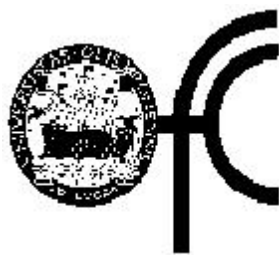


José Vassalo Pereira

# FÍSICA ESTATÍSTICA



DEPARTAMENTO DE FÍSICA DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DE LISBOA

Copyright (C) 1996,2003 José Vassalo Pereira and João Batista  
Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa,  
Edifício C8 piso 6, 1749-016 Lisbon, PORTUGAL

Permission is granted to copy and/or distribute, but not modify, this document under the terms of the GNU Free Documentation License, Version 1.2 or any later version published by the Free Software Foundation; with no Invariant Sections, no Front-Cover Texts, and no Back-Cover Texts. A copy of the license is included in the section entitled "GNU Free Documentation License".

É permitida a cópia e/ou distribuição, mas não a modificação, deste documento segundo os termos da GNU Free Documentation License, Versão 1.2 ou qualquer versão posterior publicada pela Free Software Foundation; sem Secções Invariantes, Textos de Frontispício, e Textos de Contra-capa. Uma cópia da licença (em inglês) está incluída na secção intitulada "GNU Free Documentation License". Uma tradução não-oficial da Licença a partir do original em inglês está disponível na página de Internet em:

<http://www.ead.unicamp.br/minicurso/bw/texto/fdl.pt.html>

TÍTULO: Física Estatística  
AUTOR: Prof. Dr. José Vassalo Pereira  
Telefone: 21 392 1871  
DATA: Ano lectivo 1996/97 — 2.º semestre

Departamento de Física da Faculdade de Ciências de Lisboa

Texto composto em L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X 2<sub>ε</sub> por João M. N. Batista (e-mail: [jmbpt@yahoo.com](mailto:jmbpt@yahoo.com))  
a partir dos apontamentos do Prof. Dr. José Vassalo Pereira

Última revisão em 28 de Abril de 2003

# Conteúdo

<b>Bibliografia</b>	<b>iv</b>
<b>1 Física Estatística Clássica</b>	<b>1</b>
1.1 Sistemas hamiltonianos (breve recapitulação)	1
1.2 O integral de energia e a hipersuperfície de energia constante $\Sigma_E$	1
1.3 Estado macroscópico e estado microscópico. Extensão em fase	2
1.4 Teorema de Liouville	4
1.5 O teorema de Liouville sobre a hipersuperfície de energia constante $\Sigma_E$	6
1.6 Probabilidade como frequência de realização de um estado (Einstein)	11
1.7 Ergodismo	12
1.8 O teorema da recorrência (Poincaré)	12
1.9 Distribuição microcanónica	15
1.10 Função de estrutura	18
1.11 Invariância adiabática	19
1.12 Invariância adiabática de $V(E)$	22
1.13 Entropia e temperatura	23
1.14 A “insensibilidade” da expressão da entropia	25
1.15 O gás perfeito e a distribuição microcanónica	26
1.16 Determinação do valor da constante de Boltzmann	27
1.17 Cálculo do volume da esfera $M$ -dimensional de raio $R$	28
1.18 Componente de um sistema	30
1.19 Distribuição de probabilidade para uma componente de um sistema microcanónico	31
1.20 A distribuição canónica	34
1.21 Soma de estados, temperatura e entropia	37
1.22 Temperatura e entropia (continuação)	41
1.23 O gás perfeito e a distribuição canónica	43
1.24 Equipartição	44
1.25 Aplicações da distribuição canónica	46
1.26 Dois lemas de Gibbs	57
1.27 Os sistemas macroscópicos e as flutuações de energia. Complementaridade	58
1.28 “Redução” de um sistema (macroscópico) canónico a microcanónico	61
1.29 Equipartição (em distribuição microcanónica)	63
1.30 Considerações sobre a definição de temperatura	64
1.31 Indiscernibilidade	66

1.32	Paradoxo de Gibbs . . . . .	67
1.33	Distribuição gran-canónica . . . . .	69
1.34	Sobre a dedução da distribuição gran-canónica . . . . .	73
1.35	Decomposição da fase em células finitas. Método da distribuição mais provável . . . . .	75
1.36	Oscilador harmónico quântico . . . . .	78
1.37	Sistema com dois níveis de energia. Temperatura absoluta negativa . . . . .	82
<b>2</b>	<b>Noções Elementares de Teoria Cinética</b>	<b>86</b>
2.1	Lei da distribuição das velocidades . . . . .	86
2.2	Pressão. Equação de estado de um gás perfeito . . . . .	88
2.3	Aplicações elementares da distribuição de Maxwell . . . . .	90
2.4	Distribuição de probabilidade para a velocidade relativa . . . . .	95
2.5	Livre percurso médio . . . . .	97
2.6	Teorema do virial . . . . .	98
2.7	O teorema do virial e a equação de estado dos gases perfeitos . . . . .	100
2.8	Coefficiente do virial das forças intramoleculares . . . . .	101
2.9	Coefficiente do virial dos choques moleculares . . . . .	103
<b>3</b>	<b>Teoria do Movimento Browniano</b>	<b>107</b>
3.1	Teorema de Markov . . . . .	107
3.2	Outra demonstração do teorema de Markov . . . . .	111
3.3	Aplicações do teorema de Markov . . . . .	113
3.4	A equação de difusão . . . . .	116
3.5	A equação de Langevin para a micela livre . . . . .	121
3.6	A equação de Fokker–Planck . . . . .	131
3.7	A equação de Fokker–Planck generalizada . . . . .	135
3.8	A equação de Smoluchovski . . . . .	136
<b>4</b>	<b>Física Estatística Quântica</b>	<b>140</b>
4.1	Distribuição canónica . . . . .	140
4.2	Sistema de partículas e distribuição mais provável (canónica) . . . . .	143
4.3	Aplicações da distribuição canónica quântica . . . . .	147
4.4	Sistema de partículas idênticas em Mecânica Quântica . . . . .	151
4.5	Função de onda de um conjunto de fermiões . . . . .	154
4.6	Função de onda de um conjunto de bosões . . . . .	157
4.7	Energia de um sistema de partículas em fraca interacção . . . . .	158
4.8	Aplicação do formalismo geral. Resultados fundamentais . . . . .	161
4.9	A estatística de Fermi–Dirac . . . . .	166
4.10	A estatística de Bose–Einstein . . . . .	179
<b>A</b>	<b>Pequenas vibrações de um sistema na vizinhança do equilíbrio</b>	<b>185</b>
A.1	Teorema de redução simultânea à forma diagonal de duas matrizes simétricas definidas positivas . . . . .	193

---

<b>B Resultados matemáticos úteis</b>	<b>198</b>
B.1 Multiplicadores de Lagrange . . . . .	198
B.2 Integrais úteis . . . . .	200
B.3 Coordenadas esféricas . . . . .	201
B.4 Angulo sólido . . . . .	201
B.5 Propriedades da função de Gauss . . . . .	202
<b>C Problemas</b>	<b>204</b>
Física Estatística Clássica . . . . .	204
Teoria do Movimento Browniano . . . . .	209
Física Estatística Quântica . . . . .	210
<b>GNU Free Documentation License</b>	<b>212</b>
PREAMBLE . . . . .	212
1 APPLICABILITY AND DEFINITIONS . . . . .	212
2 VERBATIM COPYING . . . . .	214
3 COPYING IN QUANTITY . . . . .	214
4 MODIFICATIONS . . . . .	215
5 COMBINING DOCUMENTS . . . . .	216
6 COLLECTIONS OF DOCUMENTS . . . . .	217
7 AGGREGATION WITH INDEPENDENT WORKS . . . . .	217
8 TRANSLATION . . . . .	217
9 TERMINATION . . . . .	218
10 FUTURE REVISIONS OF THIS LICENSE . . . . .	218
ADDENDUM: How to use this License for your documents . . . . .	218

# Bibliografia

- [1] A. I. Khinchin — *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*. Dover.
- [2] K. Huang — *Statistical Mechanics*
- [3] Y. P. Terletski — *Physique Statistique*. P. U. Québec, 1975.
- [4] E. Schrödinger — *Statistical Thermodynamics*. Cambridge University Press.
- [5] *Pauli Lectures on Physics*. MIT Press. Volume 3: “Thermodynamics and Kinetic Theory of Gases”. Volume 4: “Statistical Mechanics”.
- [6] A. Sommerfeld — *Lectures on Theoretical Physics*. Academic Press. Volume 6: “Thermodynamics and Statistical Mechanics”.
- [7] L. Landau, L. Lifschitz — *Physique Statistique*. Mir.
- [8] Chandrasekhar — *Selected Papers on Noise and Stochastic Processes* — artigo. N. Wax, ed.
- [9] J. Jeans — *An Introduction to the Kinetic Theory of Gases*. Cambridge University Press, c. 1940. Capítulos 1–5.
- [10] S. Brush — *Kinetic Theory*. Volume 1: “The Nature of Gases and Heat — Joule, Maxwell, Clausius, ...”. Volume 2: “Irreversible Processes, ...”.
- [11] Chapman, Cowling — *The Mathematical Theory of Non Uniform Gases*. Cambridge University Press, c. 1939.
- [12] T. Kahan — *Physique Théorique*. PUF 1960. Tome 1er, vol. II, livre VII: “Mec. Statistique Classique” — chap. X, XI.
- [13] H. A. Lorentz — *Lectures on Theoretical Physics*. McMillan, c. 1927. Volume 1: Teoria do Éter, Problemas cinéticos. Volume 2: Termodinâmica, Teoria da Radiação, etc. Volume 3: Electromagnetismo, T. de Lorentz.
- [14] D. I. Blokhintsev — *Mécanique Quantique et Applications a l'étude de la structure de la matière*. Paris, Masson e C<sup>ie</sup>, ed., 1967.
- [15] W. Pauli — *General Principles of Quantum Mechanics*. Springer-Verlag, 1980.

# Capítulo 1

## Física Estatística Clássica

*Nota.* Antes de iniciar o estudo deste capítulo recomenda-se vivamente a leitura prévia do apêndice A, que começa na página 185.

### 1.1 Sistemas hamiltonianos (breve recapitulação)

Um sistema hamiltoniano com  $N$  graus de liberdade tem o seu estado identificado pelo conhecimento, a cada instante, dos valores de  $2N$  coordenadas  $q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N$ , cuja evolução é dada pelo sistema de  $2N$  equações diferenciais ordinárias de primeira ordem sob a forma normal ( $k = 1, 2, \dots, N$ )

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \quad (1.1)$$

em que  $H = H(q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N, t)$  é uma certa função caracterizando o sistema. Mesmo quando  $N$  é pequeno, raros são os casos em que a integração analítica é possível (recorrendo-se em geral a métodos de perturbação, etc). É então obvio, por maioria de razão, que para os sistemas “macroscópicos” (p.ex., um gás, em que o número de partícula presentes numa mole é da ordem de  $10^{24}$ ) o problema é irrealizável. Mas mesmo que o fosse, não teria sentido ou não seria talvez de grande utilidade. É neste contexto que intervêm as técnicas e métodos estatísticos da Física.

### 1.2 O integral de energia e a hipersuperfície de energia constante $\Sigma_E$

Um hamiltoneano que não depende explicitamente do tempo é um integral primário. Com efeito, se se tiver  $H = H(q, p, t) = H(q, p)$ , vem

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{k=1}^N \frac{\partial H}{\partial q_k} \dot{q}_k + \sum_{k=1}^N \frac{\partial H}{\partial p_k} \dot{p}_k = \sum_{k=1}^N \frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} + \sum_{k=1}^N \frac{\partial H}{\partial p_k} \left( -\frac{\partial H}{\partial q_k} \right) = 0 \implies H = \text{cte} . \quad (1.2)$$

É esta a situação que vamos considerar no que se segue, supondo ainda qu  $H$  é efectivamente a energia do sistema:

$$H = H(q, p) = \text{cte} = \text{energia} = E . \quad (1.3)$$

*Nota.* Obviamente que o conhecimento de um dado hamiltoniano não chega, só por si, para garantir que se trata da energia de um sistema, havendo para isso que averiguar a transformação que relaciona as coordenadas  $x, y, z$  que identificam o sistema em causa no espaço real tri-dimensional, com as coordenadas hamiltonianas  $q, p$  que o identificam no espaço abstracto das fases. Exemplo: um oscilador harmónico com constante de recuperação variando periodicamente no tempo tem energia variável. Contudo, utilizando o teorema de Floquet, é possível determinar uma transformação definindo certas coordenadas canónicas  $q, p$  nas quais o hamiltoniano é constante. Este novo hamiltoniano não é, portanto, a energia.

Nestas condições, a evolução do sistema é traduzida pela evolução do seu ponto representativo,  $P = P(t) = (q(t), p(t))$ , com  $q(t)$  e  $p(t)$  tais que  $H(q = q(t), p = p(t)) = \text{cte} = E$ . Qualquer outra evolução possível do mesmo sistema (compatível com o mesmo valor  $E$  da energia constante) será traduzida por outras expressões para os valores de  $q(t)$  e  $p(t)$ , mas sempre tais que a sua introdução na expressão de  $H(q, p)$  conduz sempre ao mesmo valor constante  $E$  para  $H$ . Ou seja: em qualquer evolução o ponto representativo mantém-se constantemente sobre a região  $H(q, p) = E$  do espaço das fases  $q, p$ . Esta região, de dimensão  $2N - 1$ , contida no espaço das fases  $q, p$  de dimensão  $2N$ , diz-se a *hipersuperfície* (por analogia com as superfícies bi-dimensionais  $F(x, y, z) = \text{cte}$  do espaço tri-dimensional  $x, y, z$ ) de energia constante  $E$  e será designada por  $\Sigma_E$ .

As equações de Hamilton de um sistema com  $N$  graus de liberdade têm a forma de um sistema de  $2N$  equações diferenciais ordinárias de primeira ordem sob a forma normal (ver MMF) pelo que, sob hipóteses muito gerais, admitem  $2N$  integrais primários. A energia é, como se acima se disse, um desses integrais. Acresce que por razões físicas óbvias, a energia é também uma função necessariamente *uniforme* das variáveis ( $x, y, z$  ou  $q, p$ , etc.) que identificam o estado do sistema. Curiosamente, porém, esta parece ser uma propriedade *exclusiva* da energia, relativamente aos restantes integrais, tópico que não será aqui desenvolvido mas que pode ser ilustrado utilizando, por exemplo, o caso simples do oscilador harmónico.

Como comentário final, acrescenta-se que em tudo o que se segue as coordenadas canónicas  $q, p$  tomam valores finitos. Todos os pontos da hipersuperfície  $\Sigma_E$  se encontram portanto a distância finita em  $\Gamma_{2N}$ . Em particular, as coordenadas generalizadas  $q$ , geralmente associadas a valores da posição no espaço tri-dimensional, traduzem os limites espaciais a que os sistemas em causa estão confinados (recipientes fechados, etc.). Quanto aos momentos generalizados  $p$ , assumem frequentemente o significado físico da impulsão, pelo que a energia cinética (e conseqüentemente a expressão do hamiltoniano) é em geral uma função quadrática de  $p$ .

### 1.3 Estado macroscópico e estado microscópico. Extensão em fase

Os sistemas estudados em Física Estatística caracterizam-se por possuírem um número extremamente elevado de graus de liberdade. Uma molécula-grama de um gás perfeito, por exemplo (e os gases constituem o terreno de eleição para aplicação dos métodos estatístico), contém  $6,022 \times 10^{23}$  partículas (número de Avogadro). Claramente que em tal situação são totalmente inoperantes os métodos analíticos habituais consistindo na utilização do



teorema de Cauchy nas suas diferentes versões para determinar a trajetória do sistema a partir de uma condição inicial<sup>1</sup>.

