação de um corpo negro expresso na eq. (2.42).

### Exemplo 12.6 - FACULTATIVO.

Use a estatística de fótons para mostrar que a densidade de energia  $\rho_{\nu}(\nu)d\nu$  no intervalo de frequências entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$  corresponde ao mesmo resultado obtido por Planck, na eq. (2.43), para o espectro da radiação do corpo negro.

Da eq. (12.72), o número total de fótons, no intervalo de energia entre  $\epsilon$  e  $\epsilon + d\epsilon$ , é  $N(\epsilon)d\epsilon = D_\nu(\epsilon)n_\nu(\epsilon)d\epsilon$ . Assim, a densidade de energia  $\rho_T(\epsilon)$  nesse mesmo intervalo de energia,

$$\rho_T(\epsilon)d\epsilon = \frac{\epsilon}{V} N(\epsilon)d\epsilon = \frac{\epsilon}{V} D_\nu(\epsilon)n_\nu(\epsilon)d\epsilon$$

ou, em termos de frequência  $\nu = \epsilon/h$

$$\rho_T(\nu)h d\nu = \frac{h\nu}{V} D_\nu(\nu)n_\nu h d\nu$$

ou ainda,

$$\rho_T(\nu)d\nu = \frac{h}{V} D_\nu(\nu)n_\nu \nu d\nu$$

que combinada com as eqs. (12.71) e (12.94), fornece

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

ou,

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

que concorda com a eq. (2.43) obtida por Planck para a radiação do corpo negro.

## 12.7 - Modelo de Einstein para Sólidos - Estatística de Osciladores Atômicos.

Foi novamente Einstein que constatou que a quantização das energias dos osciladores das paredes da cavidade de corpo negro, modifica as propriedades térmicas dos sólidos. Na maioria dos sólidos, átomos ou moléculas, são mantidos em pequenas regiões do espaço denominadas de sítios, que formam a rede cristalina do sólido.

No modelo de Einstein, todas as partículas oscilam harmonicamente com a mesma frequência  $\nu_0$ , como se estivessem presas em seus sítios por molas de mesma constante elástica. Se as partículas são mantidas nos seus sítios na rede cristalina, então sua função de onda tem pouca sobreposição. Assim, não é necessário considerar a indistinguibilidade das partículas, e a estatística de Maxwell-Boltzmann pode ser adotada, tal que

$$N_n = N_0/2 e^{-\beta E_n} \quad ; \quad E_n = n h \nu_0 \quad ; \quad \beta = 1/k_B T \quad (12.96)$$

Cada oscilador tem diferentes energias  $E_n = n h \nu_0$  e a energia média  $\langle E \rangle$  por oscilador é calculada como:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} N_n E_n}{\sum_{n=1}^{\infty} N_n} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta E_n}} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n h \nu_0 e^{-n \beta h \nu_0}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-n \beta h \nu_0}}$$

O resto dos cálculos é exatamente igual ao que se fez no capítulo 2 para obter a eq. (2.42), tal que :



$$\langle \epsilon \rangle = \frac{h\nu_0}{e^{\beta h\nu_0} - 1} \quad (12.97) \leftarrow$$

ou, precisamente

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3h\nu_0}{e^{\beta h\nu_0} - 1} \quad (12.98) \leftarrow$$

onde o fator 3 foi introduzido porque cada oscilador pode mover-se em qualquer uma das 3 direções do espaço. Note-se que, a eq. (12.97) é essencialmente a mesma que a eq. (12.95). A diferença é que, no primeiro caso,  $h\nu$  é a energia de um fóton que compõe o espectro de radiação e, no segundo caso,  $h\nu_0$  é a energia quantizada dos osciladores que compõe a rede cristalina do sólido.

A energia total média  $E$  para  $N$  partículas no sólido, é

$$E = N\langle \epsilon \rangle = \frac{3Nh\nu_0}{e^{\beta h\nu_0} - 1} \quad (12.99)$$

A capacidade térmica  $C$  é definida como o calor total necessário para aumentar a temperatura de todo o sistema de um determinado valor  $T$ , isto é

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{3N(h\nu_0)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\beta h\nu_0}}{(e^{\beta h\nu_0} - 1)^2} \quad (12.100)$$

O calor específico  $c$  é definido como a capacidade térmica por partícula, isto é  $c = C/N$ .

A função exponencial  $e^{\beta h\nu_0}$  pode ser expandida, como

$$e^{\beta h\nu_0} = 1 + \beta h\nu_0 + \dots \quad (12.101)$$

Para altas temperaturas, ou pequenos valores de  $\beta$ , tem-se  $e^{\beta h\nu_0} \approx 1 + \beta h\nu_0$ . Nesse caso, a eq. (12.99) torna-se

$$E = \frac{3N h\nu_0}{\beta h\nu_0} = 3N k_B T ; \quad k_B T \gg h\nu_0 \quad (12.102)$$

em concordância com a lei clássica da equi-partição da energia  $E = \frac{1}{2} k_B T$ , por partícula ( $N=1$ ), por grau de liberdade (6 no total). Ainda para altas temperaturas, da eq. (12.102), a capacidade térmica, é

$$C = \frac{dE}{dT} = 3N k_B ; \quad k_B T \gg h\nu_0 \quad (12.103)$$

Essa é a lei de Dulong e Petit, enunciada por P.L. Dulong e A.T. Petit em 1819, e diz que, para altas temperaturas, a capacidade térmica torna-se independente da temperatura  $T$ .

Por outro lado, para baixas temperaturas, ou grandes valores de  $\beta$ , tem-se

$$e^{\beta h\nu_0} \gg 1$$

e a eq. (12.100), torna-se

$$C \approx \frac{3N(h\nu_0)^2}{k_B T^2} e^{-\beta h\nu_0}; \quad k_B T \ll h\nu_0 \quad (12.104)$$

que tende a zero no limite em que  $T \rightarrow 0$ , como mostra a Fig. 12.11

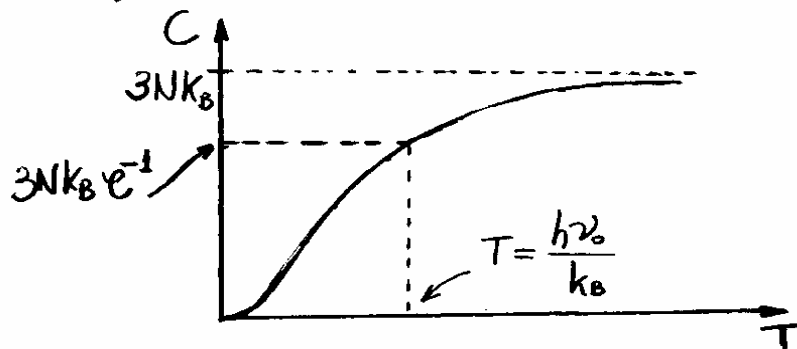


Fig. 12.11 - Capacidade térmica de sólidos como função da temperatura de acordo com o modelo de Einstein.

Note-se na Fig. 12.19 que, para altas temperaturas  $C$  se aproxima do valor clássico  $3Nk_B$ , mas cai a zero para temperaturas muito baixas que, em geral, concorda com resultados experimentais. Os aspectos quânticos começam a dominar, quando

$$k_B T \approx h\nu_0$$

ou, da eq. (12.104), quando

$$C \approx \frac{3N(h\nu_0)^2 k_B}{(k_B T)^2} e^{-\frac{h\nu_0}{k_B T}} = \frac{3N(h\nu_0)^2 k_B}{(h\nu_0)^2} e^{-\frac{h\nu_0}{h\nu_0}} = 3Nk_B e^{-1}$$

De um modo geral, a invariância da capacidade térmica a altas temperaturas e a sua queda a baixas temperaturas, previstos no modelo de Einstein, estão de acordo com resultados experimentais. Entretanto, a baixas temperaturas, encontra-se que a queda da capacidade térmica não segue exatamente a função exponencial dada na eq. (12.104).

### 12.8 - Modelo de Debye para Sólidos - Estatística de fônons.

A correção dos desvios no modelo de Einstein foi proposta por Debye, assumindo que os átomos, ou moléculas, são interligados por forças harmônicas, como mostrado na Fig. 12.12, para um caso unidimensional de massas e molas interligadas.

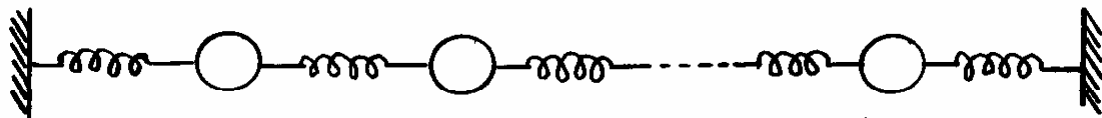


Fig. 12.12 - Sistema unidimensional de partículas interligadas por molas.