Por outro lado, se o conhecimento “completo” (“microscópico”) do sistema depende de um grande número de parâmetros (por exemplo, do valor das posições e velocidades das  $10^{23}$  partículas do gás), sabemos da termodinâmica fenomenológica que o seu estado “médio” (“macroscópico”), depende de um número relativamente pequeno de grandezas (energia, pressão, volume, temperatura, etc.). É também evidente que para cada um destes estados “macroscópicos” que conduzem aos mesmos valores para essas grandezas “macroscópicas”, haverá uma enorme variedade de valores diferentes para os parâmetros “microscópicos” que conduzem aos mesmos valores para essas grandezas “macroscópicas”. Por exemplo: em que medida a temperatura de um gás num dado recipiente virá alterada se trocássemos as posições de duas das suas partículas? Ou de um milhão? E com as impulsões, etc?...

Por outras palavras, as grandezas ( $E, V, T$ , etc) caracterizando o estado “macroscópico” do sistema devem ser funções das  $10^{23}$  grandezas “microscópicas” ( $q, p$  ou  $\vec{r}, \vec{v}$ ), mas que permanecem “insensíveis” para uma grande latitude de modificações dos valores de ( $q, p$ ), ou seja, para certas mudanças de valores nas componentes do ponto representativo do sistema. A região do espaço das fases  $q, p$  que se encontra deste modo associada *ao mesmo estado macroscópico* diz-se *extensão em fase* deste estado microscópico.

Cabe portanto distinguir, para os sistemas da Física Estatística, entre o seu *estado macroscópico*, descrito como uma realidade contínua e homogénea por meio de um certo número (pequeno) de parâmetros do tipo das variáveis de estado da termodinâmica fenomenológica, e o seu *estado microscópico*, descrito por um grande número de coordenadas  $q, p$  associadas à sua natureza corpuscular e descontínua. Um mesmo estado macroscópico pode portanto ser realizado por um número muito grande de valores diferentes para os  $q, p$ , isto é, a um mesmo estado macroscópico está associada a sua *extensão em fase*, constituída por uma região limitada do espaço das fases onde o ponto representativo pode tomar valores sem fazer variar o estado macroscópico correspondente.

Logo aqui se impõe “naturalmente” uma ideia que será precisada em desenvolvimentos ulteriores e que constitui um dos fundamentos da intervenção das teorias estatísticas em Física, segundo a qual um estado macroscópico que seja realizado ao nível microscópico por um número reduzido de valores possíveis (isto é, um estado macroscópico com uma “pequena” extensão em fase associada) deve ser muito pouco provável. Inversamente, um estado macroscópico que seja insensível a um grande número de possibilidades de modificação das suas coordenadas microscópicas (isto é, com uma “grande” extensão em fase) deve ser um estado com grande probabilidade de realização na natureza.

A extensão em fase está pois associada à probabilidade de ocorrência de um dado estado macroscópico. Tomaremos a medida  $M(D)$  do seu volume  $D$  como sendo dada pelo integral no espaço das fases,

$$M(D) \equiv \iiint_D \cdots 2N \cdots \int dq_1 dq_2 \cdots dq_N dp_1 \cdots dp_N \equiv \int_D dV . \quad (1.4)$$

<sup>1</sup>Talvez não seja inútil recordar que *mesmo* nos casos de sistemas com poucos — mesmo *um ou dois* — graus de liberdade, esses métodos só muito raramente fornecem expressões analíticas efectivas para essas trajetórias! Veja-se, por exemplo, o caso da equação  $\ddot{x} + k \operatorname{sen} x = 0$ , traduzindo o comportamento de um pêndulo onde se faz a aproximação  $\operatorname{sen} x \simeq x$ .

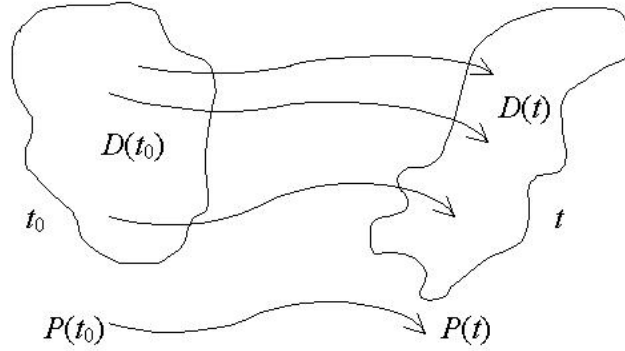


Figura 1.1: Representação da evolução de uma região limitada  $D_t$  do espaço das fases  $\Gamma_{2N}$  entre os instantes  $t_0$  e  $t$ .

## 1.4 Teorema de Liouville

Consideremos uma região  $D_t$  limitada do espaço das fases  $\Gamma_{2N}$  em que cada ponto representa a posição de um ponto representativo  $PR(t)$ , ou seja, um certo estado (microscópico) do sistema no instante  $t$ . Na sua evolução natural (segundo as equações de Hamilton) os mesmos pontos representativos ocuparão outras posições no instante  $t + dt$ , constituindo outra região limitada que designamos por  $D_{t+dt}$  — ver figura 1.1.

**Teorema 1.1.** *O teorema de Liouville afirma que a medida ( $2N$ -dimensional) das duas regiões é a mesma:*

$$M(D_t) = M(D_{t+dt}) \quad (1.5)$$

e, por conseguinte, teremos  $M(D_t) = M(D_{t'})$  quaisquer que sejam os instantes de tempo  $t, t'$  considerados.

*Demonstração.* Com efeito, temos

$$M(D_t) \equiv \int_{D_t} dV = \int \cdots (D_t) \cdots \int dq_1 \cdots dp_N \quad (1.6)$$

$$M(D_{t+dt}) \equiv \int_{D_{t+dt}} dV' = \int \cdots (D_{t+dt}) \cdots \int dq'_1 \cdots dp'_N = \int \cdots \int \frac{\partial(q'_1 \cdots p'_N)}{\partial(q_1 \cdots p_N)} dq_1 \cdots dp_N \quad (1.7)$$

onde

$$q'_k \equiv q_k(t + dt) = q_k(t) + \dot{q}_k(t)dt = q_k + \frac{\partial H}{\partial p_k} dt \quad (1.8)$$

$$p'_k \equiv p_k(t + dt) = p_k(t) + \dot{p}_k(t)dt = p_k - \frac{\partial H}{\partial q_k} dt . \quad (1.9)$$

Daqui se segue a expressão para o jacobiano da transformação  $(q, p) \mapsto (q', p')$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(q'_1 \cdots p'_N)}{\partial(q_1 \cdots p_N)} &= \begin{vmatrix} \frac{\partial q'_r}{\partial q_s} = \delta_{rs} + \frac{\partial^2 H}{\partial p_r \partial q_s} dt & \frac{\partial q'_r}{\partial p_s} = \frac{\partial^2 H}{\partial p_r \partial p_s} dt \\ \frac{\partial p'_r}{\partial q_s} = -\frac{\partial^2 H}{\partial q_r \partial q_s} dt & \frac{\partial p'_r}{\partial p_s} = \delta_{rs} - \frac{\partial^2 H}{\partial q_r \partial p_s} dt \end{vmatrix} = \\ &= \mathcal{O}(dt^0) + \mathcal{O}(dt^1) + \mathcal{O}(dt^2) + \cdots . \end{aligned} \quad (1.10)$$

Condensando o determinante e desprezando os termos da ordem de  $(dt)^2, (dt)^3$ , etc., vem

$$\frac{\partial(q'_1 \cdots p'_N)}{\partial(q_1 \cdots p_N)} \simeq 1 + \sum_r \left( \frac{\partial^2 H}{\partial p_r \partial q_r} - \frac{\partial^2 H}{\partial q_r \partial p_r} \right) dt + \mathcal{O}(dt^2) + \cdots \simeq 1 . \quad (1.11)$$

*Exercício 1.* Condensar o determinante anterior para obter o último resultado.

Donde o resultado pretendido:

$$M(D_{t+dt}) = \int \cdots \int \frac{\partial(q'_1 \cdots p'_N)}{\partial(q_1 \cdots p_N)} dq_1 \cdots dp_N = \int \cdots \int dq_1 \cdots dp_N \equiv M(D_t) . \quad (1.12)$$

□

Temos portanto a conservação da extensão em fase, a qual é um invariante para a evolução natural do sistema. Este resultado permite uma interpretação muito sugestiva da evolução dos pontos representativos no espaço das fases: uma “hidrodinâmica” a  $2N$  dimensões em que o “fluido” (aqui uma porção qualquer de extensão em fase) é incompressível.

*Nota.* Convém acentuar que se a medida do volume de  $D$  permanece constante, a sua “forma”, porém, sofre modificações muito drásticas que traduzem o processo microscópico de difusão por choques entre as partículas (considerações sobre o “mixing”, etc.).

*Exercício 2.* A transposição imediata da demonstração anterior permite mostrar que o teorema de Liouville é ainda válido quando se introduz no integral uma “função de peso” somável,  $F(P)$ , dependente das coordenadas  $P = q, p$  do espaço. Mais precisamente, tem-se

$$\int_{D_{t+dt}} F(P(t+dt)) dV_{t+dt} = \int_{D_t} F(P(t)) dV_t . \quad (1.13)$$

Mas a conclusão mais importante é do foro estatístico. Se, como tudo parece fazer crer, existe uma relação entre a probabilidade de um dado estado e a medida da sua extensão em fase, uma grave objecção se levantaria se o teorema de Liouville não fosse verdadeiro, ou se tivéssemos adoptado uma outra definição para a medida, pois isso significaria que esta probabilidade mudava ao longo do tempo. Ora é claro que estados *que se deduzem necessariamente uns dos outros* (como é o caso com  $q(t), p(t)$  e  $q(t+dt), p(t+dt)$ , em virtude da sua evolução natural como consequência das equações de Hamilton) *devem ter a mesma probabilidade*, o que é efectivamente assegurado pelo teorema de Liouville. Contudo, e neste estado de apresentação da teoria, nada obriga a que uma outra evolução — partindo de

$q^*(t), p^*(t)$  e que em  $t + dt$  estará em  $q^*(t + dt), p^*(t + dt)$  — tenha a mesma probabilidade do que aquela, se bem que também aqui, e pelas mesmas razões, a probabilidade de  $q^*(t + dt), p^*(t + dt)$  terá de ser a mesma do que a do estado  $q^*(t), p^*(t)$ , do qual deriva por evolução natural.

Temos portanto para a probabilidade de um estado elementar, associado a uma região infinitesimal do espaço das fases  $\delta D$  (identificada por  $q_1, \dots, p_N$  e  $q_1 + dq_1, \dots, p_N + dp_N$ ) com medida  $dV = dq_1 \cdots dp_N$ , uma certa expressão da forma

$$\Pr(P \in \delta D) \equiv f(dq_1 \cdots dp_N) \equiv \psi(q, p) dq_1 \cdots dp_N, \quad (1.14)$$

com uma certa função somável  $\psi(q, p)$ . E para a probabilidade de um estado associado a uma região não infinitesimal e limitada  $D$ , vem (tendo em conta o exercício anterior e a propriedade aditiva da probabilidade),

$$\Pr(P \in D = \bigcup \delta D) = \sum_{\substack{\delta D: \\ \delta D \subset D}} \Pr(P \in \delta D) = \int_D \psi(q, p) dq_1 \cdots dp_N. \quad (1.15)$$

*Exercício 3.* O teorema de Liouville fornece também outro tipo de argumentos a favor da utilização do espaço de fases  $q, p$  (coordenadas e momentos generalizados) em Física Estatística. Um cálculo simples mostraria que o mesmo resultado já não seria válido, por exemplo, no espaço  $q, \dot{q} \equiv \frac{dq}{dt}$ , ou, mais exactamente, que no caso geral o integral  $\int dq_1 dq_2 \cdots dq_N d\dot{q}_1 \cdots d\dot{q}_N$  não se mantém invariante para a evolução natural do sistema.

## 1.5 O teorema de Liouville sobre a hipersuperfície de energia constante $\Sigma_E$

Acabámos de ver que qualquer região limitada  $2N$ -dimensional do espaço das fases — e em particular qualquer região elementar  $(q, p, q + dq, p + dp)$  — tem a sua medida invariante ao longo do tempo. Se considerarmos portanto uma pequena região  $2N$ -dimensional na vizinhança de um certo ponto  $q, p$  (ver figura 1.2) e de medida

$$dV \equiv dq dp \equiv \prod_{k=1}^N dq_k dp_k,$$

os pontos representativos que num dado instante partem dessa região irão constituindo ao longo do tempo uma pequena região  $2N$ -dimensional cuja medida permanece a mesma.

Ora, foi dito acima que os sistemas macroscópicos que nos ocupam admitem todos um integral da energia, ou seja, qualquer evolução possível do seu ponto representativo realiza-se sempre sobre uma mesma hipersuperfície do espaço das fases,  $H(q, p) = E = \text{cte}$ , constituindo uma região  $(2N - 1)$ -dimensional (ver figura 1.3. Se o ponto representativo parte de uma dada posição  $q, p$  (sobre  $\Sigma_E$ ), uma vizinhança dessa posição inicial *compatível com o mesmo valor  $E$  da energia* tem de ter os seus pontos também sobre  $\Sigma_E$ : trata-se portanto de uma região  $(2N - 1)$ -dimensional e na sua evolução ao longo do tempo vai sendo transformada noutra, também  $(2N - 1)$ -dimensional e sempre sobre  $\Sigma_E$ .

Só que nada nos garante que a medida desta região  $(2N - 1)$ -dimensional permaneça constante. Ou, mais exactamente: não definimos até agora qualquer medida para regiões

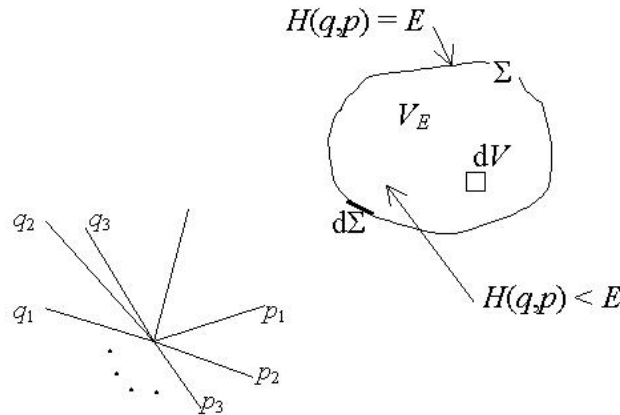


Figura 1.2: Representação de um volume  $V_E$  numa região  $2N$ -dimensional, encerrado por uma superfície fechada  $\Sigma$ .

do espaço das fases a  $2N - 1$  dimensões (mas apenas — ver acima — a  $2N$  dimensões), pelo que não faz sentido afirmar que ela permanece invariante ou não. Como tal, e pelas mesmas razões acima invocadas (“estados que se deduzem necessariamente uns dos outros devem ter a mesma probabilidade”, etc.) seria extremamente útil que pudéssemos também aqui proceder de modo análogo e definir uma medida adequada para regiões  $M$  a  $2N - 1$  dimensões (contidas na hipersuperfície  $\Sigma_E$ ) que seja invariante para a evolução natural do sistema (sobre  $\Sigma_E$ ), tal como aconteceria com a medida

$$\int_D dV$$

para regiões  $D$  a  $2N$  dimensões em virtude do teorema de Liouville. Vamos então ver que essa medida vem dada por

$$\int_{M \subseteq \Sigma_E} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}. \tag{1.16}$$

*Demonstração.* Para isso procedemos da forma que a seguir se descreve (ver figura 1.4). No espaço das fases  $\Gamma_{2N}$  consideramos a hipersuperfície  $\Sigma_E$  de equação  $H(X = q, p) = E$  e a hipersuperfície “infinitamente próxima” desta,  $\Sigma_{E+dE}$ , de equação  $H(X = q, p) = E + dE$ . Em  $\Sigma_E$  é dada uma certa região limitada  $M$ , e designamos por  $d\Sigma$  o seu elemento de área  $(2N - 1)$ -dimensional. Associado a cada  $d\Sigma$  definimos um vector elementar  $d\vec{n}$ ,  $2N$ -dimensional, ortogonal a  $d\Sigma$  e compreendido entre  $\Sigma_E$  e  $\Sigma_{E+dE}$ . Temos assim identificado um “cilindro” elementar  $2N$ -dimensional,  $d\Sigma, d\vec{n}$ , “compreendido entre” as duas hipersuperfícies, e a união de todos estes cilindros constitui uma região que designamos por  $D$ . A este domínio  $2N$ -dimensional  $D$  pode então aplicar-se o teorema de Liouville.

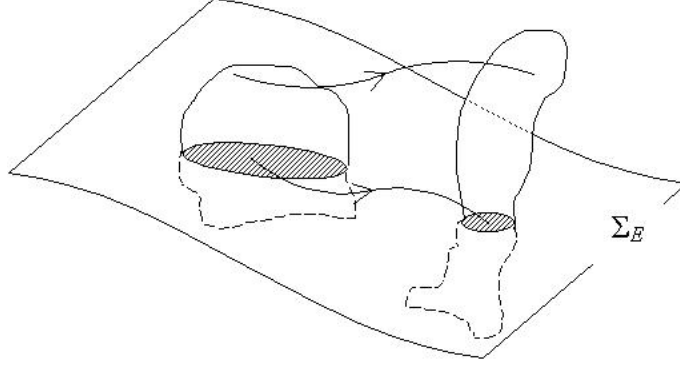


Figura 1.3: Representação da evolução de uma região  $(2N - 1)$ -dimensional numa hipersuperfície de energia constante,  $\Sigma_E$ .

No que se segue utilizaremos frequentemente a notação

$$\int_{V_E} f(P) dV \equiv \int_{H(q,p) \leq E} f(P = P(q,p)) dq dp \quad (1.17)$$

para designar o integral de uma função  $f$  das  $2N$  coordenadas canónicas (isto é, do ponto representativo) numa região “interior” a uma hipersuperfície  $\Sigma_E$ , ou seja, em todo o domínio de espaço das fases onde o valor da energia do sistema seja igual ou inferior a  $E$ .

Com esta notação, a medida da região  $2N$ -dimensional  $D$  vem dada por

$$\int_D dV = \int_{E \leq H(q,p) \leq E+dE} f(P) dV = \int_{V_{E+dE}} f(P) dV - \int_{V_E} f(P) dV, \quad (1.18)$$

com  $f(P)$  definida por

$$f(P) \equiv \begin{cases} 1, & \text{se } P \in D \\ 0, & \text{se } P \notin D \end{cases}. \quad (1.19)$$

Sendo esta medida invariante de Liouville, segue-se que também o será a sua divisão pelo escalar infinitesimal  $dE$ , ou seja, a derivada de  $\int_{V_E} f(P) dV$  em ordem a  $E$ :

$$\frac{\int_{V_{E+dE}} f(P) dV - \int_{V_E} f(P) dV}{dE} \equiv \frac{d}{dE} \int_{V_E} f(P) dV, \quad (1.20)$$

Adiante demonstraremos que, sendo  $f(P)$  uma função integrável em  $\Gamma_{2N}$ , se tem<sup>2</sup>

$$\frac{d}{dx} \int_{V_x} f(P) dV = \int_{\Sigma_x} f(P) \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}, \quad (1.21)$$

<sup>2</sup>grad  $H$  é o vector  $2N$ -dimensional de componentes  $\frac{\partial H}{\partial q_1}, \frac{\partial H}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial H}{\partial q_N}, \frac{\partial H}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial p_N}$ .

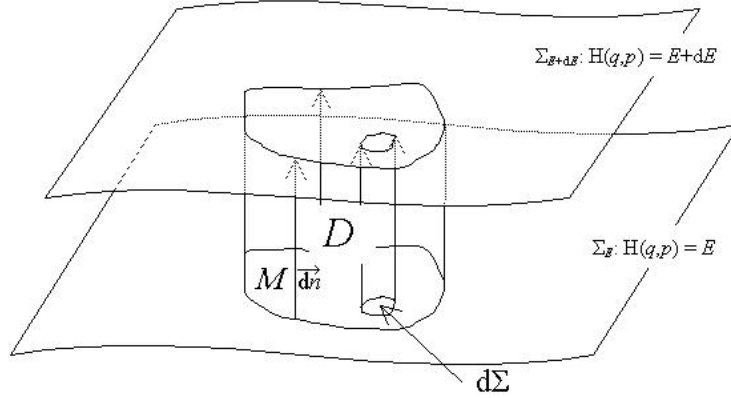


Figura 1.4: Representação do elemento de volume  $2N$ -dimensional entre as hipersuperfícies  $\Sigma_{E+dE}$  e  $\Sigma_E$ .

pelo que a aplicação deste resultado à dedução anterior permite concluir a invariância segundo Liouville (isto é, para a evolução natural do sistema) da expressão

$$\int_{M \subseteq \Sigma_E} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}$$

como medida de qualquer domínio  $M$  a  $2N - 1$  dimensões contido numa hipersuperfície de energia constante  $\Sigma_E$ . Trata-se, portanto, de um invariante de Liouville.  $\square$

*Nota.* Tal como acima referimos que o caso das regiões a  $2N$ -dimensões, também aqui se poderia ter demonstrado a invariância da expressão anterior afectada de uma “função de peso”, ou seja, a invariância de

$$\int_{M \subseteq \Sigma_E} F(P) \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}, \quad (1.22)$$

onde  $F(P)$  é qualquer função somável. Ora, nada obriga a que uma dada evolução do ponto representativo sobre  $\Sigma_E$  tenha ‘a priori’ a mesma probabilidade que outra evolução também sobre  $\Sigma_E$ , se bem que os diferentes estados que se sucedem numa mesma evolução tenham a mesma probabilidade, cuja densidade (não normalizada) é proporcional a  $|\text{grad } H|^{-1} d\Sigma$ . Por outras palavras, teremos então para a probabilidade de um estado elementar associado a uma região infinitesimal da hipersuperfície  $\Sigma_E$ , de medida  $d\Sigma$ , uma expressão da forma

$$\Pr(P \in d\Sigma) \equiv G \left( \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} \right) \equiv \rho(q, p) \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}, \quad (1.23)$$

com uma certa função somável  $\rho(q, p)$  que adiante determinaremos. E para a probabilidade de um estado associado a uma região não infinitesimal e limitada  $D \subseteq \Sigma_E$ , virá

$$\Pr(P \in D = \bigcup d\Sigma \subseteq \Sigma_E) = \sum_{d\Sigma \subseteq D} \Pr(P \in d\Sigma) = \int_{D \subseteq \Sigma_E} \rho(q, p) \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}. \quad (1.24)$$

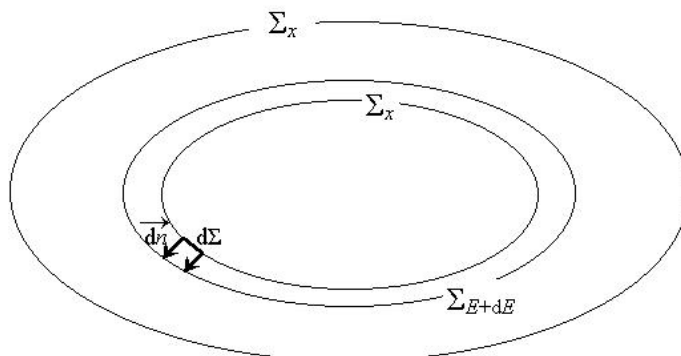


Figura 1.5: Representação dos hipervolumes  $V_E$  e  $V_{E+dE}$ , de medidas  $V(E)$  e  $V(E + dE)$  respectivamente. As hipersuperfícies  $\Sigma_x$ , com  $x = E$  crescente, encerram no seu interior hipervolumes com  $x < E$ .

Passando agora à dedução da igualdade utilizada na dedução do teorema, começamos por referir *sem demonstração* as seguintes propriedades “naturais” da medida<sup>3</sup>

$$V(E) \equiv M(V_E) = \int_{V_E} dV$$

de uma região  $2N$ -dimensional,  $V_E$ , contida no “interior” da hipersuperfície  $\Sigma_E$  (figura 1.5):

1.  $V(x)$  é função monótona crescente de  $x$ .
2.  $V(x = 0) = 0$ ,  $V(x = \infty) = \infty$ .
3.  $0 < x_1 < x_2 \implies M(V_{x_2} - V_{x_1}) = M(V_{x_2}) - M(V_{x_1})$ , onde  $V_{x_2} - V_{x_1}$  designa a região compreendida “entre”  $\Sigma_{x_1}$  e  $\Sigma_{x_2}$ , ou seja, o conjunto dos pontos  $q, p$  do espaço das fases tais que  $x_1 < H(q, p) < x_2$ .

*Nota.* Estas propriedades podem confirmar se, por exemplo, no caso de um gás perfeito (ver adiante), em que

$$E = \sum_k \frac{\vec{p}_k^2}{2m}$$

e  $V(E)$  se reduz à medida do volume de uma (hiper)esfera.

*Demonstração.* Calculemos então o integral

$$\int_{V_x} f(P) dV$$

repartindo o domínio de integração  $V_x$  em regiões elementares contíguas de energia compreendida entre  $E$  e  $E + dE$ . O vector elementar  $d\vec{n}$ , de módulo  $dn \equiv |d\vec{n}|$ , é ortogonal à

<sup>3</sup>Distinguir entre  $V(E)$  e  $V_E$ !



hipersuperfície  $\Sigma_E$  e definido por dois pontos, um de  $\Sigma_E$  (de equação  $H(X = q, p) = E$ ) e outro de  $\Sigma_{E+dE}$  (de equação  $H(X = q, p) = E + dE$ ). As suas componentes  $dX_k$  são dadas por

$$dX_k = dn \cdot \cos(d\vec{n}, \tilde{e}_k) = dn \cdot \frac{\frac{\partial E}{\partial X_k}}{|\text{grad } H|}, \quad (1.25)$$

donde a expressão da variação da energia ao longo de  $d\vec{n}$ :

$$dE = \sum_{k=1}^{2N} \frac{\partial E}{\partial X_k} dX_k = \sum_{k=1}^{2N} \frac{\partial E}{\partial X_k} dn \cdot \frac{\frac{\partial E}{\partial X_k}}{|\text{grad } H|} = dn \cdot |\text{grad } H|. \quad (1.26)$$

O integral toma então a forma

$$\begin{aligned} \int_{V_x} f(P) dV &= \mathbf{S}_{E \in (0, x)} \left( \int_{\Sigma_E} f(P) d\Sigma_E dn \right) = \downarrow = \mathbf{S}_{E \in (0, x)} \left( \int_{\Sigma_E} f(P) d\Sigma_E \frac{dE}{|\text{grad } H|} \right) = \\ &= \int_{E=0}^{E=x} \left( \int_{\Sigma_E} f(P) \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} \right) dE, \end{aligned} \quad (1.27)$$

donde, por derivação em ordem a  $x$ ,

$$\frac{d}{dx} \left( \int_{V_x} f(P) dV \right) = \int_{\Sigma_{E=x}} f(P) \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}. \quad (1.28)$$

□

## 1.6 Probabilidade como frequência de realização de um estado (Einstein)

Deve-se a Einstein uma outra maneira de encarar a probabilidade de um dado estado (ao qual está associada uma certa extensão  $D$  do espaço das fases, como temos dito). Einstein considera o ponto representativo do sistema na sua evolução natural ao longo de um intervalo de tempo muito grande  $(0, T)$ . Durante este intervalo o ponto representativo atravessará a região  $D$  um certo número de vezes, tendo passado no seu interior uma certa *fracção do tempo total*  $T$ . Aumentando  $T$  indefinidamente, essa fracção tenderá para um certo limite (hipótese: existência desse limite) o qual Einstein considera ser a probabilidade do referido estado (a que  $D$  está associado). Em resumo, temos a seguinte definição para a probabilidade:

$$\text{Pr}(\text{estado} \rightsquigarrow D) \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t=0}^T \aleph(P(t)) dt, \quad \text{com } \aleph(P = q, p) \equiv \begin{cases} 1 & \text{se } P \in D \\ 0 & \text{se } P \notin D \end{cases}. \quad (1.29)$$

Temos assim introduzida a noção de probabilidade como frequência de realização de um dado acontecimento no tempo (neste caso, a passagem do ponto representativo no interior

de  $D$ ), por oposição à noção “estática” acima dada como medida de um volume no espaço de fases. Adiante indicaremos como esta maneira de conceber a probabilidade, juntamente com a chamada hipótese ergódica, permite fixar a forma da densidade de probabilidade  $\rho(q, p)$ .

## 1.7 Ergodismo

Nos sistemas conservativos o ponto representativo desloca-se sobre a hipersuperfície de energia constante  $H(q, p) = E$ . Supomos igualmente que  $H(q, p)$  é o *único integral primário uniforme*. De entre as várias questões que se põem sobre a maneira como o ponto representativo evolui sobre  $\Sigma_E$ , a mais importante é a de saber se o ponto representativo efectivamente passa por todos os pontos de  $\Sigma_E$  ou se, pelo contrário, existem regiões de  $\Sigma_E$  que nunca serão atingidas pelo ponto representativo. A resposta é dada pela *hipótese ergódica* que afirma que para sistemas *este tipo* o ponto representativo varre toda a hipersuperfície  $\Sigma_E$ , passando tão perto quanto se quiser de qualquer dos seus pontos. Mais exactamente: dado um ponto qualquer  $P \in \Sigma_E$  e uma vizinhança  $d\Sigma$  de  $P$  sobre  $\Sigma_E$ , existe um instante de tempo  $T = T(P, d\Sigma)$  tal que em  $t = T$  o ponto representativo se encontra no interior de  $d\Sigma$ . Os sistemas para os quais esta hipótese é válida dizem-se sistemas ergódicos.

Não é difícil encontrar sistemas (e mesmo muito simples) que não são ergódicos. Por exemplo, um conjunto de partículas movendo-se horizontalmente e reflectindo-se com movimento de vaivém no interior de um recipiente paralelepédico (com arestas alinhadas segundo os eixos ordenados) não é ergódico. Mas não só um tal sistema não tem grande realidade física, como a mais pequena perturbação (por exemplo, uma partícula ter componente transversal da velocidade tão pequena quanto se quiser mas não nula) originará num curto intervalo de tempo a desordem no interior do recipiente<sup>4</sup>.

## 1.8 O teorema da recorrência (Poincaré)

Consideremos um sistema cujo estado é identificado a cada instante por um conjunto de  $M$  variáveis  $\vec{x} \equiv (x_1, x_2, \dots, x_M)$  sendo a sua evolução governada por um sistema de  $M$  equações diferenciais ordinárias da forma

$$\dot{\vec{x}} \equiv \frac{d\vec{x}}{dt} = \vec{X}(x_1, x_2, \dots, x_M) \Leftrightarrow \dot{x}_k \equiv \frac{dx_k}{dt} = X_k(x_1, x_2, \dots, x_M), \quad k = 1, 2, \dots, M. \quad (1.30)$$

Façamos as seguintes hipóteses:

1. As  $M$  funções  $X_k$  são supostas não conterem explicitamente o tempo  $t$ .
2. As  $M$  funções  $X_k$  são tais que

$$\operatorname{div} \vec{X} \equiv \sum_{k=1}^M \frac{\partial X_k}{\partial x_k} = 0. \quad (1.31)$$

Como se sabe esta hipótese traduz a “incompressibilidade” do fluido  $M$ -dimensional cuja evolução temporal é regulada pela equação (1.30), isto é, a medida de qualquer região deste fluxo conserva-se ao longo do tempo.

---

<sup>4</sup>Traduzir este exemplo no espaço físico e no espaço das fases.

3. A evolução do ponto representativo do sistema está confinada a uma região limitada do espaço  $M$ -dimensional  $(x_1, x_2, \dots, x_M)$  que designamos por  $\Omega$ , com medida finita  $M(\Omega)$ . (O “fluido” está contido no interior de um “recipiente” fechado  $M$ -dimensional.)