Uma das características mais importante desse modelo é que, ondas acústicas longitudinais e transversais podem propagar-se através do sólido. Tais ondas podem ter comprimentos de onda longos (dimensões da amostra), ou muito curtos (dimensões da separação entre partículas).

Para comprimentos de onda longos (baixa frequência) onde não importa a estrutura quantizada da rede cristalina do sólido, os modos acústicos obedecem a equações de onda clássicas, como aquelas utilizadas no capítulo 2 para o tratamento da radiação de um corpo negro, como na eq. (2.23), isto é

$$\nu = \frac{c_s}{2L} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} \quad (12.105)$$

onde  $n_1, n_2$  e  $n_3$  são números inteiros positivos. Entretanto, aqui  $c_s$  é a velocidade do som no cristal e  $L$  é o comprimento do mesmo.

Apesar da teoria ondulatória do som ser análoga àquela discutida para a radiação eletromagnética no capítulo 2, existem entretanto, três importantes diferenças entre modos acústicos e eletromagnéticos:

1. Para o som, o número de modos não é infinito, pois, comprimentos de onda muito curtos não são permitidos. O comprimento de onda mínimo equivale ao dobro da distância entre partículas na rede cristalina.

2. A eq. (12.105) vale somente para baixas frequências. No caso de altas frequências, o sistema gera uma dispersão da onda sonora associada a efeitos não-elásticos das forças que interligam as moléculas.

3- Para o som, existem 03 polarizações e não 02 como no caso da radiação. Para qualquer direção de propagação da onda sonora, existem dois modos transversais e um modo longitudinal.

O tratamento do modelo unidimensional de um cristal, ilustrado na Fig. 12.12, será analisado em detalhes no próximo Capítulo. Nessa análise deve-se deparar com uma frequência máxima  $\nu_m$  que depende da constante elástica  $K$ , das supostas molas, e das massas  $m$  de cada molécula.

A analogia entre uma onda acústica num cristal e uma onda eletromagnética é tão evidente que a idéia de um fônon pode ser introduzida. Cada modo  $\nu$ , caracterizado pelos inteiros  $n_1, n_2$  e  $n_3$ , pode resultar numa variedade de estados quânticos de energia

$$E_\nu = n_\nu h\nu \quad (12.106)$$

Nesses casos, diz-se que existem  $n_\nu$  bósons, denominados de fônons, cada um com energia  $h\nu$ , que se movem através do cristal. Essas "partículas" sem massa formam os modos acústicos coletivos que tem uma ação cooperativa com o movimento de um grande número de partículas no cristal.

É bem sabido que a arquitetura estrutural dos materiais pode ser estudada por técnicas de espalhamento de partículas, tal como, espalhamento de neutrons por núcleos. Nesse processo de espalhamento observa-se também uma espécie de espalhamento Compton de fônons por neutrons. O neutron pode absorver ou gerar fônons enquanto atravessa o cristal.

Como fônons são bósons, o número médio mais provável dessas "partículas" com modo de frequência  $\nu$ , a uma temperatura T, é

$$n_{\nu} = \frac{1}{e^{\beta h \nu} - 1} \quad (12.107)$$

assim como fótons. Da eq. (12.106), a energia média para um modo acústico de frequência  $\nu$ , é

$$\langle E_{\nu} \rangle = n_{\nu} h \nu = \frac{h \nu}{e^{\beta h \nu} - 1} \quad (12.108)$$

A energia total do sólido é a soma de  $\langle E_{\nu} \rangle$  sobre todos os inteiros  $n_1, n_2, n_3$  dos quais depende  $\nu$ , isto é

$$E = 3 \sum_{n_1, n_2, n_3} \langle E_{\nu} \rangle = 3 \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{h \nu}{e^{\beta h \nu} - 1} \quad (12.109)$$

onde o fator 3 permite incluir as três polarizações possíveis para fônons.

Como a ocorrência de uma frequência máxima  $\nu_m$  deve ser verificada para fônons, é importante considerar limites de altas temperaturas na eq. (12.109). Se  $k_B T \gg h\nu_m$ , a exponencial  $e^{\beta h\nu}$  pode ser escrita, como

$$e^{\beta h\nu} = 1 + \beta h\nu + \dots \approx 1 + \beta h\nu$$

e a eq. (12.109), torna-se

$$E = 3 \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{h\nu}{\beta h\nu} = 3Nk_B T \quad (12.110)$$

onde a quantidade número total médio  $N$  de fônons segue da soma sobre todos os inteiros  $n_1, n_2$  e  $n_3$ . A eq. (12.110) concorda com a previsão do modelo de Einstein para altas temperaturas expressa na eq. (12.102), que é experimentalmente correta.

Nos limites de baixas temperaturas,  $k_B T \ll h\nu_m$ , onde é muito grande o limite máximo de frequência  $\nu_m$ , pode-se recorrer ao fato de que, nesse caso, é muito grande também o número médio  $N$  de fônons no cristal. Assim, a soma sobre os inteiros  $n_1, n_2$  e  $n_3$  na eq. (12.109) é extensa com variações extremamente suaves, de modo que, sem prejuízos daquilo que se pretende, pode-se transformar os somatórios em integrais, isto é

$$E = 3 \int_0^N dn_1 \int_0^N dn_2 \int_0^N dn_3 \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (12.111)$$



Para temperaturas  $T$  muito baixas, um número muito grande de altas frequências  $\nu$  devem satisfazer a condição  $h\nu \gg k_B T$  ou  $\beta h\nu \gg 1$ . Somente para essas frequências, tem-se

$$n_\nu = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \approx \frac{1}{e^{\beta h\nu}} \ll 1 \quad ; \quad (h\nu \gg k_B T)$$

tal que, essas frequências tem contribuições desprezíveis na soma da eq. (12.111). Conclui-se disso que, somente baixas frequências dadas por

$$h\nu \lesssim k_B T$$

Contribuem significativamente para o valor de  $E$ .

De fato, a conclusão deve ser esta pois, à temperaturas muito baixas, a maioria dos fônons presentes no cristal devem ter baixas energias. Assim, a eq. (12.105),  $\nu = c_{s/2L} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}$ , válida para baixas frequências pode ser aplicada. Nesse caso, pode-se definir uma função densidade de estados  $D_s(\nu)$  para fônons essencialmente a mesma que para fótons, dada na eq. (12.71), diferindo somente por um fator  $3/2$ , por causa da presença de 3 polarizações em vez de 2 e na troca de  $c$  por  $c_s$ , a velocidade do som, isto é

$$D_s(\nu) = \frac{3}{2} \frac{8\pi \nu^2 V}{c_s^3} = \frac{12\pi \nu^2 V}{c_s^3} \quad ; \quad (k_B T \ll h\nu_m) \quad (12.112)$$

As variáveis de integração  $n_i$  na eq. (12.111) podem ser trocadas por variáveis de frequência  $\nu$ , recorrendo-se a definição da função densidade de estados da eq. (12.112). Como  $D_\nu(\nu)d\nu$  dá o número de modos de frequências entre  $\nu$  e  $\nu+d\nu$ , então

$$3 \int_0^N dn_1 \int_0^N dn_2 \int_0^N dn_3 = \int_0^{\nu_m} d\nu D_\nu(\nu)$$

tal que a eq. (12.111) pode ser reescrita como:

$$E = \int_0^{\nu_m} d\nu D_\nu(\nu) \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

ou, de acordo com a eq. (12.112)

$$E = \frac{12\pi V}{c_s^3} \int_0^{\infty} d\nu \nu^2 \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}; \quad (k_B T \ll h\nu_m) \quad (12.113)$$

A troca do limite superior  $\nu_m$  por  $\infty$  é permitido porque, para temperaturas muito baixas, as altas frequências não contribuem para o cálculo de  $E$ . Fazendo-se a troca de variável  $z = \beta h\nu$  na eq. (12.113), obtém-se

$$\begin{aligned} E &= \frac{12\pi V}{c_s^3} \int_0^{\infty} \frac{dz}{\beta h} \left( \frac{z}{\beta h} \right)^2 \frac{h(z/\beta h)}{e^z - 1} \\ &= \frac{12\pi V}{c_s^3 h^3} (k_B T)^4 \int_0^{\infty} dz \frac{dz}{e^z - 1} \end{aligned}$$

ou, consultando-se uma tabela especializada de integrais, encontra-se

$$E = \frac{12\pi V}{c_s^3 h^3} (k_B T)^4 \left( \frac{\pi^4}{15} \right) = \frac{12}{15} \frac{\pi^5 V}{c_s^3 h^3} (k_B T)^4 \quad (12.114) \leftarrow$$

e a capacidade térmica  $C = dE/dT$ , é

$$C = \frac{16}{5} \frac{\pi^5 V}{c_s^3 h^3} k_B (k_B T)^3 ; (k_B T \ll h\nu_m) \quad (12.115) \leftarrow$$

Assim, sólidos a baixas temperaturas, tem capacidade térmica proporcional a  $T^3$ , devido a excitações de seus fônons, em vez de proporcional a  $e^{-\beta h\nu}$  como previsto no modelo de Einstein. A proporcionalidade de  $C$  com  $T^3$  é verificada experimentalmente, e foi obtida primeiramente por Debye.

Debye reescreveu a eq. (12.115), como

$$C = \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \quad (12.116) \leftarrow$$

onde

$$T_D = \frac{h c_s}{k_B} \left( 6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (12.117) \leftarrow$$

é uma característica definida para sólidos, denominada de Temperatura de Debye.

O limite de altas temperaturas,  $T \gg T_D$ , a capacidade térmica dos sólidos é constante e, é dada pela eq. (12.103), isto é  $C = 3Nk_B$ . Por outro lado, no limite de temperaturas muito baixas,  $T \ll T_D$ , a capacidade térmica dos sólidos varia com  $T^3$  de acordo com a eq. (12.116).

O intervalo da temperatura de Debye deve variar de,  $T_D = 30\text{K}$  para o hélio sólido e,  $T_D = 1860\text{K}$  para o diamante.

## 12.9 - O limite de baixas temperaturas para Férmiões.

Diversos ensembles de férmions frequentes na natureza tem seus estados mais baixos de energia totalmente ocupados a temperaturas muito baixas. Esses sistemas são denominados de Fermi degenerados e, é o assunto que se propõe discutir nessa seção.

A função de distribuição para férmions, dada na eq. (12.49), pode ser escrita, como

$$n_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\beta E + \alpha} + 1} \quad ; \quad \beta = 1/k_B T$$

Dados experimentais mostram que para temperaturas muito baixas, o multiplicador de Lagrange  $\alpha$  para Férmiões pode assumir valores negativos. Para incorporar esse aspecto a esse parâmetro, escreve-se

$$\alpha = -\beta E_F(T)$$

onde  $E_F(T)$  é denominado de energia de Fermi, de modo que:

$$n_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\beta(E - E_F)} + 1} \quad (12.118)$$

Dessa equação nota-se que  $n_{FD}(E) = 0,5$  quando  $E = E_F(T)$ .

Pode-se notar também, que:

$$n_{FD}(E) = \frac{1}{e^{-\beta(E-E_F)} + 1} \quad \text{p/ } E \leq E_F \quad \text{e) } n_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-E_F)} + 1} \quad \text{p/ } E > E_F$$

Assim, quando  $T \rightarrow 0$ , ou  $\beta \rightarrow \infty$ , tem-se  $n_{FD}(E) \rightarrow 1$  no primeiro caso e  $n_{FD}(E) \rightarrow 0$  no segundo caso. Logo, para  $T=0$ ,  $n_{FD}(E)$  é uma função descontínua, como mostrado na Fig. 12.13, onde todas as partículas ocupam os estados mais baixos de energia, sem violar o princípio de Pauli, e o nível de energia mais alto ocupado é  $E_F(0)$ .

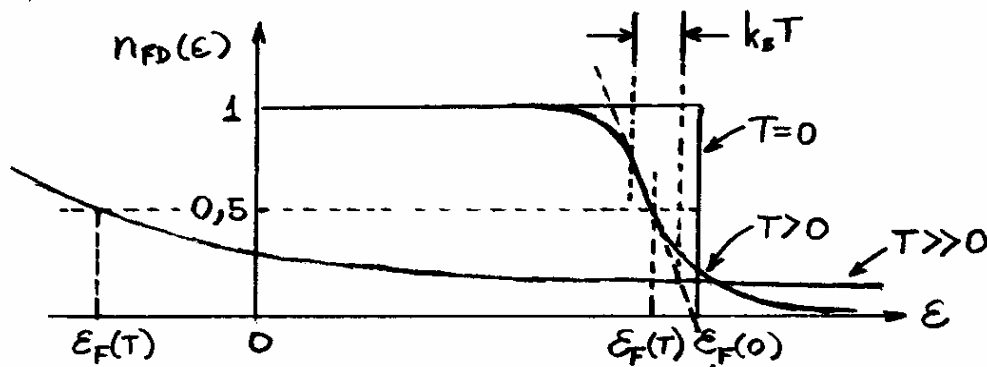


Fig. 12.13 - Comportamento da função distribuição de Fermions para várias temperaturas  $T$ .

Se a temperatura for aumentada a partir de  $T=0$ , as partículas devem ser removidas dos níveis  $E \leq E_F(0)$  para níveis mais elevados, como se observa também na Fig. 12.13. Nesse caso,  $E_F(T)$  não é mais o nível mais elevado com ocupação, mas ainda é o nível para o qual  $n_{FD}(E) = 0,5$ . O valor de  $E_F(T)$  diminui com o aumento da temperatura  $T$ , podendo até, assumir valores negativos como se vê na Fig. 12.13. Nesses casos, todos os estados  $E \geq 0$  contêm, em média, um número de partículas  $n_{FD}(E) < 0,5$ .

Da eq. (12.72), ou seja,  $N(E)dE = D(E)n(E)dE$ , obtém-se o número  $N_{FD}(E)$  de férmions por intervalo  $dE$  de energia:

$$N_{FD}(E) = D(E) n_{FD}(E) = \frac{D(E)}{e^{\beta(E-E_F)} + 1}$$

onde, de acordo com a eq. (12.70), para o caso de elétrons a densidade de estados é  $D(E) = D_e(E) = (2m^{3/2}/\sqrt{2}\pi^2\hbar^3)V E^{1/2}$ , tal que:

$$N_{FD}(E) = \frac{2m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} E^{1/2} n_{FD}(E) = \frac{2m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \frac{E^{1/2}}{e^{\beta(E-E_F)} + 1} \quad (12.119)$$

Cujo comportamento para  $T=0$  e  $T>0$  encontra-se no gráfico da Fig. 12.14. A linha tracejada origina-se do fato que  $D(E) \propto E^{1/2}$ .

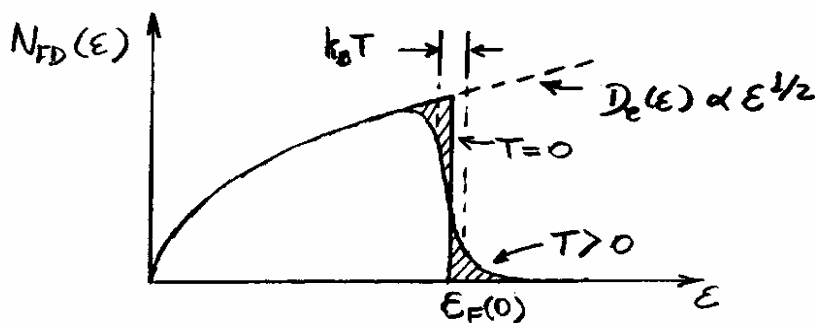


Fig. 12.14 - Comportamento da densidade energética de férmions  $N_{FD}(E)$  em função da energia  $E$  para diferentes temperaturas  $T$ .

As regiões hachuradas entre as curvas para  $T=0$  e  $T>0$ , representam os férmions próximos da energia de Fermi que são transferidos para estados desocupados acima de  $E_F(0)$ .

A energia de Fermi  $E_F(0)$  para  $T=0$  é tão importante que vale a pena explorá-la um pouco mais.

O número médio  $N = \sum_i n_i$  de partículas no ensemble de férmions pode ser calculado integrando-se  $N_{FD}(E)$  em todo o intervalo de energia, isto é

$$N = \int_0^{\infty} N_{FD}(E) dE = \frac{2m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_F(0)} E^{1/2} dE = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \frac{m^{3/2}V}{\hbar^3} E_F^{3/2}(0) \quad (12.120)$$

onde, substituiu-se a primeira parte da eq. (12.119) e, em seguida, assumiu-se que  $n_{FD}(E) = 1$  e que o limite superior da integral possa ser trocado por  $E_F(0)$  para o caso em que  $T=0$ . Resolvendo-se a eq. (12.120) para  $E_F(0)$ , obtém-se

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (12.121)$$

Essa equação mostra que a energia de Fermi  $E_F(0)$  para  $T=0$ , correspondente ao estado mais elevado com ocupação, só depende da concentração  $N/V$  de férmions.