É evidente que os sistemas hamiltonianos conservativos (hamiltoniano não dependente de  $t$ ) estão abrangidos por estas hipóteses, sendo  $M$  um inteiro par ( $M = 2N$ ),  $X_k$  dado por  $(x_1, x_2, \dots, x_M) \equiv (q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_N)$  e as equações de evolução da forma

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \quad (1.32)$$

ou seja,

$$X_k = \begin{cases} \frac{\partial H}{\partial p_k} & \text{se } k = 1, 2, \dots, N \\ -\frac{\partial H}{\partial q_k} & \text{se } k = N + 1, \dots, 2N \equiv M \end{cases} . \quad (1.33)$$

Quanto à segunda hipótese ela é assegurada pelas equações de Hamilton:

$$\operatorname{div} \vec{X} = \sum_{k=1}^M \frac{\partial X_k}{\partial x_k} = \sum_{k=1}^N \frac{\partial X_k}{\partial x_k} + \sum_{k=N+1}^{2N} \frac{\partial X_k}{\partial x_k} = \sum_{k=1}^N \frac{\partial}{\partial q_k} \left( \frac{\partial H}{\partial p_k} \right) + \sum_{k=1}^N \frac{\partial}{\partial p_k} \left( -\frac{\partial H}{\partial q_k} \right) = 0 . \quad (1.34)$$

Os sistemas hamiltonianos conservativos são portanto um caso particular extremamente importante a que se aplica o seguinte:

**Teorema 1.2 (Poincaré).** *Dada uma região qualquer  $A$ , fechada, de medida tão pequena quanto se quiser, pertencente a  $\Omega$ , existem trajetórias do ponto representativo de (1.30) que atravessam  $A$  infinitas vezes e em instantes de tempo tão grandes quanto se quiser. Ou mais precisamente: dado um valor qualquer do tempo,  $t_1$ , tão grande quanto se quiser existem movimentos do sistema (1.30) para os quais o ponto representativo está no interior de  $A$  num certo instante  $t > t_1$ .*

Antes de proceder à demonstração, queremos acentuar uma consequência da hipótese 1 de importância capital no que se segue, a saber: se um ponto representativo do sistema (1.30) está numa certa posição  $\vec{x} = \vec{A}$  no instante  $t = 0$  e numa outra posição  $\vec{x} = \vec{B}$  em  $t = \theta$ , então um outro ponto representativo que esteja em  $\vec{A}$  no instante  $t = t_0$ , estará bem  $\vec{B}$  em  $t = t_0 + \theta$ , e um ponto representativo que esteja em  $\vec{B}$  no instante  $t = t_0$  esteve em  $\vec{A}$  no instante  $t = t_0 - \theta$  — é a propriedade bem conhecida da *autonomia* de um sistema da forma (1.30).

*Exercício 4.* Designemos por

$$\vec{x} = \vec{\varphi}(t; t_1, \vec{A}) \quad (1.35)$$

a solução de (1.30) que está na posição  $\vec{x} = \vec{A}$  no instante  $t = t_1$ , ou seja,

$$\vec{A} = \vec{\varphi}(t = t_1; t_1, \vec{A}) . \quad (1.36)$$

Como (1.35) é solução de (1.30) vem

$$\frac{d}{dt} \vec{\varphi}(t; t_1, \vec{A}) = \vec{X} \left( \vec{\varphi}(t; t_1, \vec{A}) \right) . \quad (1.37)$$

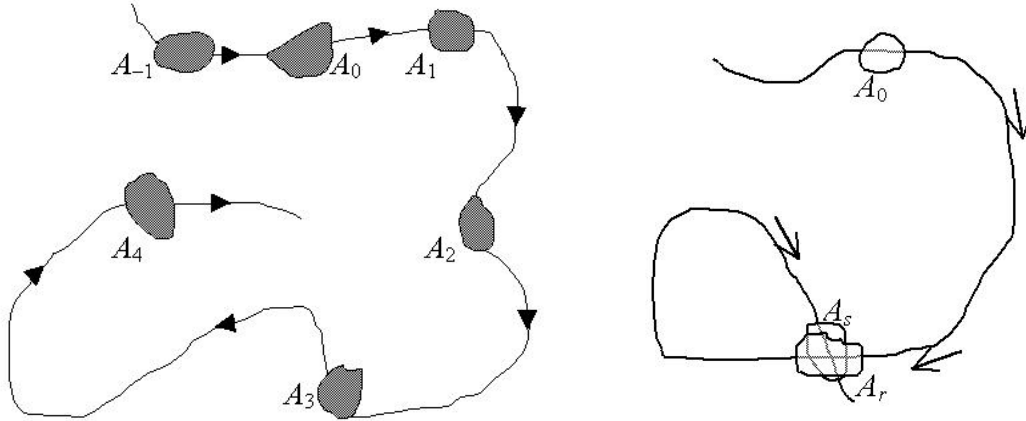


Figura 1.6: Representação da evolução da região  $A_t$  para diferentes instantes  $t$  (figura da esquerda). Na figura da direita há intersecção entre  $A_r$  e o seu consequente- $(s-r)$ ,  $A_s$ .

Substituindo nesta equação  $t$  por  $t + T$ ,

$$\frac{d}{dt} = \frac{d}{d(t+T)} \quad (1.38)$$

e obtém-se

$$\frac{d}{dt} \vec{\varphi}(t+T; t_1, \vec{A}) = \vec{X} \left( \vec{\varphi}(t+T; t_1, \vec{A}) \right), \quad (1.39)$$

o que mostra que  $\vec{\varphi}(t+T; t_1, \vec{A})$  é também solução de (1.30): dada uma solução de (1.30) a expressão que se obtém desta substituindo  $t$  por  $t+T$  ( $T$  é uma constante qualquer, positiva ou negativa) é também solução de (1.30). E esta nova solução satisfaz a

$$\vec{\varphi}(t+T = t_1; t_1, \vec{A}) = \vec{A} = \vec{\varphi}(t = t_1 - T; t_1, \vec{A}), \quad (1.40a)$$

$$\vec{\varphi}(t+T = t_2; t_1, \vec{A}) = \vec{B} = \vec{\varphi}(t = t_2 - T; t_1, \vec{A}), \quad (1.40b)$$

isto é, passa em  $\vec{A}$  no instante  $t_1 - T$  e em  $\vec{B}$  no instante  $t_2 - T$ . Percorre portanto a mesma trajectória que a outra solução, apenas com um atraso (ou avanço, no caso de  $T < 0$ ) em  $T$  unidades de tempo.

*Nota.* É óbvio que este raciocínio já não é válido se  $t$  intervém na expressão de  $\vec{X}$ .

*Demonstração.* Seja então em  $t = 0$  uma certa região  $A$  de partículas do fluido  $M$ -dimensional (isto é, um conjunto contínuo e fechado de posições iniciais para o ponto representativo de (1.30) em  $t = 0$ ). Definimos então o antecedente (e, respectivamente, o consequente)  $u$  (inteiro positivo) de  $A$  como sendo a região (igualmente contínua e fechada) ocupada em  $t = -u$  (resp.  $t = +u$ ) pelos pontos representativos que em  $t = 0$  estão em  $A$ .

Consideremos então a posição dos consequentes- $u$  ( $u = 1, 2, 3, \dots$ ) da região  $A$ . Como por hipótese a medida de  $\Omega$  é finita e a medida de  $A$  é preservada ao longo do tempo segue-se que para

$$u > \frac{m(\Omega)}{m(A)} \quad (1.41)$$

terá de haver sobreposição entre dois desses consequentes, isto é, existirão dois inteiros (por exemplo,  $r$  e  $s$  com  $s > r$ ) tais que o conseqüente- $r$  e o conseqüente- $s$  de  $A$  têm pontos comuns. É então claro que  $A$  e o conseqüente- $(s-r)$  têm pontos comuns, pois que (devido à autonomia) o mesmo acontece com os respectivos consequentes- $r$ , os quais mais não são que os consequente- $r$  e o conseqüente- $s$  de  $A$  acima considerados. Em resumo, existe um certo conseqüente- $p$  de  $A$  ( $p = s - r$ ) que tem pontos comuns com  $A$ . Designamos esta região por  $A'$  ( $A'$  é contínua, fechada e  $A \supset A'$ ) e recomeçamos com  $A'$  o mesmo raciocínio acima utilizado a partir de  $A$ . Segue-se que existirá um certo conseqüente- $p'$  de  $A'$  (uma parte do conseqüente- $(p+p')$  de  $A$ ) que terá pontos comuns com  $A'$ , região essa que designamos por  $A''$  (com  $A' \supset A''$ ). Também  $A''$  terá um conseqüente- $p''$  (parte do conseqüente- $(p+p'+p'')$  de  $A$ ) que tem pontos comuns com  $A''$ , e assim sucessivamente. Construímos assim uma sucessão de conjuntos  $A \supset A' \supset A'' \supset \dots$  cada um dos quais está contido no anterior, com intersecção  $\Lambda \equiv \bigcap_s A^{(s)}$  não nula ( $A, A', A'', \dots$  são fechados) e tais que se um ponto representativo se encontrar em  $t = T$  no interior de  $A^{(s)}$ , encontrar-se-á no interior de  $A^{(s+1)}$  em  $t = T + p^{(s)}$ .

Consideremos então um ponto representativo em  $t = 0$  de um certo ponto de  $\Lambda$  ( $P$  pertence portanto ao interior de qualquer das regiões  $A, A', A'', \dots$ ). Partindo de  $A$  em  $t = 0$ , estará portanto em  $A'$  (contido em  $A$ ) no instante  $t = p$ , e por conseguinte (por via da autonomia) em  $A''$  (sempre no interior de  $A$ ) no instante  $p + p'$ , donde em  $A'''$  no instante  $p + p' + p''$ , etc. Como  $p + p' + p'' + \dots + p^{(n)}$  tende para infinito, segue-se que o ponto representativo retorna infinitas vezes ao interior de  $A$ .  $\square$

## 1.9 Distribuição microcanónica

No que se segue admitimos:

1. A hipótese ergódica.

O sistema possui como único integral primário uniforme a energia  $H(q, p) = E$ . O seu ponto representativo passa tão perto quanto se quiser de todos os pontos de  $\Sigma_E$ .

2. A recorrência (teorema de Poincaré).

Partindo de um dado ponto de  $\Sigma_E$ , o ponto representativo tornará infinitas vezes tão próximo quanto se quiser desse ponto.

3. O conceito de probabilidade segundo Einstein.

A probabilidade de um dado estado macroscópico associado a uma certa região elementar  $d\Sigma \subset \Sigma_E$  — dada, como acima se viu, pela expressão  $\rho(q, p) \cdot |\text{grad } H|^{-1} \cdot d\Sigma$  — é igual ao limite, quando  $T$  tende para infinito, da fracção do intervalo de tempo  $(0, T)$  que o ponto representativo passa no interior de  $d\Sigma$  durante a sua evolução natural. Supomos, naturalmente, que tal limite existe.

Em consequência destas hipóteses, vamos ver que  $\rho(q, p)$  é constante, ou seja, que o seu valor é o mesmo qualquer que seja o ponto  $P = (q, p)$  considerado.

*Demonstração.* Consideremos então sobre  $\Sigma_E$  dois pontos  $P_1$  e  $P_2$  quaisquer. Em virtude de 1, é possível determinar dois instantes,  $t_1$  e  $t_2$ , em que o ponto representativo passará tão perto quanto se queira (distâncias arbitrariamente fixadas) de  $P_1$  e  $P_2$ , respectivamente.

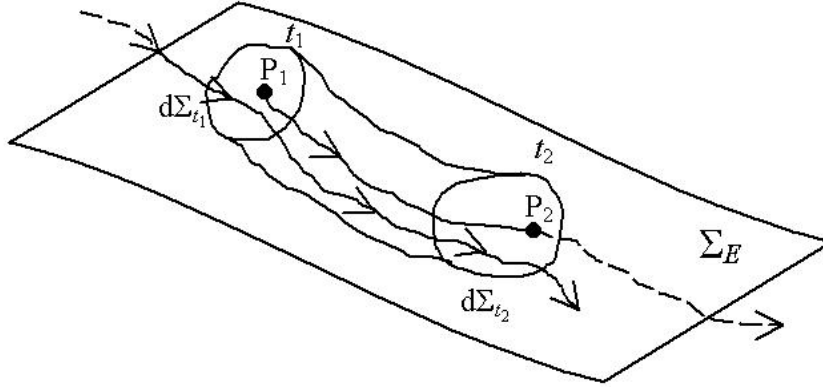


Figura 1.7: Representação da evolução do elemento de volume  $d\Sigma_t$  entre os instantes  $t = t_1$  e  $t = t_2$ .

Tome-se uma vizinhança  $d\Sigma_{t_1}$  de  $P_1$  e a sua imagem natural  $t_2 - t_1$  unidades de tempo depois,  $d\Sigma_{t_2}$ , que constitui uma vizinhança de  $P_2$ . Em consequência da hipótese 2, o ponto representativo, depois de passar tão perto quanto se quiser de  $P_2$ , tornará a regressar à vizinhança de  $d\Sigma_{t_1}$ , e na sua evolução natural estará  $t_2 - t_2$  unidades de tempo depois em  $d\Sigma_{t_2}$ , e assim sucessivamente: o ponto representativo virá passar infinitas vezes em  $d\Sigma_{t_1}$  e, de cada vez, irá passar em  $d\Sigma_{t_2}$   $t_2 - t_1$  unidades de tempo depois. Por outro lado, a autonomia do sistema implica que a duração de cada passagem do ponto representativo por  $d\Sigma_{t_1}$  é igual à duração da sua passagem correspondente por  $d\Sigma_{t_2}$ ,  $t_2 - t_1$  unidades de tempo depois. Segue-se que os tempos totais passados pelo ponto representativo em  $d\Sigma_{t_1}$  e em  $d\Sigma_{t_2}$  num intervalo de tempo muito grande  $(0, T)$  são os mesmos e, em particular se-lo-ão também para  $T \rightarrow \infty$ . Em virtude de 3, esse valor comum vem então dado por

$$\left( \rho(q, p) \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} \right)_{P_1} = \left( \rho(q, p) \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} \right)_{P_2}, \quad (1.42)$$

e como o teorema de Liouville sobre  $\Sigma_E$  afirma a invariância da expressão  $|\text{grad } H|^{-1} \cdot d\Sigma$  para a evolução natural, conclui-se que  $\rho(P_1) = \rho(P_2)$ . Como  $P_1$  e  $P_2$  são quaisquer, vem

$$\rho(q, p) = \text{constante} \equiv C. \quad (1.43)$$

□

A constante  $C$  determina-se pela condição de normalização a que a probabilidade tem de satisfazer:

$$1 = \int_{\Sigma_E} \rho(q, p) \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} = C \int_{\Sigma_E} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} \implies C = \left( \int_{\Sigma_E} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} \right)^{-1}. \quad (1.44)$$

A expressão

$$\Omega = \Omega(E) = \int_{\Sigma_E} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} = \frac{d}{dE} \left( \int_{V_E} dqdp \right) \quad (1.45)$$

desempenha um papel capital no desenvolvimento subsequente da teoria e designa-se por *função de estrutura* do sistema considerado. Temos então como forma final da distribuição elementar de probabilidade sobre  $\Sigma_E$ :

$$\text{Pr}(P \in d\Sigma \subset \Sigma_E) = \frac{1}{\Omega(E)} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}. \quad (1.46)$$

E para uma região finita  $D \in \Sigma_E$ :

$$\text{Pr}(P \in D \subseteq \Sigma_E) = \frac{1}{\Omega(E)} \int_{D \subseteq \Sigma_E} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}. \quad (1.47)$$

Esta distribuição de probabilidade diz-se *microcanónica* e, por extensão, designamos por *microcanónicos* os sistemas aos quais esta distribuição se aplica, ou seja, resumidamente, sistemas hamiltonianos isolados admitindo a energia como único integral primário uniforme<sup>5</sup>.