A energia total  $E$  para o sistema de  $N$  partículas a temperatura  $T=0$ , onde  $n_{FD}(E) = 1$  entre  $E=0$  e  $E=E_F(0)$ , é

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\infty} N_{FD}(E) E dE = \frac{2m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_F(0)} n_{FD}(E) E^{3/2} dE = \frac{2m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_F(0)} E^{3/2} dE \\ &= \frac{2}{5} \frac{2m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} V E_F^{5/2}(0) = \frac{3}{5} \left[ \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \frac{m^{3/2}V}{\hbar^3} E_F^{3/2}(0) \right] E_F(0) \end{aligned}$$

ou, da eq. (12.120)



$$E = \frac{3}{5} N E_F(0) \quad (12.122)$$

e portanto, a energia média por partícula  $E/N = \frac{3}{5} E_F(0)$ , é três quintos da energia máxima  $E_F(0)$ .

Na seção 12.5 concluiu-se que o princípio de Pauli induz um aumento da pressão sobre férmions em relação ao gás ideal de Maxwell-Boltzmann. Esse efeito é ainda mais notável a temperaturas muito baixas.

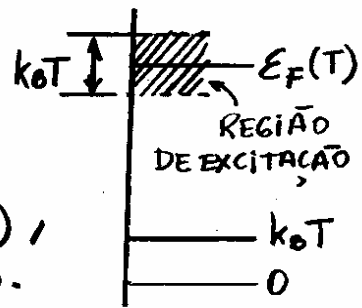
Em  $T=0$  existe uma pressão residual, denominada de pressão de Pauli  $P_P$ , que pode ser determinada combinando-se a eq.(12.88) com a eq.(12.122), isto é

$$P_P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} E_F(0) \propto \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} \quad (12.123)$$

pois, da eq.(12.121),  $E_F(0)$  é proporcional a  $(N/V)^{2/3}$ .

Os cálculos das propriedades dos férmions a baixas temperaturas diferente de zero, é consideravelmente mais difícil do que o caso  $T=0$ . Pode-se recorrer, entretanto, a argumentos heurísticos, ou conjunto de regras, para encontrar a dependência com a temperatura de uma das mais importantes quantidades experimentais, a capacidade térmica de um sistema fermiônico.

Quando a temperatura  $T$  é aumentada a partir de  $T=0$ , férmions que estariam em estados abaixo de  $E_F(0)$  migram para estados de energia  $E \geq E_F(T)$ , como mostra o diagrama ao lado.



Se  $k_B T \ll E_F(T)$ , ou regime degenerado, então a região de excitação,  $E_F(T) \pm k_B T/2$ , em torno de  $E_F(T)$ , é uma banda de largura  $k_B T$  muito estreita, em que  $N_{FD}(E)$  e  $E$  tem um comportamento aproximadamente linear, como mostra a Fig. 12.13. Assim, se existem  $N$  partículas em estados  $E \leq E_F(0)$ , então o número de partículas que migram para estados superiores  $E \geq E_F(T)$  é uma fração

$$\Delta N = \frac{[k_B T/2 - (-k_B T/2)]}{E_F(0) - 0} N = \frac{k_B T}{E_F(0)} N$$

quando a energia é aumentada de  $k_B T$ . Logo, o aumento de energia total  $\Delta E$ , deve ser

$$\Delta E \sim N \left[ \frac{k_B T}{E_F(0)} \right] k_B T ; (k_B T \ll E_F) \quad (12.124)$$

A Capacidade térmica  $C$  é o aumento de energia  $\Delta E$  dividido pelo aumento de temperatura  $T$ , isto é

$$C \sim \frac{\Delta E}{T} = N k_B \left[ \frac{T}{E_F(0)/k_B} \right] = N k_B \left( \frac{T}{T_F} \right) \quad (12.125)$$

onde,

$$E_F(0) = k_B T_F \quad (12.126)$$

define o que se denomina de Temperatura de Fermi.

Um cálculo rigoroso, fornece

$$C = \frac{\pi^2}{2} N k_B \left( \frac{T}{T_F} \right) ; (k_B T \ll E_F) \quad (12.127)$$

A temperatura de Fermi  $T_F$  pode ser usada como uma escala de medida do grau de degenerescência do sistema. Se  $T \ll T_F$ , o sistema tem forte efeito de indistinguibilidade de partícula e os aspectos quânticos são dominantes. Por outro, se  $T \gg T_F$  um tratamento clássico pode ser invocado.

#### Exemplo 12.4

Os elétrons da camada mais externa de átomos metálicos são exemplos de elétrons de condução tipicamente utilizados para transmissão de eletricidade. No processo de condução de elétrons num metal, adota-se um modelo de partículas não-interagentes, cuja justificativa não é trivial. Assumindo-se esse modelo como válido, e que o metal tem um elétron de condução por átomo, com separação entre elétrons  $a \approx 0,1 \text{ nm}$ , (a) Calcule a temperatura de Fermi  $T_F$  para esse sistema. (b) Encontre uma expressão para a capacidade térmica desse sistema que inclua efeitos de criação de fônons por vibrações térmica de átomos.

Se num volume  $V = a^3$  tem-se somente uma partícula, então a densidade  $N/V$  de partículas, é  $N/V = 1/a^3$ .

(a) A temperatura de Fermi  $T_F$  é calculada utilizando-se as eqs. (12.126) e (12.121), isto é

$$T_F = \frac{E_F(0)}{k_B} = \frac{\hbar^2}{2mk_B} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2mk_B} (3\pi^2)^{2/3} \frac{1}{a^3}$$

ou,

$$T_F \sim \frac{\hbar^2}{k_B m a^2} \approx \frac{(1 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2}{(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(9,1 \times 10^{-31} \text{ kg})(10^{-10} \text{ m})^2} \approx 8 \times 10^5 \text{ K} \quad (12.128)$$

(b) Se o experimento é efetuado a uma temperatura que está abaixo de, ambas, temperatura de Debye  $T_D$  e temperatura de Fermi  $T_F$ , então, da eq. (12.128)  $C = \frac{12}{5} \pi^4 N k_B (T/T_D)^3$  e, da eq. (12.127)  $C = \pi^2 N k_B (T/T_F)$ , a capacidade térmica de um metal deve ter a seguinte forma:

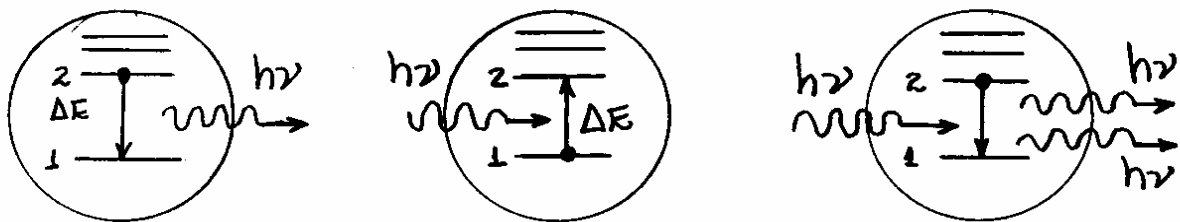
$$C = N k_B \left[ A \left( \frac{T}{T_F} \right) + B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \right] \quad (12.129)$$

onde  $A$  e  $B$  são constantes numéricas da ordem da unidade.

## 12.10. Lasers e Masers - FACULTATIVO.

O laser, sigla que significa "light amplification by stimulated emission of radiation", é um dispositivo optoeletrônico capaz de produzir um feixe intenso de fótons coerente por um processo de transição radiativa denominada de emissão estimulada.

O maser, cujo nome tem a mesma origem do laser, com a palavra "light" substituída por "microwave", foi o antecessor do laser. O funcionamento de ambos os dispositivos baseia-se nos processos de absorção e emissão mostrados na Fig. 12.15.



(a) Emissão Espontânea  
(Parâmetro  $A_{21}$ )

(b) Absorção  
(Parâmetro  $B_{12}$ )

(c) Emissão Estimulada  
(Parâmetro  $B_{21}$ )

Fig. 12.15 - Processos de excitação atômica responsáveis pela geração da luz de um laser.

Em cada caso, o fóton incidente tem energia que seja exatamente com a diferença em energia  $\Delta E$  entre dois níveis atômicos particulares.

A Fig. 12.15(a) mostra a emissão espontânea, onde o átomo excitado decai a um estado de mais baixa energia espontaneamente com posterior emissão de um fóton.

A Fig. 12.15(b) mostra o processo de absorção, onde o átomo absorve um fóton cuja energia é suficiente para excitá-lo a partir do estado de mais baixa energia.

A Fig. 12.15(c) mostra o processo de emissão estimulada, no qual um fóton incidente induz a deexcitação do átomo de um estado superior para um estado inferior. Nesse caso, o mecanismo de transição é tal que, após interação, o átomo emite dois fótons, ambos com mesma energia do fóton incidente.

Para gerar a taxa de fótons, característica peculiar dos lasers, é necessário que os átomos do meio estejam previamente num estado excitado apropriado. Tal condição pode ser atingida utilizando-se, por exemplo, uma descarga elétrica.

Como os átomos interagem com uma radiação incidente de frequência  $\nu$ , as populações dos dois níveis de energia são governadas, simultaneamente, pelos três processos indicados na Fig. 12.16.

A dinâmica de tal sistema foi primeiramente analisado por Einstein em 1917. O problema pode ser discutido considerando-se os dois níveis de energia  $E_1$  e  $E_2$  com populações de átomos dependente do tempo, dadas respectivamente por  $n_1$  e  $n_2$ , como mostra a Fig. 12.16.

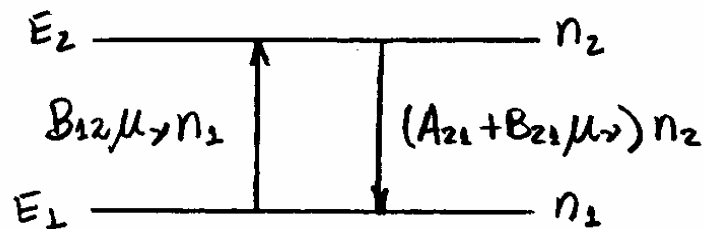


Fig. 12.16 - Variações das populações de átomos para os dois níveis de energia. Os átomos estão submetidos a uma radiação de frequência  $\nu = (E_2 - E_1)/h$ .

A população de átomos no nível superior é suprida pelo processo de absorção, que cresce a uma taxa  $B_{12} \mu_\nu n_1$ , proporcional portanto, ao número de átomos  $n_1$  no nível mais baixo, bem como a densidade de energia  $\mu_\nu$  da radiação incidente de frequência  $\nu$ .

A população do nível mais baixo  $n_1$  cresce com a emissão espontânea a uma taxa  $A_{21} n_2$  e cresce também com a emissão estimulada a uma taxa  $B_{21} \mu_\nu n_2$ , ambas proporcionais a população  $n_2$  de átomos no nível superior.

Obviamente, a taxa de emissão espontânea não depende da densidade de energia  $\mu_\nu$  uma vez que, tal efeito não deve envolver estímulos de radiação incidente.

Em tais representações as constantes  $A_{21}$ ,  $B_{21}$  e  $B_{12}$  são denominadas de Coefficientes de Einstein.

As taxas de crescimento e decaimento das populações de átomos nos níveis superior e inferior são dados respectivamente, por

$$\frac{dn_2}{dt} = B_{12}\mu_\nu n_1 - (A_{21} + B_{21}\mu_\nu)n_2 \quad (12.130)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = (A_{21} + B_{21}\mu_\nu)n_2 - B_{12}\mu_\nu n_1 \quad (12.131)$$

Após um determinado intervalo de tempo, os números  $n_1$  e  $n_2$  ficam aproximadamente constantes e, as eqs. (12.130) e (12.131) tornando-se idênticas, resultam

$$(A_{21} + B_{21}\mu_\nu) = B_{12}\mu_\nu (n_1/n_2) \quad (12.132)$$

Assumindo-se que os átomos seguem à distribuição de Maxwell-Boltzmann no equilíbrio térmico a uma temperatura  $T$ , obtém-se



$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{e^{-E_1/k_B T}}{e^{-E_2/k_B T}} = e^{(E_2 - E_1)/k_B T} = e^{h\nu/k_B T} \quad (12.133)$$

que substituída na eq. (12.132), fornece para a densidade de energia espectral

$$\mu_\nu = \frac{A_{21}}{B_{12}e^{h\nu/k_B T} - B_{21}} = \frac{A_{21}}{B_{21}} \left[ \frac{1}{B_{12}/B_{21} (e^{h\nu/k_B T} - 1)} \right] \quad (12.134)$$

Admitindo-se, por exemplo, que os átomos sejam expostos a uma radiação característica de corpo negro, representada pela fórmula de Planck:

$$\mu_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

pode-se concluir, que

$$B_{12} = B_{21} \quad \text{e} \quad \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (12.135)$$

A primeira dessas equações, mostra que são iguais as probabilidades de ocorrências das emissões estimulada ( $B_{21}$ ) e absorção ( $B_{12}$ ).

A segunda equação, por outro lado, mostra que  $A_{21}/B_{21} \propto \nu^3$ , isto é, quanto maior a energia  $h\nu = E_2 - E_1$ , maior será a probabilidade

de ocorrência da emissão espontânea ( $A_{21}$ ) em relação a probabilidade de ocorrência da emissão estimulada ( $B_{21}$ ).

Adotando-se  $B_{12}/B_{21} = 1$  na eq. (12.134), obtém-se

$$\frac{A_{21}}{B_{21} h\nu} = e^{h\nu/k_B T} - 1 \quad (12.136)$$

Mostrando que, quando  $h\nu \gg k_B T$ , a emissão espontânea ( $A_{21}$ ) é dominante em relação a emissão estimulada ( $B_{21}$ ). A emissão estimulada ( $B_{21}$ ) começa a se tornar importante quando  $h\nu \approx k_B T$  e pode dominar os processos de decaimento dos estados excitados quando  $h\nu \ll k_B T$ .

Os lasers operam através de um meio ativo de átomos cujas estados de energia podem ser seletivamente populados. Normalmente, à temperatura ambiente, quase todos os átomos encontram-se inicialmente no estado fundamental, de modo que  $n_2 \ll n_1$ .

Para que o laser seja operado, é necessário que as emissões estimuladas sejam mais numerosas que as absorções. Isso é possível quando se consegue uma inversão de população ( $n_2 \gg n_1$ ). Tal condição pode ser alcançada por mecanismos de bomba muitos apropriados, tais como descargas elétricas ou outras fontes de luz.

Uma luz verde de um flash bombeia iões de Crômio no cristal de rubi para um estado excitado, e deexcitações não-radiativas, características de sólidos, traz os iões para o estado metastável. Segue então emissões estimuladas, gerando um feixe de luz coerente vermelho de comprimento de onda  $\lambda = 694 \text{ nm}$ .

Num sistema de três níveis, o efeito laser tem início somente quando a população do estado fundamental fica reduzida a, pelo menos, 50%. Grandes potências de bombeamento são necessárias para se alcançar esta condição. Essa ineficiência resulta do fato de que os átomos no estado fundamental absorvem fortemente a radiação emitida por outros átomos. Esse problema não ocorre em sistemas lasers de quatro níveis uma vez que, nesses casos, o estado fundamental não pode participar da transição laser, como mostra a Fig. 12.18.

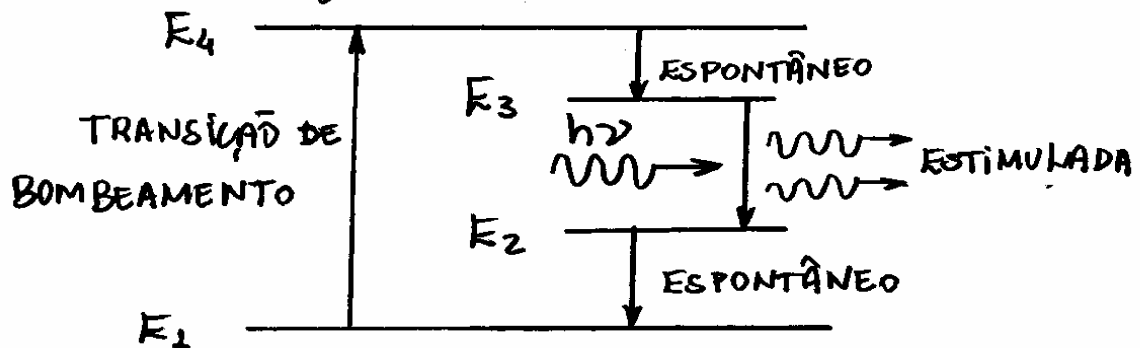


Fig. 12.18 - Sistema laser de quatro níveis com mecanismo de bombeamento para o nível  $E_4$ .

O bombeamento leva os átomos do estado fundamental para o nível  $E_4$  que, espontaneamente, decaem para o nível metastável  $E_3$ . As transições lasers são estimuladas do nível  $E_3$  para o nível  $E_2$  por fótons de energia  $h\nu = E_3 - E_2$ . Transições espontâneas do nível  $E_2$  para o nível  $E_1$ , garantem a manutenção da inversão de população entre os níveis  $E_2$  e  $E_3$ . Observa-se na figura que os átomos no estado fundamental são incapazes de absorver luz laser de frequência  $\nu$ .

O laser gasoso de He-Ne, desenvolvido por A. Javan, W. R. Bennet Jr. e D. R. Herriot em 1961, tem seu funcionamento baseado no esquema de quatro níveis, mostrado na Fig. 12.19.