Destas fórmulas decorre o conseqüente formalismo probabilístico. Assim, para o *valor médio* de uma dada grandeza  $F = F(P) = F(q, p)$ , função das coordenadas canónicas do sistema, virá

$$\bar{F} \equiv \frac{1}{\Omega(E)} \int_{\Sigma_E} F(P) \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}. \quad (1.48)$$

A média é tomada no espaço das fases, em contraste com a média no tempo, acima referida na definição da probabilidade segundo Einstien. O que precede, contudo, permite-nos mostrar, de uma maneira não muito rigorosa mas sugestiva, a coincidência das duas definições.

*Demonstração.* Com efeito, temos para a média temporal de uma grandeza  $F$ ,

$$\begin{aligned} \tilde{F} &\equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(P(t)) dt = (\dots) = \\ &= \sum_{P, d\Sigma} F(P) \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \tau(P, d\Sigma) = \int_{\Sigma_E} F(P) \frac{1}{\Omega(E)} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} = \bar{F}, \end{aligned} \quad (1.49)$$

onde  $\tau(P, d\Sigma)$  designa o tempo que o ponto representativo do sistema passa no interior da vizinhança de  $d\Sigma$  de  $P$ .  $\square$

Esta igualdade da média temporal e da média “espacial” (no espaço das fases) é talvez a consequência mais importante, nomeadamente pela simplificação de cálculo que permite, da hipótese ergódica em sistemas microcanónicos.

<sup>5</sup>De um modo mais preciso, devem exigir-se as hipóteses 1, 2 e 3 acima enunciadas e que intervêm na demonstração.

## 1.10 Função de estrutura

Na secção anterior introduzimos a noção de função de estrutura, como sendo a constante de normalização da distribuição microcanónica,

$$\Omega(E) \equiv \int_{\Sigma_E} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} . \quad (1.50)$$

O seu cálculo, porém, pode fazer-se mais facilmente fazendo apelo ao resultado acima demonstrado,

$$\frac{d}{dx} \left( \int_{V_x} f(P) dV \right) = \int_{\Sigma_{E=x}} f(P) \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} , \quad (1.51)$$

com  $f(P) = 1$ :

$$\frac{d}{dx} \int_{V_x} dV = \int_{\Sigma_{E=x}} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} . \quad (1.52)$$

Temos portanto, designando por  $V(E)$  a medida da região  $V_E = \{q, p : H(q, p) < E\}$ ,

$$\frac{d}{dE} V(E) = V'(E) = \Omega(E) . \quad (1.53)$$

A acrescentar às propriedades de  $V(E)$  acima enunciadas temos que  $\Omega(E)$  é também função monótona crescente do seu argumento e toma valores entre 0 e  $\infty$ .

Temos também o seguinte resultado:

**Proposição 1.3.** *Seja uma dada função  $F$  do espaço das fases e cujo argumento é o hamiltoniano do sistema, ou seja,  $F = F(H(q, p))$ . Tem-se então*

$$\int_{V_{E_1} - V_{E_2}} F(H) dV = \int_{x=E_1}^{x=E_2} F(x) \Omega(x) dx , \quad (1.54)$$

onde  $V_{E_1} - V_{E_2}$  designa a região compreendida entre  $H(q, p) = E_1$  e  $H(q, p) = E_2$ .

*Demonstração.* A demonstração é imediata, bastando subdividir o domínio de integração em domínios contíguos elementares limitados por superfícies de energia constante.  $H(q, p) = x$ , com  $x \in (E_1, E_2)$ . Na região compreendida entre  $H = x$  e  $H = x + dx$ ,  $F$  é constante e igual a  $F(x)$ . Quanto à medida dessa região, ela vem dada por

$$V(E = x + dx) - V(E = x) = dV = \frac{dV}{dx} dx = \Omega(x) dx , \quad (1.55)$$

donde o resultado da proposição 1.3. □



## 1.11 Invariância adiabática

Começamos com algumas considerações prévias em mecânica hamiltoniana. Seja no espaço físico real um sistema de pontos materiais de massas  $m_k$ . A relação entre as coordenadas generalizadas do sistema,  $q$ , e as suas coordenadas do espaço tridimensional,  $x$ , é estabelecida por meio de certas fórmulas,

$$x_k = \theta_k(q, a), \quad \dot{x}_k = \sum_s \frac{\partial x_k}{\partial q_s} \dot{q}_s, \quad (1.56)$$

onde  $a$  designa o conjunto de um ou mais parâmetros constantes cujo valor adiante faremos variar no tempo. A energia potencial do sistema terá uma certa forma

$$V = V(x, a) = V(\theta(q, a), a) = V(q, a). \quad (1.57)$$

Quanto à energia cinética,

$$T \equiv \frac{1}{2} \sum_k m_k \dot{x}_k^2, \quad (1.58)$$

a sua expressão nas coordenadas generalizadas vem igual a<sup>6</sup>

$$\begin{aligned} T &\equiv \frac{1}{2} \sum_k m_k \dot{x}_k^2 = \frac{1}{2} \sum_k m_k \sum_{r,s} \frac{\partial \theta_k(q, a)}{\partial q_r} \dot{q}_r \frac{\partial \theta_k(q, a)}{\partial q_s} \dot{q}_s = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{r,s} \left( \sum_k m_k \frac{\partial \theta_k}{\partial q_r} \frac{\partial \theta_k}{\partial q_s} \right) \dot{q}_r \dot{q}_s \equiv \frac{1}{2} \sum_{r,s} T_{rs} \dot{q}_r \dot{q}_s. \end{aligned} \quad (1.59)$$

Sempre com  $a = \text{constante}$ , os momentos generalizados  $p$  e o hamiltoniano vêm definidos como habitualmente:

$$p_r \equiv \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_r} = \sum_s T_{rs} \dot{q}_s \quad (1.60a)$$

$$H \equiv \sum_s p_s \dot{q}_s - L = \sum_s \left( \sum_r T_{sr} \dot{q}_r \right) \dot{q}_s - (T - V) = 2T - T + V = T + V. \quad (1.60b)$$

Mas se fizermos variar o parâmetro  $a$ , ou seja, se tivermos

$$x_k = \theta_k(q, a(t)), \quad (1.61)$$

as expressões para  $\dot{x}_k$  vêm alteradas, daqui decorrendo modificações para  $T$ , e por conseguinte para os momentos, a partir do hamiltoniano, etc. Mais exactamente, tem-se agora

$$\dot{x}_k = \sum_s \frac{\partial \theta_k(q, a(t))}{\partial q_s} \dot{q}_s + \frac{\partial \theta_k(q, a(t))}{\partial a} \dot{a}(t), \quad (1.62)$$

$$\dot{x}_k^2 = \sum_{r,s} \frac{\partial \theta_k(q, a)}{\partial q_r} \frac{\partial \theta_k(q, a)}{\partial q_s} \dot{q}_r \dot{q}_s + 2\dot{a} \sum_s \frac{\partial \theta_k(q, a)}{\partial a} \frac{\partial \theta_k(q, a)}{\partial q_s} \dot{q}_s + \dot{a}^2 \left( \frac{\partial \theta_k(q, a)}{\partial a} \right)^2, \quad (1.63)$$

<sup>6</sup>N.B.: A matriz de elementos  $T_{rs}$  é simétrica, ou seja,  $T_{rs} = T_{sr}$ .

donde a nova expressão para a energia cinética:

$$\begin{aligned} \tilde{T} &= \frac{1}{2} \sum_{r,s} \left( \sum_k m_k \frac{\partial \theta_k}{\partial q_r} \frac{\partial \theta_k}{\partial q_s} \right) \dot{q}_r \dot{q}_s + \dot{a} \sum_s \left( \sum_k m_k \frac{\partial \theta_k}{\partial a} \frac{\partial \theta_k}{\partial q_s} \right) \dot{q}_s + \sum_k \frac{1}{2} \dot{a}^2 \left( \frac{\partial \theta_k}{\partial a} \right)^2 m_k \equiv \\ &\equiv T(q, \dot{q}, a) + \dot{a} T_1(q, \dot{q}, a) + \dot{a}^2 T_0(q, a) = \tilde{T}(q, \dot{q}, a) \end{aligned} \quad (1.64)$$

na qual  $T_0$  não depende dos  $\dot{q}$ ,  $T_1$  é uma combinação linear dos  $\dot{q}$  e  $T$  é uma expressão bilinear dos  $\dot{q}$  (mais precisamente, trata-se da mesma expressão (1.59) da energia cinética, apenas com  $a$  variando, ou seja, com  $a = a(t)$ , em vez do seu valor constante). A nova expressão para os momentos conjugados é então

$$\tilde{p}_s \equiv \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \dot{q}_s} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_s} + \dot{a} \frac{\partial T_1}{\partial \dot{q}_s} = p_s + \dot{a} \frac{\partial T_1}{\partial \dot{q}_s}, \quad (1.65)$$

ou seja, por (1.60),  $\tilde{p} = \tilde{p}(p, q, \dot{q}, a, \dot{a}) = \tilde{p}(p, q, a, \dot{a})$ , e conseqüentemente  $p = p(\tilde{p}, q, a, \dot{a})$ . A expressão de  $p_s$  do último membro é a do momento conjugado (1.60a), apenas com  $a(t)$  em vez da expressão  $c = \text{constante}$ . O novo lagrangeano vem igual a  $\tilde{L} \equiv \tilde{T} - V$ , donde a forma para o novo hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \tilde{H} &\equiv \sum_s \tilde{p}_s \dot{q}_s - (\tilde{T} - V) = \sum_s p_s \dot{q}_s + \dot{a} \sum_s \frac{\partial T_1}{\partial \dot{q}_s} \dot{q}_s - (T + \dot{a} T_1 + \dot{a}^2 T_0 - V) = \\ &= \sum_s p_s \dot{q}_s + \dot{a} T_1 - T - \dot{a} T_1 - \dot{a}^2 T_0 + V \end{aligned} \quad (1.66)$$

ou seja,

$$\tilde{H} = H(q, p, a(t)) - \dot{a}^2 T_0 = \tilde{H}(q, \tilde{p}, a, \dot{a}). \quad (1.67)$$

O cálculo habitual permitindo obter a derivada total de um hamiltoniano em ordem ao tempo permanece obviamente válido (já que depende apenas da estrutura das equações de Hamilton) para o hamiltoniano  $\tilde{H}$  nas coordenadas canônicas  $q, \tilde{p}$ , donde

$$\frac{d\tilde{H}}{dt} = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial t} = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial a} \dot{a} + \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \dot{a}} \ddot{a}. \quad (1.68)$$

Acentue-se que tudo o que precede, nomeadamente as duas últimas equações, é válido *qualquer que seja a maneira como  $a = a(t)$  varia no tempo*. Dizemos então que temos uma *transformação adiabática* do sistema quando  $a(t)$  obedece às seguintes condições:

$$\text{Regularidade:} \quad \dot{a}^2 \simeq 0. \quad (1.69)$$

$$\text{Ordem de grandeza:} \quad \ddot{a} \simeq 0. \quad (1.70)$$

As equações (1.67) e (1.68) tomam então a forma

$$\tilde{H} = H(q, p, a(t)), \quad (1.71)$$

$$\frac{d\tilde{H}}{dt} = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial a} \dot{a}. \quad (1.72)$$

Das equações (1.67) e tendo em conta (ver equação (1.65)) que

$$p_s = p(\tilde{p}, q, a, \dot{a}) = \tilde{p}_s - \dot{a} \frac{\partial T_1}{\partial \dot{q}_s},$$

obtém-se

$$\frac{\partial \tilde{H}}{\partial a} = \frac{\partial H}{\partial a} + \sum_s \frac{\partial H}{\partial p_s} \frac{\partial p_s}{\partial a} = \frac{\partial H}{\partial a} - \dot{a} \sum_s \frac{\partial H}{\partial p_s} \frac{\partial^2 T_1}{\partial \dot{q}_s \partial a}. \quad (1.73)$$

E introduzindo este resultado na equação (1.72) segue-se que

$$\frac{d\tilde{H}}{dt} = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial a} \dot{a} = \frac{\partial H}{\partial a} \dot{a} - \dot{a}^2 \sum_s \frac{\partial H}{\partial p_s} \frac{\partial^2 T_1}{\partial \dot{q}_s \partial a} \cong \frac{\partial H}{\partial a} \dot{a}, \quad (1.74)$$

ou seja,

$$\frac{d\tilde{H}}{dt} = \frac{\partial H}{\partial a} \dot{a}. \quad (1.75)$$

Mas por outro lado, se partirmos da equação geral  $\tilde{H} = H - \dot{a}^2 T_0$  (válida para qualquer  $a(t)$  — equação (1.67)), obtemos por derivação

$$\frac{d\tilde{H}}{dt} = \frac{dH}{dt} - 2\dot{a}\ddot{a}T_0 - \dot{a}^2 \frac{dT_0}{dt} \cong \frac{dH}{dt} \implies \frac{d\tilde{H}}{dt} = \frac{dH}{dt}. \quad (1.76)$$

donde, por comparação com a fórmula anterior,

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial a} \dot{a}. \quad (1.77)$$

**Trabalho, calor e evolução de um sistema hamiltoniano.** Como introdução ao que se segue, resumimos agora alguns aspectos das noções termodinâmicas de trabalho e calor, na sua relação com a evolução de um sistema hamiltoniano.

Durante uma troca de trabalho de um sistema com o exterior, os parâmetros estruturais do sistema são modificados (por exemplo, a variação do comprimento do braço de um pêndulo, a variação do volume de um recipiente contendo um gás, etc). Em consequência, as equações de evolução do sistema vêm alteradas, e a sua forma pode mesmo ser muito diferente da forma anterior. Se, contudo, a variação desse parâmetro fôr muito lenta e regular (caso da evolução adiabática), a nova forma das equações é conhecida e obtém-se simplesmente substituindo nas equações do sistema não perturbado (ou seja, com o parâmetro constante) esse valor constante do parâmetro pela função que exprime agora a sua variação ao longo do tempo.

O caso da troca de calor é radicalmente diferente do anterior: os parâmetros estruturais do sistema não são modificados, o mesmo acontecendo com as suas equações de evolução. O que sucede, porém, é que devido a um processo essencialmente não hamiltoniano (ou seja insusceptível de ser descrito através das equações de Hamilton) as condições iniciais do sistema se alteram, determinando uma modificação na sua evolução ulterior. Tomando como exemplo o caso de um gás constituído por partículas no interior de um recipiente, durante um fornecimento de calor, a forma das equações que regem o movimento das partículas não se altera, mas devido aos processos de choque com as paredes do recipiente a uma certa temperatura (ou seja, com as moléculas dessas paredes animadas de agitação browniana correspondente a uma certa temperatura) as partículas do gás vão adquirindo novos valores para a sua impulsão e energia.