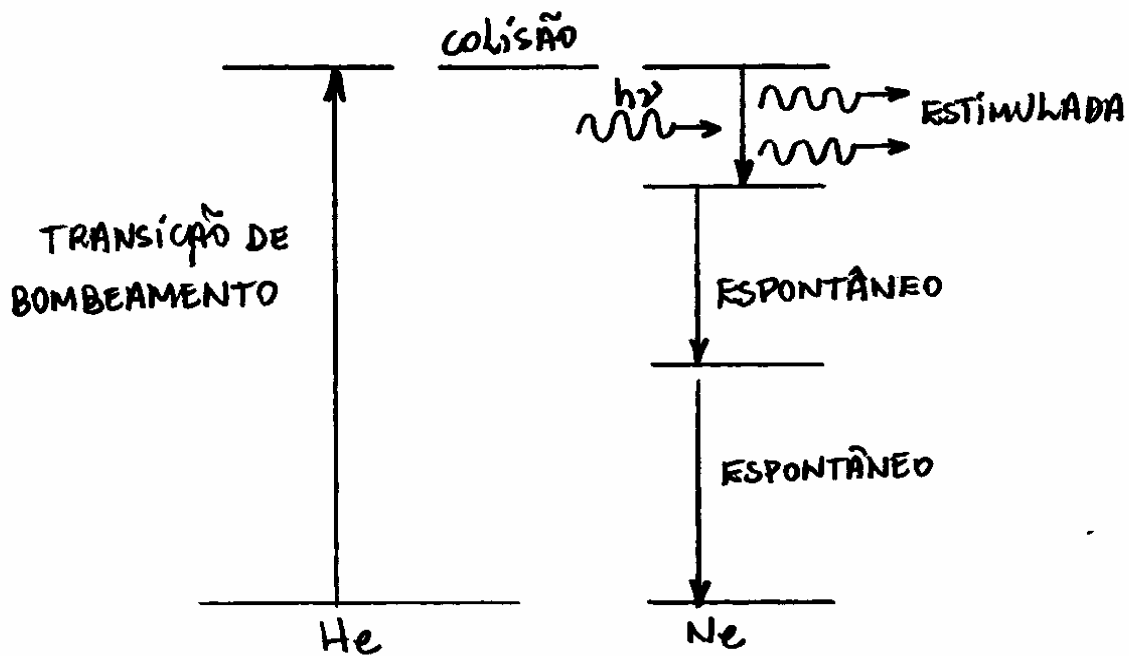


Fig. 12.19 - Esquema de quatro níveis para um laser de He-Ne.

O meio ativo para o laser de He-Ne é composto por uma mistura de 10:1 de Hélio e Neônio a baixa pressão ( $\approx 1 \text{ mmHg}$ ). Uma descarga elétrica bombeia os átomos de Hélio para um estado excitado que tem aproximadamente a mesma energia do quanto nível do átomo de neônio. Uma transferência ressonante de energia de excitação ocorre entre o Hélio e o Neônio, via processo de colisão.

O processo de deexcitação do Neônio ocorre como esquematizado na Fig. 12.19. A presença do Hélio melhora o desempenho do laser de He-Ne. Uma descarga num meio formado apenas de Neônio, resultaria num bombeamento menos seletivo, populando níveis não desejáveis.

O laser de He-Ne gera um feixe de luz coerente vermelho de comprimento de onda  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . Outros comprimentos de onda podem ser gerados dependendo da potência de bombeamento.

A Fig. 12.20 mostra as características de uma cavidade ressonante de um laser de meio ativo gasoso. Dois espelhos, geralmente planos, definem o tamanho apropriado da cavidade para acomodar vários modos ressonantes da radiação.

Um dos espelhos é parcialmente transparente para possibilitar a saída do feixe de luz, quando este atingir uma determinada intensidade.

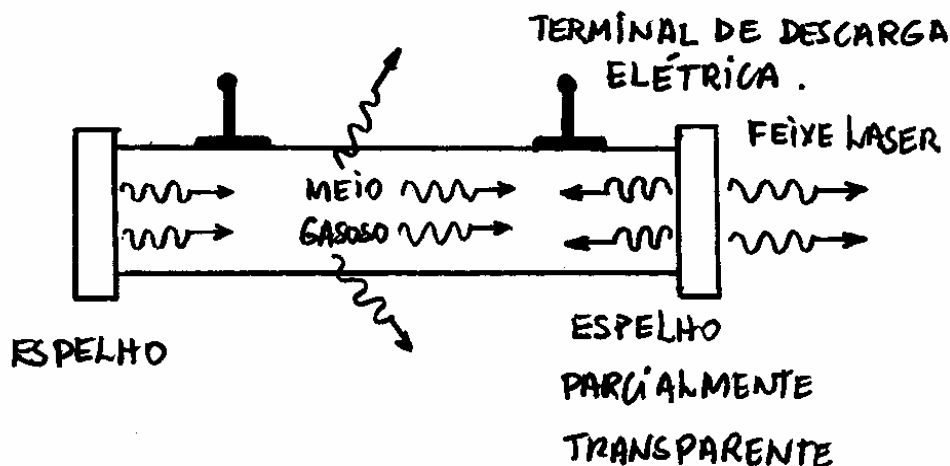


Fig. 12.20-Componentes básicos de um laser cujo meio ativo é um gás.

A cavidade de um laser é formada por um espectrômetro de alta resolução denominado de interferômetro de Fabry-Perot de varredura. Com esse interferômetro observa-se que a radiação consiste de um número discreto de comprimentos de onda. Para se entender como essas linhas discretas surgem e como estão relacionadas com as emissões atômicas, é necessário examinar os efeitos que os espelhos exercem sobre a luz no interior da cavidade.

Os dois espelhos do laser formam uma cavidade ressonante que mantém um padrão de ondas estacionárias que satisfaz a seguinte condição:

$$n \frac{\lambda}{2} = L$$

ou

$$\nu = \frac{nc}{2L} \quad (12.137)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz no meio ativo,  $L$  é o comprimento da cavidade e  $n$  é um inteiro.

Em geral, os valores de  $n$  são grandes, por exemplo, se  $L = 0,5 \text{ m}$  e  $\lambda = 500 \text{ nm}$ , tem-se  $n \approx 2 \times 10^6$ .

Cada valor de  $n$  que satisfaz a eq. (12.137), define um modo axial, ou longitudinal, na cavidade.

O feixe axial mantém-se e reforça-se à medida que oscila através do meio ativo. É este efeito que explica o forte grau de colimação do feixe laser emergente, que se comporta essencialmente como uma onda plana coerente.

Da eq. (12.137), a separação em frequência  $\delta\nu$  entre modos adjacentes ( $\delta n = 1$ ), será

$$\delta\nu = \nu_{n+1} - \nu_n = \frac{c}{2L} \delta n = \frac{c}{2L} \quad (10.138)$$

Para o exemplo em que  $L = 0,5\text{ m}$ , tem-se  $\delta\nu = 300\text{ MHz}$ . Nota-se então que  $\delta\nu$  é independente de  $n$ , e assim os modos de oscilação na cavidade consistirão de um grande número de diferentes frequências, dadas pela eq. (10.137), e separadas por  $c/2L$ , como mostra a Fig. 12.21.

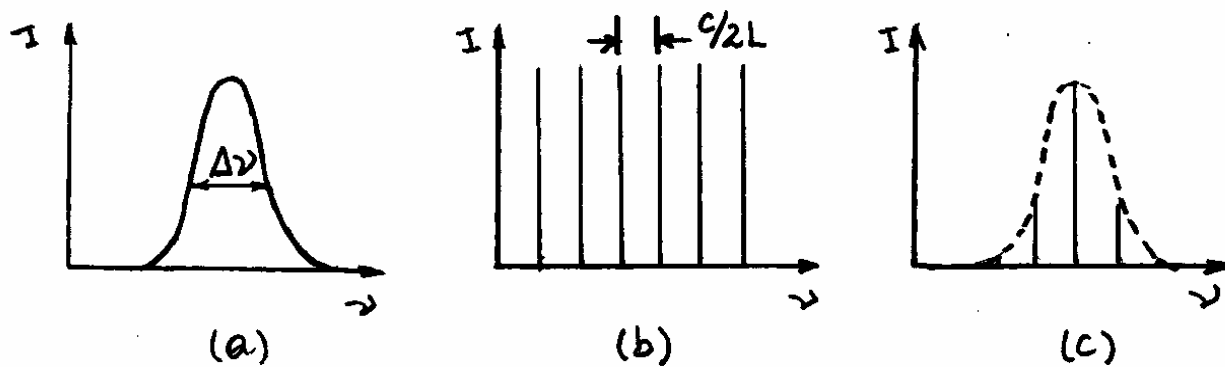


Fig. 12.21- (a) Transições atômicas no meio ativo do laser, (b) modos da cavidade e, (c) modos axiais na saída do laser.

Enquanto o número inteiro  $n$  fornece vários modos axiais, mostrados na Fig. 12.21 (a), somente aqueles que estão dentro da curva de transição do laser poderão, de fato, oscilar como mostrado na Fig. 12.21 (c). Por exemplo, para uma transição de comprimento de onda  $\lambda = 632,8\text{ nm}$  emitido pelo neônio, a largura em frequência é  $\Delta\nu = 1,5 \times 10^9\text{ Hz}$ .



Nesse caso, para uma cavidade de comprimento  $L = 0,5 \text{ m}$ , para o qual  $\delta\nu = 300 \text{ MHz}$ , espera-se que estejam presentes um número de modos  $n = \Delta\nu / \delta\nu = 5$ .

Todos os modos axiais contribuem para um único ponto, ou "spot", de luz na saída do laser. Entretanto, existem também modos transversais que se apresentam na forma de um padrão de "spots" luminosos como mostra a Fig. 12.22.

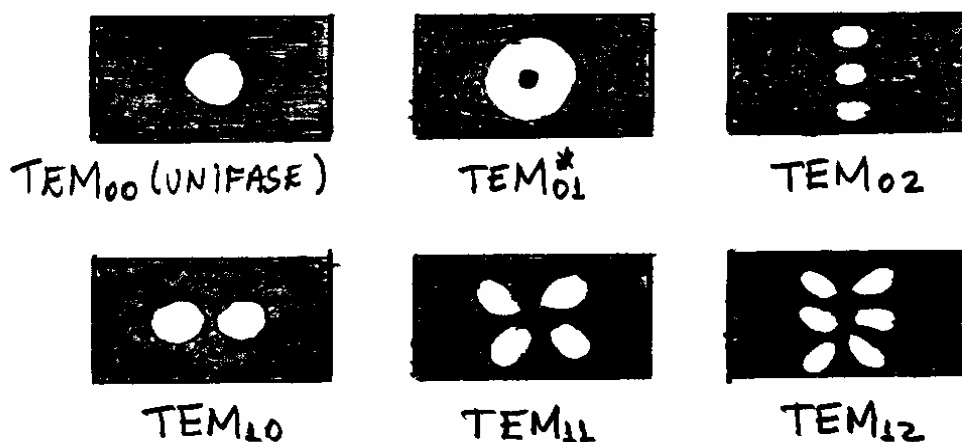


Fig. 12.22- Alguns modos Transversais de mais baixa ordem comuns num feixe laser.

Os modos transversais são gerados por ressonância e, devido ao fato de ocorrerem nas direções dos campos eletromagnéticos da radiação, são designados de modos eletromagnéticos transversais (TEM).

Uma análise rigorosa dos modos TEM não é simples e não será apresentada aqui. O que se pode comentar é que esses modos são caracterizados por dois inteiros  $p$  e  $q$  na forma  $TEM_{pq}$ . O inteiro  $p$  dá o número de mínimos presentes no feixe quando varrido horizontalmente e  $q$ , o número de mínimos quando varrido verticalmente.

O modo  $TEM_{00}$  é frequentemente denominado de unifase, pois nesse caso, todos os pontos da frente de onda estão em fase.

Um laser que opera somente no modo  $TEM_{00}$  possui uma grande pureza espectral e um considerável grau de coerência. Por outro lado, um laser que opera em multimodo apresenta uma potência relativamente maior que um monomodo.

Por fim, deve-se mencionar que a teoria dos lasers começou com a análise de Einstein sobre a emissão estimulada. Essas ideias básicas foi eventualmente colocadas em prática quase quatro décadas mais tarde.

O primeiro laser foi na verdade um maser, construído em 1954 por C. H. Townes, que usava amônia como meio ativo, para gerar um feixe coerente de microondas.

O feixe de luz gerado por um laser é coerente, muito estreito e possui uma alta intensidade. Essas importantes propriedades fazem com que os lasers possam ser utilizados em diversas aplicações tecnológicas. A coerência, por exemplo, faz dos lasers fontes de luz ideais para a gravação de Hologramas, como se verá na próxima seção.

## 12.11 - Holografia - FACULTATIVO.

Uma das aplicações mais interessantes dos lasers é a holografia. Essa técnica permite a gravação de imagens tridimensionais denominadas de hologramas.

Nas fotografias comuns, a intensidade de luz refletida por um objeto é registrada em um filme fotográfico. Quando esse filme é observado por reflexão ou transmissão, depara-se com uma imagem bidimensional.

Na holografia, a luz de um laser é dividida em duas partes, o feixe referência e o feixe objeto. A superposição desses feixes de luz resulta num padrão de interferência que também pode ser registrado num filme fotográfico.

A Fig. 12.23 mostra as montagens experimentais que podem ser usadas para registrar e observar hologramas por transmissão, onde os feixes de referência e objeto do mesmo lado do filme.

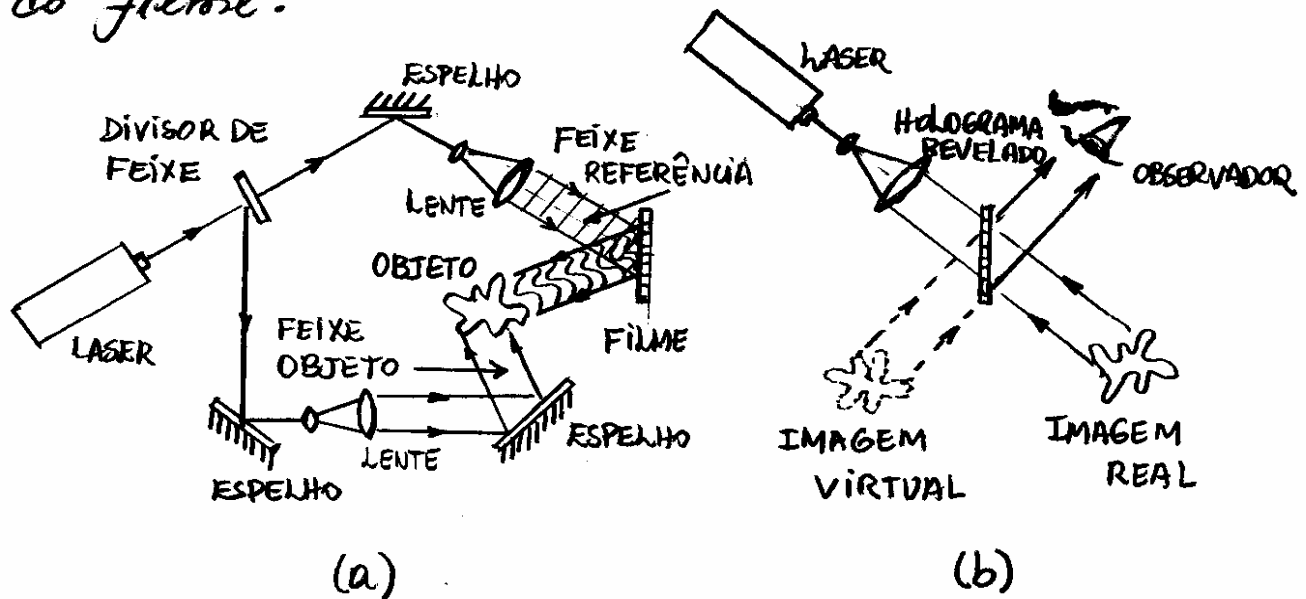


Fig. 12.23- (a) Montagem experimental para registro de um holograma de transmissão e, (b) Observação do holograma registrado.

O padrão de interferência, ou padrão holográfico, só é possível se formar porque a coerência do laser mantém a diferença de fase entre o feixe referência e o feixe objeto durante toda a exposição.

As franjas de interferência registradas no filme comportam-se como uma rede de difração que, quando iluminada com o próprio laser, revela uma imagem tridimensional.

---

Isso ocorre porque o padrão holográfico registra, não somente as amplitudes, mas também as fases das ondas emitidas por cada ponto do objeto.

Hologramas por reflexão, onde os feixes de referência e o feixe objeto incidem em lados opostos do filme, tem a grande vantagem de serem observados também com luz branca comum.

A holografia pode ser usada em reconhecimento de padrões, processamento de imagens, armazenamento de dados em forma digital e medidas interferométrica de precisão.

Atualmente, a holografia tem sido aplicada em importantes ensaios não-destrutivos. Assim por exemplo, objetos submetidos a esforços mecânicos ou variações de temperatura, podem ser monitorados por técnicas holográficas.

## Lista de Exercícios

1- Considere um ensemble formado por dois sistemas ( $M = 2$ ) cada um contendo dois níveis de energia  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$ . Os níveis de energia  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  são ocupados, cada um, por duas partículas ( $N_1 = N_2 = 2$ ). Encontre o número de maneiras  $W$  de permutar as partículas nos estados se essas forem: (a) distinguíveis, (b) férmions ou (c) bósons. Explique essas contagens com a ajuda de diagramas esquemáticos.