## 1.12 Invariância adiabática de $V(E)$

Sendo  $a$  um dado parâmetro constante associado à estrutura física de um sistema hamiltoniano, a sua intervenção na expressão de  $H$  repercute-se na de  $V(E)$ , ou seja:

$$V(E) = \int_{q,p:H(q,p,a)<E} dV \equiv V(E, a) . \quad (1.78)$$

Quando fazemos variar  $a = a(t)$ , o mesmo acontecerá à expressão anterior de  $V$ . No que se segue provamos então que para uma variação adiabática de  $a(t)$ ,  $V$  permanece constante, ou, mais precisamente que

$$\frac{dV(E, a)}{dt} = 0 . \quad (1.79)$$

*Demonstração.* Com  $a = a(t)$  o sistema, que era conservativo para  $a = \text{constante}$ , tem agora a sua energia variando com os valores que ao longo do tempo vão tomando  $q$ ,  $p$  e  $a$ :

$$E = H(q(t), p(t), a = a(t)) = E(t) .$$

Derivemos então  $V = V(E(t), a(t))$  em ordem ao tempo:

$$\frac{dV(E, a)}{dt} = \frac{\partial V}{\partial E} \frac{dE}{dt} + \frac{\partial V}{\partial a} \dot{a} . \quad (1.80)$$

Esta expressão depende, como se disse, dos valores de  $q(t)$ ,  $p(t)$ ,  $a(t)$  através da expressão de  $E$ . Calculemos então o seu valor médio no tempo o qual, pela hipótese ergódica, coincide com a média nas fases, sendo esta dada por<sup>7</sup>

$$\overline{\frac{dV(E, a)}{dt}} = \overline{\frac{\partial V}{\partial E} \frac{dE}{dt}} + \overline{\frac{\partial V}{\partial a} \dot{a}} . \quad (1.81)$$

Ora o factor  $\frac{\partial V}{\partial E}$  que aparece no segundo membro mais não é que (ver equação (1.45)), a definição da função de estrutura)

$$\frac{\partial V}{\partial E}(E, a) = \Omega(E, a) = \int_{\Sigma_E} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} . \quad (1.82)$$

Atendendo a que se tem<sup>8</sup>

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial a} \dot{a}$$

vem

$$\overline{\frac{dE}{dt}} = \overline{\frac{\partial H}{\partial a} \dot{a}} = \overline{\frac{\partial H}{\partial a} \dot{a}} = \dot{a} \frac{1}{\Omega(E, a)} \int_{\Sigma_E} \frac{\partial H}{\partial a} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} . \quad (1.83)$$

Quando a  $\frac{\partial V}{\partial a}$ , é claro que  $\frac{\partial V}{\partial a} da$  designa a medida do hipervolume elementar compreendido

<sup>7</sup>O valor médio nas fases só pode incidir sobre as expressões que dependem de  $q, p$ .

<sup>8</sup>Demonstração dada em mecânica analítica.

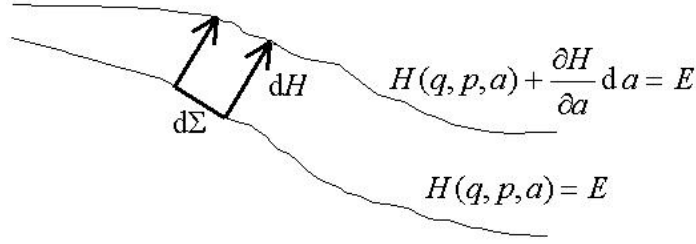


Figura 1.8: Representação de parcelas de hipersuperfície  $d\Sigma$  para uma variação arbitrária da do parâmetro do hamiltoniano  $H(q, p, a)$  do sistema.

entre as duas hipersuperfícies de equação

$$H = E \quad \text{e} \quad H + \frac{\partial V}{\partial a} da = E \quad (1.84)$$

(o valor de  $E$  é o mesmo,  $a$  é que varia). A variação  $dH$  ao longo de um vector ortogonal à hipersuperfície  $H = E$  vem então dada por:

$$dH = -\frac{\partial H}{\partial a} da . \quad (1.85)$$

Donde a medida do volume elementar

$$\frac{\partial V}{\partial a} da = \int_{\Sigma_E} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} dH = - \int_{\Sigma_E} \frac{\partial H}{\partial a} da \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} \implies \frac{\partial V}{\partial a} = - \int_{\Sigma_E} \frac{\partial H}{\partial a} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} . \quad (1.86)$$

Introduzindo as expressões assim obtidas na fórmula acima para  $\frac{\partial V}{\partial t}$ , conclui-se que

$$\frac{d\overline{V(E, a)}}{dt} = \int_{\Sigma_E} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} \cdot \dot{a} \frac{1}{\Omega(E, a)} \int_{\Sigma_E} \frac{\partial H}{\partial a} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} + \dot{a} \cdot \left( - \int_{\Sigma_E} \frac{\partial H}{\partial a} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} \right) = 0 . \quad (1.87)$$

□

### 1.13 Entropia e temperatura

Consideremos de novo a equação de partida da demonstração anterior, (1.80), multiplicada por  $dt$

$$\frac{dV}{dt} dt = \frac{\partial V}{\partial E} \frac{dE}{dt} dt + \frac{\partial V}{\partial a} \frac{da}{dt} dt \quad (1.88)$$

ou seja (ver fórmulas acima),

$$dV = \Omega(E, a) \cdot dE - da \cdot \frac{\partial H}{\partial a} \cdot \Omega(E, a) . \quad (1.89)$$

Explicitando  $dE$ , obtemos

$$dE = \frac{dV}{\Omega} + \frac{\overline{\partial H}}{\partial a} \cdot da \equiv \delta Q + \delta A . \quad (1.90)$$

Ora o primeiro membro desta igualdade representa a variação da energia (total) do sistema, enquanto o segundo termo do segundo membro mais não é que o trabalho  $\delta A$  trocado reversivelmente com o sistema ao varia de  $da$  o parâmetro  $a$ . O primeiro princípio da Termodinâmica leva-nos então a identificar o primeiro termo do segundo membro com o calor elementar  $\delta Q$  trocado com o sistema durante a transformação:

$$\delta Q \equiv \frac{dV}{\Omega} . \quad (1.91)$$

No seguimento do que acima se disse, estes dois tipos de acréscimo de energia são radicalmente diferentes: durante a troca de trabalho  $\delta A$  por variação de  $a$ , a própria estrutura do sistema (o seu “regime de funcionamento”) vem alterada, a expressão do hamiltoniano também vem modificada mas a forma (hamiltoniana) das equações permanece válida. No fornecimento de calor a estrutura do sistema (hamiltoniano, parâmetros, etc) não é modificada mas durante a transformação intervêm certas perturbações (colisões) que não derivam das equações de Hamilton.

Uma consequência da fórmula anterior é que nos permite postular a proporcionalidade entre  $\log V$  e a entropia do sistema, isto é:

$$S \propto \log V \implies S \equiv S \equiv k \log V . \quad (1.92)$$

Com efeito, multiplicando por  $\Omega V^{-1}$  a expressão acima do primeiro princípio da Termodinâmica, vem

$$\frac{\Omega}{V} dE = \frac{dV}{V} + \frac{\Omega}{V} \frac{\overline{\partial H}}{\partial a} da \implies d(\log V) = \frac{\Omega}{V} \left( dE - \frac{\overline{\partial H}}{\partial a} da \right) . \quad (1.93)$$

E como se tem

$$\frac{\Omega}{V} = \frac{\partial V}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \log V(E, a) , \quad (1.94)$$

a expressão anterior toma a forma

$$d(\log V) = \frac{\partial}{\partial E} (\log V(E, a)) \cdot \left( dE - \frac{\overline{\partial H}}{\partial a} da \right) = \frac{\partial}{\partial E} (\log V(E, a)) d\delta Q . \quad (1.95)$$

Esta fórmula pode então reduzir-se à relação bem conhecida da termodinâmica<sup>9</sup>,

$$dS = \frac{1}{T} \cdot \delta Q = \frac{\partial S}{\partial E} \cdot \delta Q \quad \left( \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \right) , \quad (1.96)$$

desde que se *postule* que

$$S \equiv \text{cte} \cdot \log V(E) \equiv k \log V(E) . \quad (1.97)$$

---

<sup>9</sup> $T$  designa a temperatura absoluta.

A constante  $k$  é designada por *constante de Boltzmann*. As fórmulas anteriores mostram que a grandeza *mecânica* e geométrica  $V(E)$  — a medida da extensão em fase contida no interior da hipersuperfície  $H(q, p) = E$  — rege o comportamento *termodinâmico* do sistema. Temos assim introduzido num contexto *estatístico* da mecânica e para um sistema (ou colectivo) *microcanónico* a grandeza *termodinâmica* entropia  $e$ , através dela, a temperatura, por meio da definição habitual

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E} . \quad (1.98)$$

### 1.14 A “insensibilidade” da expressão da entropia

Em muitas situações tratadas em Mecânica Estatística verifica-se que  $V(E)$  depende de  $E$  sob a forma  $V(E) = aE^N$ , onde  $a$  não depende de  $E$ , e  $N$  é o número (muito grande) de graus de liberdade do sistema em causa. Este facto arrasta, entre outras, a consequência seguinte:

**Proposição 1.4 (“insensibilidade” da expressão da entropia).** *Se na expressão  $S = k \log V$  substituirmos  $V(E)$  pela sua derivada (a função de estrutura  $\frac{dV}{dE} = \Omega(E)$ ) o valor da entropia não vem alterado. Mais exactamente, para  $N \rightarrow \infty$  os dois valores diferem tão pouco quanto se quiser.*

Esta propriedade que soe designar-se por “insensibilidade” da expressão da entropia em Física Estatística e que, como veremos decorre essencialmente da dimensão muito elevada do espaço das fases utilizado,  $q, p$ .

*Demonstração.* A demonstração é imediata:

$$\begin{aligned} \log \Omega(E) &= \log \frac{dV}{dE} = \log(aNE^{N-1}) = \log a + \log N + (N-1) \log E = \\ &= N \left( \frac{\log a}{N} + \frac{\log N}{N} + \frac{N-1}{N} \log E \right) \end{aligned} \quad (1.99)$$

e fazendo tender  $N \rightarrow \infty$ , esta expressão toma a forma

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \log \Omega(E) = N \left( \frac{\log a}{N} + \log E \right) = \log(aE^N) = \log V(E) . \quad (1.100)$$

□

Temos portanto para tais sistemas (e são muito frequentes em Mecânica Estatística),

$$S = k \log V(E) = k \log \Omega(E) , \quad (\text{com } \Omega(E) = \frac{dV}{dE}) . \quad (1.101)$$

*Exercício 5.* Realçar no texto os exemplos concretos que iremos encontrando onde estas hipóteses são aplicáveis.

*Nota.* Também se usa por vezes escrever

$$S = k \log \frac{dV}{dE} dE = k \log \Omega dE = k \log dV , \quad (1.102)$$

expressão que difere das anteriores por uma constante ( $k \log dE$ ) que não depende das propriedades do sistema, traduzindo portanto e apenas um valor diferente para a constante arbitrária da entropia. A utilização desta expressão é sobretudo aconselhada por razões *dimensionais* quando se entende que o argumento do logaritmo deve ser uma expressão com as mesmas unidades de  $V(E)$ , o que não acontece com  $\Omega(E) = \frac{dV}{dE}$ .

## 1.15 O gás perfeito e a distribuição microcanónica

Consideramos  $N$  partículas materiais livres, todas com a mesma massa  $m$ , contidas no interior de um certo volume  $v$  do espaço real (tridimensional, a não confundir com  $V(E)$ ). O conjunto das  $N$  partículas está isolado: o sistema admite portanto o integral primário da energia, e a hipótese ergódica garante (pelo processo acima descrito) que se trata de um sistema microcanónico. No que se segue vamos determinar a expressão de  $V(E)$  e a partir daí obter a equação de estado do gás.

No espaço real tridimensional os três graus de liberdade da partícula n<sup>o</sup>  $k$  são traduzidos pelas coordenadas cartesianas  $x_k, y_k, z_k$ , que adoptamos como coordenadas generalizadas:

$$\vec{r}_k \equiv x_k, y_k, z_k \equiv q_1^{(k)}, q_2^{(k)}, q_3^{(k)}, \quad (k = 1, 2, \dots, N). \quad (1.103)$$

A energia cinética e os momentos generalizados vêm dados por

$$T = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} m \left( (\dot{q}_1^{(k)})^2 + (\dot{q}_2^{(k)})^2 + (\dot{q}_3^{(k)})^2 \right) \quad (1.104)$$

$$p_a^{(k)} \equiv \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_a^{(k)}} = m \dot{q}_a^{(k)} \implies \dot{q}_a^{(k)} = \frac{p_a^{(k)}}{m}, \quad (a = 1, 2, 3, k = 1, 2, \dots, N) \quad (1.105)$$

e o hamiltoniano tem a forma

$$\begin{aligned} H(q, p) &= \sum_{a,k} \dot{q}_a^{(k)} p_a^{(k)} - L = \sum_{k=1}^N (\dot{q}_1^{(k)} p_1^{(k)} + \dot{q}_2^{(k)} p_2^{(k)} + \dot{q}_3^{(k)} p_3^{(k)}) - T = \\ &= \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^N (p_1^{(k)2} + p_2^{(k)2} + p_3^{(k)2}). \end{aligned} \quad (1.106)$$

Tem-se então para  $V(E)$ :

$$\begin{aligned} V(E) &= \iint \dots \int \dots \int_{q,p: H(q,p) < E} \dots \int dq_1^{(1)} \dots dp_3^{(N)} = \\ &= \iiint dq_1^{(1)} dq_2^{(1)} dq_3^{(1)} \dots \iiint dp_1^{(N)} dp_2^{(N)} dp_3^{(N)} = \\ &= v^N \cdot \int \dots \int \dots \int \dots \int_{\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N (p_1^{(k)2} + p_2^{(k)2} + p_3^{(k)2}) < E} dp_1^{(1)} \dots dp_3^{(N)}. \end{aligned} \quad (1.107)$$



*Nota.* As partículas são supostas livres, isto é, não submetidas a qualquer força, com excepção das forças elásticas de reacção no choque com as paredes do recipiente, no interior da qual as partículas se encontram. Talvez com mais rigor se deva dizer que as partículas são submetidas a um potencial que é nulo no interior do recipiente e infinito sobre as paredes, originando assim uma barreira intrasponível às partículas. Em qualquer dos casos, a consequência é a limitação da integração nas coordenadas espaciais ao domínio do interior do recipiente, de medida  $v$ .

Definindo as  $3N$  variáveis  $x$  tais que

$$x_1 \equiv \frac{p_1^{(1)}}{\sqrt{2m}}, \quad x_2 \equiv \frac{p_2^{(1)}}{\sqrt{2m}}, \quad \dots, \quad x_{3N} \equiv \frac{p_3^{(N)}}{\sqrt{2m}}, \quad (1.108)$$

o integral toma a forma

$$V(E) = v^N (\sqrt{2m})^{3N} \int_{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_{3N}^2 < E} \dots 3N \dots dx_1 \dots dx_{3N}. \quad (1.109)$$

Vemos que a expressão de  $V(E)$  faz intervir a medida da hipersfera de raio  $\sqrt{E}$  no espaço euclideo  $3N$ -dimensional,  $\sqrt{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_{3N}^2} < \sqrt{E}$ , expressão que calculamos em apêndice à demonstração. Donde a forma final para  $V(E)$ :

$$V(E) = v^N (2m)^{3N/2} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} E^{3N/2} = v^N \frac{(2m\pi E)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} = \text{cte} \cdot v^N \cdot E^{3N/2}. \quad (1.110)$$

A entropia virá então dada por

$$S = k \log V(E) = kN \log v + k \frac{3N}{2} \log E + \text{cte}' \quad (1.111)$$

onde  $\text{cte}'$  designa uma expressão que não depende de  $v$  nem de  $E$ . A temperatura vem igual a

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k \frac{3N}{2} \frac{1}{E} \implies \frac{E}{N} \equiv \bar{E} = \frac{3}{2} kT, \quad (1.112)$$

e uma fórmula bem conhecida da termodinâmica,

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial v},$$

onde  $p$  designa a pressão, permite-nos obter a seguinte equação para o gás:

$$\frac{p}{T} = kN \frac{1}{v} \implies pv = kNT. \quad (1.113)$$

## 1.16 Determinação do valor da constante de Boltzmann

Aqui chegados, temos apenas de recordar uma equação obtida *por via experimental* (Clapeyron, etc.) válida sob certas condições para gases rarefeitos e a que se dá o nome de *equação de estado dos gases perfeitos*:

$$pv = nRT. \quad (1.114)$$

Os resultados *laboratoriais* fornecem para  $R$  o valor de  $8,317 \times 10^7$  erg/grau. Fazendo então  $N$  igual ao número de Avogadro,  $\mathcal{A} = 6,025 \times 10^{23} (\text{mol})^{-1}$  (número de partículas contidas numa molécula-grama de qualquer gás perfeito), obtém-se

$$pv = k\mathcal{A}T = (n = 1) = RT \implies k = \frac{R}{\mathcal{A}} = 1,380 \times 10^{-16} \text{erg/grau} , \quad (1.115)$$

onde  $n$  é o número de moléculas do gás e  $R$  é a constante dos gases perfeitos.

## 1.17 Cálculo do volume da esfera $M$ -dimensional de raio $R$

Um exercício simples (ver demonstração a seguir) mostraria que num espaço euclidiano de dimensão  $M$  ( $M$  coordenadas ortogonais) o volume interior a uma (hiper)superfície esférica de raio  $R$ ,

$$\sum_{s=1}^M x_s^2 = R^2 , \quad (1.116)$$

é proporcional a  $R^M$  e, por conseguinte, igual a  $C_M R^M$ , onde  $C_M$  designa o volume de uma (hiper)esfera de raio unitário do mesmo espaço  $M$ -dimensional.

*Demonstração.* Consideremos a referida esfera  $M$ -dimensional de raio  $R$  como estado subdividida num grande número de “cubos” infinitesimais  $M$ -dimensionais com arestas “paralelas” aos  $M$  eixos coordenados. Podemos, por exemplo, supôr que o comprimento das arestas de cada cubo é igual a  $R/N_1$  (o (hiper)volume de cada cubo vem então igual a  $(R/N_1)^M$ ), com um valor muito grande para o número inteiro  $N_1 \gg 1$ . Partindo então do centro da esfera (e origem das coordenadas) e seguindo a direcção de um qualquer desses eixos coordenados, existem  $N_1$  desses cubos infinitesimais dentro da esfera. Sendo  $N_2$  o número total de cubos existentes dentro da esfera, o volume da esfera é então  $N_2 \cdot (R/N_1)^M$ .

Tomamos agora uma esfera idêntica de raio  $R = 1$  e procedemos da mesma maneira, subdividindo-a no seu interior no mesmo número  $N_2$  de cubos: de novo existem então, ao longo de cada eixo de coordenadas,  $N_1$  cubos no interior da esfera, agora com volume  $(1/N_1)^M$  cada um, sendo o volume total da esfera  $N_2 \cdot (1/N_1)^M = C_M$ . Comparando as expressões do volume das duas esferas, vem para a esfera de raio  $R$ , o volume total  $C_M R^M$ .  $\square$

Passando ao cálculo de  $C_M$ , partimos da expressão do (hiper)volume

$$\int_{\sum_{s=1}^M x_s^2 < R} \dots (M) \dots \int dx_1 dx_2 \dots dx_M = C_M R^M . \quad (1.117)$$

Vemos então que o hipervolume elementar compreendido entre as (hiper)esferas de raios  $R$  e  $R + dR$ , vem dado por

$$d\mathcal{V} \equiv C_M (R + dR)^M - C_M R^M = C_M R^M \left( 1 + m \frac{dR}{R} \right) - C_M R^M = C_M M R^{M-1} dR . \quad (1.118)$$

Segue-se então que o integral

$$\begin{aligned} \aleph &\equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots (M) \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\sum_{s=1}^M x_s^2} dx_1 dx_2 \cdots dx_M = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x_1^2} dx_1 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x_2^2} dx_2 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x_M^2} dx_M = (\sqrt{\pi})^M \end{aligned} \quad (1.119)$$

também se pode calcular repartindo a esfera em elementos  $d\mathcal{V}$ :

$$\aleph = \int_0^{+\infty} e^{-R^2} d\mathcal{V} = \int_0^{+\infty} e^{-R^2} C_M M R^{M-1} dR = M C_M \int_0^{+\infty} e^{-R^2} R^M dR. \quad (1.120)$$

e utilizando a transformação de variável de integração

$$R \mapsto t : R^2 \equiv t \implies dR = \frac{dt}{2R} = \frac{dt}{2\sqrt{t}}, \quad (1.121)$$

obtemos

$$\aleph = \frac{M}{2} C_M \int_0^{+\infty} e^{-t} t^{\frac{M}{2}-1} dt. \quad (1.122)$$

Tendo em conta a definição da *função gama*,

$$\Gamma(n) \equiv \int_0^{+\infty} e^{-t} t^{n-1} dt, \quad (1.123)$$

obtém-se

$$\aleph = \frac{M}{2} C_M \Gamma\left(\frac{M}{2}\right). \quad (1.124)$$

A comparação das duas expressões para  $\aleph$  permite então concluir que

$$C_M = \frac{\pi^{M/2}}{\frac{M}{2} \Gamma\left(\frac{M}{2}\right)} = \frac{\pi^{M/2}}{\Gamma\left(\frac{M}{2} + 1\right)}, \quad (1.125)$$

onde utilizámos a propriedade bem conhecida da função gama:  $\Gamma(s+1) = s\Gamma(s)$ . Donde a expressão final para o volume da esfera  $M$ -dimensional de raio  $R$  é:

$$C_M R^M = \frac{\pi^{M/2}}{\Gamma\left(\frac{M}{2} + 1\right)} R^M. \quad (1.126)$$

## 1.18 Componente de um sistema

Se na expressão de um dado hamiltoniano certos pares  $q', p'$  de coordenadas canônicas se encontram presentes num único termo separado dos restantes pares  $q'', p''$ , dizemos que o sistema tem duas *componentes* — a componente descrita por  $q', p'$  e a que é descrita por  $q'', p''$ :

$$H(q, p) = H'(q', p') + H''(q'', p'') . \quad (1.127)$$

Por outras palavras:  $q, p$  designa a união do conjunto de  $N'$  pares de coordenadas canônicas  $q', p'$  e  $N''$  pares  $q'', p''$ , com  $q', p'$  presente apenas no termo  $H'$ , enquanto  $H''$  depende apenas de  $q'', p''$ . O número de pares de coordenadas canônicas que intervêm no hamiltoniano como um todo é  $N = N' + N''$ .

Começamos por referir uma consequência imediata desta separação, a saber, a consequente separação das equações de Hamilton para  $H$  em dois conjuntos totalmente independentes — um para  $H'$  e outro para  $H''$  — com variáveis exclusivas de cada componente, ou seja, o sistema “total”

$$H \left( q, p = (q', p') \cup (q'', p'') \right) = H'(q', p') + H''(q'', p'') = \text{cte} \equiv E \quad (1.128)$$

$$\begin{cases} \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \\ \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \end{cases}, \quad (k = 1, 2, \dots, N = N' + N'') \quad (1.129)$$

toma a forma

$$\begin{cases} H' = H'(q', p') \\ \dot{q}'_r = \frac{\partial H}{\partial p'_r} \\ \dot{p}'_r = -\frac{\partial H}{\partial q'_r} \end{cases}, \quad r = 1, 2, \dots, N', \quad (1.130a)$$

$$\begin{cases} H'' = H''(q'', p'') \\ \dot{q}''_s = \frac{\partial H}{\partial p''_s} \\ \dot{p}''_s = -\frac{\partial H}{\partial q''_s} \end{cases}, \quad s = 1, 2, \dots, N'' . \quad (1.130b)$$

Associamos então *a cada uma das componentes* o seu espaço de fases, o seu ponto representativo, a sua dimensão, o elemento do seu hipervolume, a medida da extensão em fase,

as respectivas funções de estrutura, etc.:

$$\left\{ \begin{array}{l} H' = H'(q', p') \rightsquigarrow \Gamma' = \Gamma'_{2N} \\ dV' \equiv dq'_1 \dots dp'_{N'} \\ V'(E') \equiv \int_{q', p': H(q', p') < E'} dV' \\ \Omega'(E') \equiv \frac{d}{dE'} V'(E') \end{array} \right. , \quad (1.131a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} H'' = H''(q'', p'') \rightsquigarrow \Gamma'' = \Gamma''_{2N} \\ dV'' \equiv dq''_1 \dots dp''_{N''} \\ V''(E'') \equiv \int_{q'', p'': H(q'', p'') < E''} dV'' \\ \Omega''(E'') \equiv \frac{d}{dE''} V''(E'') \end{array} \right. . \quad (1.131b)$$

Os espaços euclidianos  $\Gamma'$  e  $\Gamma''$  são ortogonais entre si e a evolução do ponto representativo do sistema “total” pode ser seguida pelos pontos representativos  $\text{PR}'$  e  $\text{PR}''$ , projecções do ponto representativo  $\text{PR}$  em cada um deles. Tem-se, naturalmente,  $\Gamma = \Gamma' \otimes \Gamma''$ , e para o elemento de volume no espaço das fases “total”,  $dV = dV' \cdot dV''$ .

## 1.19 Distribuição de probabilidade para uma componente de um sistema microcanónico

Decorre das próprias noções básicas da teoria de probabilidades que a distribuição estatística para os valores das coordenadas “totais”  $q, p = q', p', q'', p''$ , necessariamente implicará uma certa distribuição para uma sua qualquer componente, por exemplo, para as coordenadas  $q', p'$ . Ora, já vimos acima qual a forma dessa distribuição para o caso de um sistema microcanónico, de coordenadas “totais”  $q, p$ . Vamos então determinar, no que se segue, a probabilidade para que  $\text{PR}'$  tenha os valores  $q', p'$  das suas componentes no interior de uma dada região  $M' \subset \Gamma' \subset \Gamma$  (independentemente dos valores que possam tomar os  $q'', p''$ ). Para isso começamos por considerar uma região  $M \subset \Gamma$  de que  $M'$  é a projecção em  $\Gamma'$ , ou seja,  $M$  é constituída por todos os pontos de  $\Gamma$  cujas componentes  $q', p'$  estão em  $M'$  — sendo os  $q'', p''$  quaisquer. Segue-se que a probabilidade pretendida se reduz assim a uma probabilidade em  $\Gamma$ , onde vigora a distribuição microcanónica, ou seja,

$$\text{Pr}(\text{PR}' \in M') = \text{Pr}(\text{PR} \in M) = \frac{1}{\Omega(E)} \int_{M \cap \Sigma_E} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} , \quad (1.132)$$

onde a região de integração indicada traduz a possibilidade de a região  $M$  não estar toda contida em  $\Sigma_E$ , e  $E$  designa a energia constante do sistema microcanónico “total”  $q, p =$

$q', p' \cup q'', p''$ . Fazendo intervir a função característica do domínio  $M$ , isto é, a função (independente de  $q'', p''$ )

$$\Phi(P) = \Phi(q, p = q', p' \cup q'', p'') \equiv \left\{ \begin{array}{l} 1, \text{ se } q, p \in M, \text{ ou seja,} \\ \text{se } q', p' \in M' \text{ e } q'', p'' \text{ quaisquer} \\ 0, \text{ se } q, p \notin M, \text{ ou seja,} \\ \text{se } q', p' \notin M' \text{ e } q'', p'' \text{ quaisquer} \end{array} \right\} = \Phi(q', p'), \quad (1.133)$$

a integração transfere-se agora para toda a hipersuperfície  $\Sigma_E$ ,

$$\Pr(\text{PR}' \in M') = \frac{1}{\Omega(E)} \int_{\Sigma_E} \Phi(P) \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}. \quad (1.134)$$

Aplicando então a fórmula

$$\frac{d}{dx} \int_{V_x} f(P) dV = \int_{\Sigma_x} f(P) \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} \quad (1.135)$$

obtemos (ver secção 1.5)

$$\Pr(\text{PR}' \in M') = \frac{1}{\Omega(E)} \frac{d}{dE} \left( \int_{V_E} \Phi(P) dV \right) = \frac{1}{\Omega(E)} \frac{d}{dE} \left( \int_{V_E} \Phi(q', p') dV' dV'' \right). \quad (1.136)$$

Para procedermos à integração, separamos o integral em  $q', p'$  e  $q'', p''$ , e como  $\Phi$  não depende de  $q'', p''$ , ele toma a forma

$$\int \Phi dV' \cdot \int dV'', \quad (1.137)$$

restando averiguar os respectivos domínios de integração. Ora, a integração global tem lugar em  $V_E$ , isto é, na região de  $\Gamma$  onde  $H < E$ . Considerando então uma vizinhança de um ponto qualquer  $q', p'$  de  $\Gamma'$  onde  $H'(q', p')$  tem um certo valor (suposto menor que  $E$ ), essa vizinhança deve entrar na integração, desde que se integre, correlativamente, em todos os pontos de  $\Gamma''$  onde  $H''$  seja menor que  $E - H'(q', p')$  — pois que deste modo virá para a soma  $H' + H'' = H$  um valor inferior a  $E$ , como tem de ser. Resta-nos então fazer variar o ponto  $q', p'$  que assim determina a correspondente região de  $\Gamma''$ . Acresce que nem sequer é necessário a restrição acima imposta de  $H'(q', p')$  ser menor que  $E$  pois que, não o sendo, na região correspondente a  $\Gamma''$  teríamos  $H''$  negativo ou nulo<sup>10</sup>, pelo que essa região seria de medida nula. O integral vem então dado por

$$\int_{\Gamma'} \Phi dV' \int_{H'' < E - H'} dV'' = \int_{\Gamma''} \left( \int_{H'' < E - H'} dV'' \right) \Phi dV' = \int_{\Gamma''} V''(E - H') \Phi dV' = \int_{M'} V''(E - H') dV'. \quad (1.138)$$

<sup>10</sup>Provar!

Temos então a probabilidade

$$\begin{aligned} \Pr(\text{PR}' \in M') &= \frac{1}{\Omega(E)} \frac{d}{dE} \left( \int_{M'} V''(E - H') dV' \right) = \\ &= \frac{1}{\Omega(E)} \int_{M'} \frac{d}{dE} (V''(E - H')) dV' = \frac{1}{\Omega(E)} \int_{M'} \Omega''(E - H') dV' . \end{aligned} \quad (1.139)$$

Em conclusão: a distribuição

$$\Pr(\text{PR}' \in dV'(q', p')) \equiv \frac{\Omega''(E - H'(q', p'))}{\Omega(E)} dV' \quad (1.140)$$

dá a probabilidade para que  $\text{PR}'$ , o ponto representativo da componente  $q', p'$  tenha a sua posição em  $q', p'$ , a menos de  $dV' = dq' dp'$ , sendo:

- $\Omega$  = função de estrutura do sistema “total”  $q, p = q', p' \cup q'' p''$ ;
- $H'$  = hamiltoniano da componente em questão,  $q', p'$ ;
- $\Omega''$  = função de estrutura da componente  $q'', p''$ , “complementar” de  $q', p'$ ; e
- $E$  = energia do sistema total (“soma” das duas componentes).

A partir desta distribuição podemos determinar, em particular, a probabilidade para que a energia  $H'(q', p') = E'$  da componente  $q', p'$  tenha um certo valor compreendido entre  $E'_1$  e  $E'_2$ :

$$\Pr(H' \in (E'_1, E'_2)) = \frac{1}{\Omega(E)} \int_{\substack{q', p': \\ E'_1 < H'(q', p') < E'_2}} \Omega''(E - H') dV' = \frac{1}{\Omega(E)} \int_{x=E'_1}^{x=E'_2} \Omega''(E - x) \Omega'(x) dx , \quad (1.141)$$

onde utilizámos a fórmula

$$\int_{V_{E_1} - V_{E_2}} F(H) dV = \int_{x=E_1}^{x=E_2} F(x) \Omega(x) dx . \quad (1.142)$$

Em resumo:

$$\Pr(H' \in (E'_1, E'_2)) = \int_{x=E'_1}^{x=E'_2} \frac{\Omega''(E - x) \Omega'(x)}{\Omega(E)} dx , \quad (1.143)$$

e para um intervalo elementar

$$\Pr(H' \in (E', E' + dE')) = \frac{\Omega''(E - E') \Omega'(E')}{\Omega(E)} dE' . \quad (1.144)$$

## 1.20 A distribuição canónica

Seja um sistema hamiltoniano isolado (logo, microcanónico), de energia total (constante)

$$E = H(q, p = q', p' \cup q'', p'') = H'(q', p') + H''(q'', p'') , \quad (1.145)$$

Supomos que o sistema:

1. É *macroscópico*; e
2. Admite separação em duas componentes: uma, de coordenadas  $q', p'$ , muito “pequena”; e outra,  $q'', p''$ , muito “grande”.