2- Dê uma justificativa que permita afirmar que a distribuição de Maxwell-Boltzmann se situa entre as distribuições de Bose-Einstein e Fermi-Dirac.

3- Sabe-se que, para a estatística de Maxwell-Boltzmann, a energia média por partícula é  $\langle \varepsilon \rangle = -\partial \ln Z / \partial \beta$ , onde  $Z = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i}$  é a função de partição. Use esse resultado e o fato que  $Z = V / \lambda_{th}^3$ , onde  $\lambda_{th} = \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{1/2}$  é o comprimento de onda de de Broglie térmico, para mostrar que  $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ .

4- Utilizando a estatística de Maxwell-Boltzmann,  $n_i = \left( \frac{N}{Z} \right) e^{-\beta \varepsilon_i}$ , e o fato que  $\langle \varepsilon \rangle = -\partial \ln Z / \partial \beta$ , mostre que a flutuação de energia por partícula  $\Delta \varepsilon$ , pode ser escrita em termos da função de partição  $Z$ , como

$$(\Delta \varepsilon)^2 = \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z$$

(Sugestão: Primeiramente mostre que  $\langle \varepsilon^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{\infty} n_i \varepsilon_i^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$  e, em seguida, adote a

identidade  $\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2$ ).

5- Considere um sistema de  $N$  partículas distinguíveis no qual cada partícula tem dois possíveis níveis de energia  $\varepsilon_1 = 0$  e  $\varepsilon_2 = \Delta$ . Um exemplo desse sistema é um sólido com vacâncias, ou lacunas, em posições intermediárias na rede cristalina, que podem ser ocupadas por elétrons. (a) Encontre as funções distribuições  $n_1$ ,  $n_2$  e construa um gráfico da razão  $n_2/n_1$  como função do parâmetro  $\tau = e^{-\beta \Delta}$ , no intervalo  $0 \leq \tau \leq 1$  correspondente a variação da temperatura de zero a infinito. (b) Encontre a energia média  $\langle \varepsilon \rangle$  e o calor específico  $c = \frac{d\langle \varepsilon \rangle}{dT}$ .

Construa gráficos  $\langle \varepsilon \rangle / \Delta$  e  $c/k_B$  como função de  $\tau$  ou de  $k_B T / \Delta$ .

6- Um reservatório é ocupado com gás de  $H_2$  a uma pressão de  $1 \text{ atm}$  ( $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) à temperatura ambiente ( $T = 300 \text{ K}$ ). (a) Assumindo o sistema como um gás ideal, encontre a concentração  $N/V$  de partículas. (b) Estime o espaçamento  $a$  entre partículas usando

$a \sim \left( \frac{V}{N} \right)^{1/3}$ . (c) Calcule o comprimento de onda térmico  $\lambda_{th}$  de de Broglie. Para que temperatura o gás deve ser resfriado para que os efeitos quânticos fiquem importantes? Estime essa

temperatura por meio da comparação do comprimento de onda térmico de de Broglie com o espaçamento entre partículas. Repita os cálculos para elétrons de condução num metal onde o espaçamento médio entre partículas é  $a = 0,1nm$ .

7- Nas equações do gás ideal usou-se grandezas não-relativísticas. Explique porque isso é permitido nesse caso, considerando-se o efeito da temperatura e a natureza das partículas.

8- A equação  $p(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon} \sim \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon}$  dá a densidade de probabilidade de Maxwell-Boltzmann de encontrar a energia de uma partícula no intervalo de energia entre  $\varepsilon$  e  $\varepsilon + d\varepsilon$ . Encontre a energia mais provável maximizando a função  $p(\varepsilon)$ . Compare o resultado com

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T.$$

9- Encontre a energia total  $E$  e a capacidade térmica  $C$  da radiação de corpo negro de uma cavidade de volume  $V$ . Mostre que  $C$  tem a mesma dependência com a temperatura que um sistema de fônons a baixa temperatura. Estime esse valor para a temperatura ambiente ( $300K$ ) e a volume de  $1cm^3$ .

10- Cite algumas semelhanças e diferenças entre fótons e fônons.

11- O hélio sólido pode ser fabricado somente pela pressurização do hélio líquido a uma temperatura muito baixa. Sua temperatura de Debye é da ordem de  $\Theta = 30K$  como determinado por medidas de capacidade térmica. Se a separação entre partículas é  $a \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \sim 0,3nm$  determine a velocidade do som  $c_s$  nesse material. Compare seu resultado com a velocidade do som no ar ( $330m/s$ ), para observar uma anomalia associada ao hélio sólido. É notório que a velocidade na maioria dos sólidos é maior do que a velocidade do som no ar.

12- Dê o significado físico para a temperatura de Debye.

13- A frequência máxima da onda sonora nos sólidos é aproximadamente dada, por  $v_m = \frac{c_s}{2L} \sqrt{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)} \approx \frac{c_s}{2L} \approx \frac{c_s}{a}$  onde  $a$  é o espaçamento médio entre partículas. Sabendo-se que a velocidade do som no cobre é da ordem de  $5000m/s$  e o espaçamento médio entre átomos é  $a \approx 0,2nm$ , determine o valor de  $v_m$  nesse metal. Essa frequência é audível pelo ouvido humano? Justifique.

14- Calcule a temperatura de Fermi  $T_F$  associada ao sistema de prótons e neutrons no interior de um núcleo atômico. Nos cálculos, considere uma separação entre partículas da ordem de  $a \sim 10^{-15}m$ . Na sua opinião, temperaturas como essa poderiam ser alcançadas atualmente? Justifique.

15- Uma anã branca é o nome que se dá ao estágio final de algumas estrelas. Devido a alta temperatura de Fermi  $T_F$ , os elétrons no interior de uma anã branca são muito degenerados. Quando uma estrela queima, todo o seu combustível de hidrogênio é transformado principalmente em plasmas de núcleo de Hélio ( Partículas  $\alpha$ ) e elétrons. As forças gravitacionais entre os núcleos de Hélio causa o colapso da estrela até que ocorra um equilíbrio com a pressão de Pauli  $P_p$  dos elétrons, dada por  $P_p = \frac{2}{5} \rho \varepsilon_F(0)$ . A pressão gravitacional  $P_G$  para dentro da estrela pode ser calculada usando-se uma equação análoga a  $P = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$  discutida no texto, isto é

$$P_G \sim \frac{E_G}{V} \sim \frac{GM^2}{R} \frac{1}{R^3}$$

onde  $E_G$  é a energia potencial gravitacional,  $G = 6,673 \times 10^{-11} N.m^2 / Kg^2$  é a constante gravitacional,  $R$  é o raio da estrela e  $M \sim NM_{He}$  é a massa da estrela constituída de  $N$  átomos de Hélio, cada um de massa  $M_{He}$ . Como  $P_p = \frac{2}{5} \rho \varepsilon_F(0)$  e  $\varepsilon_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 \rho)^{2/3}$ , então a pressão de Pauli  $P_p$  para fora da estrela, é

$$P_p \sim \frac{N}{R^3} \frac{\hbar^2}{m_e} \left( \frac{N}{R^3} \right)^{2/3}$$

onde  $m_e$  é a massa do elétron e o número de elétrons é  $2N$ , o dobro do número de núcleos de Hélio.

(a) Igualando-se  $P_p$  e  $P_G$ , encontre uma expressão para o raio  $R$  de uma estrela no seu estágio de anã branca. Use a massa solar  $M = M_s = 1,99 \times 10^{30} Kg$ , para mostrar que o sol deve ter um raio da ordem de  $R \sim 700Kg$  no seu estágio de anã branca.

O resultado do item (a) mostra que a anã branca é um objeto muito compacto. Entretanto, isso não deve estar totalmente correto, uma vez que, efeitos relativísticos não foram considerados no cálculo do raio  $R$ .

(b) Mostre que efeitos relativísticos deveriam ser levados em conta no cálculo de  $R$ , encontrando-se o que se chama de **velocidade de Fermi**  $v_F$ , por

$$\varepsilon_F(0) = \frac{1}{2} m_e v_F^2$$

Enquanto a idéia básica dos cálculos efetuados acima permanecem válidos, o tratamento relativísticos deve produzir resultados interessantes tal como: Para massas de estrelas maior do que  $1,4M_s$ , a pressão de Pauli não consegue equilibrar o colapso gravitacional, ocorrendo uma **supernova**, formando uma **estrela de neutron** ou um **buraco negro**. Essa massa crítica é conhecida como o **limite Chandrasekhar**, descoberta por S. Chandrasekhar em 1934.