Com estas designações queremos significar que os valores da energia  $H'$  são *muito menores* que os valores tomados por  $H''$ . Quanto ao carácter macroscópico, implica que  $V(E)$  seja da ordem de  $E^N$ , o mesmo acontecendo com  $\Omega(E)$  — cf. a “insensibilidade” relativa de  $\log V$  e  $\log \Omega$ .

No que se segue vamos estudar o comportamento da “pequena” componente no seio do sistema macroscópico total  $q, p$  ou, mais precisamente, em contacto com a “grande” componente  $q'', p''$ . Em linguagem termodinâmica diremos que a grande componente constitui um *termostato* que impõe a sua temperatura à pequena, traduzindo deste modo o equilíbrio térmico entre as duas. Esse equilíbrio e as propriedades do pequeno (sub)sistema são então, como se sabe, em larga medida independentes da natureza do termostato, e dependem apenas da temperatura que este impõe. Todas estas propriedades termodinâmicas serão deduzidas a seguir num contexto estatístico, cujo resultado fundamental (ver adiante) consiste na dedução, a partir de uma distribuição microcanónica para o conjunto dos dois sistemas, de uma outra distribuição (dita canónica) que rege o comportamento do pequeno sistema em contacto com o grande, ou seja, de um sistema *qualquer* em equilíbrio com um termostato.

Para isso partimos da distribuição acima deduzida

$$\Pr(\text{PR}' \in dV'(q', p')) \equiv \frac{\Omega''(E - H'(q', p'))}{\Omega(E)} dV' , \quad (1.146)$$

que vamos particularizar de modo a ter em conta as hipóteses que acabámos de supôr para o conjunto das duas componentes.

Como  $H'$  toma valores muito pequenos, parece natural efectuar um desenvolvimento de Taylor para  $\Omega''(E - H')$  e nele desprezar os termos a partir de certa ordem. Acontece, porém, que esse desenvolvimento tem uma convergência muito lenta, tornando-se difícil seleccionar os termos que se podem desprezar<sup>11</sup>. O mesmo já não acontece, contudo, se

---

<sup>11</sup>Resolver como exercício.



procedermos ao desenvolvimento do *logaritmo*. Com efeito, vem então:

$$\begin{aligned}
 \log \Omega''(E - H') &= \log \Omega''(E) - H' \left. \frac{d \log \Omega''}{dE} \right|_E + \frac{H'^2}{2!} \left. \frac{d^2 \log \Omega''}{dE^2} \right|_E - \dots = \\
 &= \log \Omega''(E) - H' \frac{\frac{d\Omega''}{dE}}{\Omega''(E)} + \frac{H'^2}{2!} \frac{\frac{d^2\Omega''}{dE^2}\Omega'' - \left(\frac{d\Omega''}{dE}\right)^2}{\Omega''^2} + \dots = \\
 &= \log E^{N''} - H' \frac{N'' E^{N''-1}}{E^{N''}} + \\
 &\quad + \frac{H'^2}{2!} \frac{N''(N''-1)E^{N''-2}E^{N''} - (N''E^{N''-1})^2}{(E^{N''})^2} - \dots = \\
 &= \log E^{N''} - H' \frac{N''}{E} + \frac{H'^2}{2!} \left( -\frac{N''}{E^2} \right) - \dots = \\
 &= \log E^{N''} - N'' \left( \frac{H'}{E} + \frac{1}{2} \left( \frac{H'}{E} \right)^2 - \dots \right). \tag{1.147}
 \end{aligned}$$

E para que o terceiro termo seja muito menor que o segundo é necessário exigir que

$$\frac{1}{2} \left( \frac{H'}{E} \right)^2 \ll \frac{H'}{E} \implies H' \ll 2E, \tag{1.148}$$

o que constitui, já por si, uma das hipóteses de partida. Em consequência, vamos então partir do *logaritmo* da distribuição da probabilidade e nessa expressão proceder ao desenvolvimento de Taylor, ou seja:

$$\begin{aligned}
 \log \Pr(\text{PR}' \in dV'(q', p')) &= \log \left( \frac{\Omega''(E - H'(q', p'))}{\Omega(E)} dV' \right) = \\
 &= \log \Omega''(E - H'(q', p')) + \log \left( \frac{dV'}{\Omega(E)} \right) = \\
 &= \log \Omega''(E) - H'(q', p') \frac{d}{dE} \log \Omega''(E) + \log \left( \frac{dV'}{\Omega(E)} \right). \tag{1.149}
 \end{aligned}$$

A constante

$$\frac{1}{\aleph} \equiv \frac{d}{dE} \log \Omega''(E), \tag{1.150}$$

que depende unicamente da estrutura e características da “grande” componente  $q'', p''$  (o termostato), desempenha um papel capital em toda a teoria. Introduzindo a sua definição na fórmula anterior, obtemos

$$\begin{aligned}
 \log (\Pr(\text{PR}' \in dV'(q', p'))) &= \log \Omega''(E) - \frac{1}{\aleph} H'(q', p') + \log \left( \frac{dV'}{\Omega(E)} \right) \implies \\
 \implies \Pr(\text{PR}' \in dV'(q', p')) &= \frac{\Omega''(E)}{\Omega(E)} \exp \left( -\frac{H'(q', p')}{\aleph} \right) dV'. \tag{1.151}
 \end{aligned}$$

*Concluindo* (e omitindo as plicas na notação): dado um sistema *qualquer* de hamiltoniano  $H(q, p)$  em contacto com um termostato (isto é, um “grande” sistema que lhe impõe o seu

equilíbrio), a probabilidade para que o seu ponto representativo esteja em  $q, p$  a menos de  $dqdp = dV$  é dada pela chamada *distribuição canónica*, de expressão

$$\Pr(\text{PR} \in dV(q, p)) = \text{cte} \cdot \exp\left(-\frac{H(q, p)}{\aleph}\right) dV, \quad (1.152)$$

com

$$\text{cte} \equiv \frac{\Omega''(E)}{\Omega(E)}, \quad (1.153)$$

independente de  $q, p$ .

*Nota.* Adiante se deduzirá que a constante  $\aleph$  é igual a  $kT$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. Podíamos portanto, e sem prejuízo, supôr já conhecido este resultado e introduzi-lo a partir daqui na expressão da distribuição canónica,

$$\Pr(\text{PR} \in dV(q, p)) = \text{cte} \cdot \exp\left(-\frac{H(q, p)}{kT}\right) dV, \quad (1.154)$$

já que aquela dedução não depende de nenhum dos resultados que até lá se irão obtendo. Este valor de  $\aleph = kT$  acaba assim de precisar o que acima deixámos dito: a grande componente (o termostato) impõe a sua temperatura — é a tradução estatística da noção de equilíbrio térmico.

A partir desta distribuição é possível determinar o valor médio de uma qualquer grandeza  $G$  (função da fase  $q, p$ ) associada ao sistema que assim se encontra em equilíbrio com o termostato:

$$\text{Valor médio de } G \equiv \bar{G} = \text{cte} \int_{q,p} G(q, p) \exp\left(-\frac{H(q, p)}{\aleph}\right) dV. \quad (1.155)$$

Em particular a probabilidade para que o sistema (em contacto com o termostato) tenha a sua energia  $E$  com valores compreendidos entre  $E_1$  e  $E_2$  vem dada por

$$\begin{aligned} \Pr(H \in (E_1, E_2)) &= \int_{\substack{q,p: \\ E_1 < H(q,p) < E_2}} \Pr(\text{PR} \in dV(q, p)) = \text{cte} \int_{E_1 < H(q,p) < E_2} \exp\left(-\frac{H(q, p)}{\aleph}\right) dV = \\ &= \text{cte} \int_{E_1}^{E_2} e^{-\frac{E}{\aleph}} \Omega(E) dE, \end{aligned} \quad (1.156)$$

utilizando a fórmula

$$\int_{V_{E_1} - V_{E_2}} F(H) dV = \int_{x=E_1}^{x=E_2} F(x) \Omega(x) dx, \quad (1.157)$$

acima demonstrada (cf. secção 1.10). Ou seja:

$$\Pr(H \in (E_1, E_2)) = \text{cte} \int_{E_1}^{E_2} e^{-\frac{E}{\aleph}} \Omega(E) dE, \quad (1.158)$$

e para um intervalo elementar de energia tem-se

$$\Pr(H \in (E, E + dE)) = \text{cte} \cdot e^{-\frac{E}{\aleph}} \Omega(E) dE . \quad (1.159)$$

A finalizar esta secção acentuamos mais uma vez a ideia fundamental da demonstração: é o conjunto sistema+termostato que está isolado, e portanto descrito por uma distribuição microcanónica, sendo desta que se deduz, por meio da equação (1.146) a distribuição canónica para o sistema.

## 1.21 Soma de estados, temperatura e entropia

A constante multiplicativa presente na expressão da distribuição canónica obtém-se normalizando a probabilidade:

$$1 = \text{cte} \int_{q,p} \exp\left(-\frac{H(q,p)}{\aleph}\right) dV \implies \frac{1}{\text{cte}} = \int_{q,p} \exp\left(-\frac{H(q,p)}{\aleph}\right) dV \equiv Z . \quad (1.160)$$

A constante  $Z$  designa-se por *soma de estados* do sistema  $H(q,p)$  e é outra grandeza de superlativa importância em mecânica estatística. Outra designação para  $Z$  é função de partição. Nesta secção vamos deduzir alguns dos principais resultados onde  $Z$  intervém.

Suponhamos que na expressão do hamiltoniano do sistema (em contacto com o termostato caracterizado por um certo valor da constante  $\aleph$ ) existe um certo parâmetro  $a$  caracterizando o sistema e que se pode fazer variar. Essa dependência em  $a$  reflectir-se-á portanto nas expressões de  $\Pr$  e de  $Z$ :

$$H(q,p,a) \implies Z = \int_{q,p} \exp\left(-\frac{H(q,p,a)}{\aleph}\right) dV \equiv Z(\aleph, a) \quad (1.161)$$

$$\Pr(\text{PR} \in dV(q,p)) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{H(q,p,a)}{\aleph}\right) dV . \quad (1.162)$$

Escrevamos a probabilidade sob a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Pr(\text{PR} \in dV(q,p)) &= \exp\left(-\log Z - \frac{H(q,p,a)}{\aleph}\right) = \exp\left(\frac{-\aleph \log Z(\aleph, a) - H(a)}{\aleph}\right) = \\ &\equiv \exp\left(\frac{\psi(\aleph, a) - H(a)}{\aleph}\right) , \end{aligned} \quad (1.163)$$

onde se definiu

$$\psi(\aleph, a) \equiv -\aleph \log Z(\aleph, a) . \quad (1.164)$$

Partimos então da condição de normalização da probabilidade,

$$1 = \int_{\Gamma} \exp\left(\frac{\psi(\aleph, a) - H(a)}{\aleph}\right) dV , \quad (1.165)$$

que derivamos em ordem ao parâmetro  $a$ :

$$0 = \int_{\Gamma} \exp\left(\frac{\psi(\aleph, a) - H(a)}{\aleph}\right) \frac{1}{\aleph} \left(\frac{\partial\psi}{\partial a} - \frac{\partial H}{\partial a}\right) dV = \frac{1}{\aleph} \left(\frac{\partial\psi}{\partial a} - \overline{\frac{\partial H}{\partial a}}\right), \quad (1.166)$$

donde

$$\frac{\partial\psi}{\partial a} = \overline{\frac{\partial H}{\partial a}}. \quad (1.167)$$

Recordemos que em termodinâmica fenomenológica é habitual designar por *força conjugada* com um certo parâmetro  $b$  a derivada  $\frac{\partial H}{\partial b}$ , vindo então para a variação da energia por efeito da variação  $db$  de  $b$  a expressão

$$dH = \frac{\partial H}{\partial b} db \equiv B db. \quad (1.168)$$

Em consequência, e designando por  $A$  a força conjugada com o parâmetro  $a$ , temos

$$\frac{\partial\psi}{\partial a} = \overline{\frac{\partial H}{\partial a}} = \bar{A}. \quad (1.169)$$

Derivemos agora em ordem a  $\aleph$  a mesma condição de normalização:

$$0 = \int_{\Gamma} \exp\left(\frac{\psi(\aleph, a) - H(a)}{\aleph}\right) \frac{\frac{\partial\psi}{\partial\aleph}\aleph - (\psi - H)}{\aleph^2} dV = \frac{1}{\aleph} \frac{\partial\psi}{\partial\aleph} - \frac{1}{\aleph^2} (\psi - \bar{H}), \quad (1.170)$$

donde se obtém

$$\frac{\partial\psi}{\partial\aleph} = \frac{1}{\aleph} (\psi - \bar{H}). \quad (1.171)$$

Diferenciando esta expressão e introduzindo-a no próprio resultado, vem:

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\partial\psi}{\partial\aleph}\right) &= \frac{d(\psi - \bar{H})\aleph - (\psi - \bar{H})d\aleph}{\aleph^2} = \\ &= \frac{1}{\aleph^2} \left( \aleph \left( \frac{\partial\psi}{\partial\aleph} d\aleph + \frac{\partial\psi}{\partial a} da - d\bar{H} \right) - (\psi - \bar{H}) d\aleph \right) = \\ &= \frac{1}{\aleph} \left( \frac{\partial\psi}{\partial a} da - d\bar{H} \right) = \frac{-d\bar{H} + \bar{A} da}{\aleph} \end{aligned} \quad (1.172)$$

ou seja:

$$\aleph d\left(-\frac{\partial\psi}{\partial\aleph}\right) = d\bar{H} - \bar{A} da. \quad (1.173)$$

Sabe-se da termodinâmica que para os sistemas (macroscópicos) em equilíbrio em que  $E$  designa a energia,  $S$  a entropia,  $T$  a temperatura,  $b$  um parâmetro qualquer caracterizando o sistema e  $B$  a respectiva força conjugada, se tem

$$dE = TdS + Bdb \implies TdS = dE - Bdb. \quad (1.174)$$

Por outro lado, atendendo à definição de energia livre,

$$\Psi \equiv E - TS, \text{ vem}$$

$$S = \frac{1}{T}(E - \Psi) = -\frac{\partial \Psi}{\partial T} . \quad (1.175)$$

Comparemos então as quatro fórmulas que acabámos de apresentar, sendo duas da termodinâmica (equações (1.174) e (1.175)) e as outras duas obtidas em mecânica por via estatística (equações (1.173) e (1.171)):

$$\underbrace{\aleph d\left(-\frac{\partial \psi}{\partial \aleph}\right) = d\bar{H} - \bar{A}da}_{\text{da equação (1.173)}} \quad \diamond \quad \underbrace{Td\left(-\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right) = dE - Bdb}_{\text{da equação (1.174)}} , \quad (1.176a)$$

$$\underbrace{\frac{1}{\aleph}(\bar{H} - \psi) = -\frac{\partial \psi}{\partial \aleph}}_{\text{da equação (1.171)}} \quad \diamond \quad \underbrace{\frac{1}{T}(E - \Psi) = -\frac{\partial \Psi}{\partial T}}_{\text{da equação (1.175)}} . \quad (1.176b)$$

É evidente que há entre elas uma semelhança óbvia, que pode mesmo ir até à *identificação se postularmos que*:

$$\aleph \propto T , \quad (1.177)$$

$$\psi \equiv \Psi . \quad (1.178)$$

Adiante veremos que a constante de proporcionalidade entre  $\aleph$  e  $T$  é a própria constante de Boltzmann. Podemos sem inconveniente admiti-lo desde já, pelo que a expressão final da distribuição canónica toma a forma

$$\text{Pr}(dV(q, p)) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{H(q, p)}{kT}\right) dV , \quad (1.179)$$

$$\text{Pr}(E, dE) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \Omega(E)dE , \quad (1.180)$$

sendo a energia livre, a entropia, a energia total e a soma de estados dadas por

$$\Psi = \bar{H} - TS = -kT \log Z \quad (1.181)$$

$$S = \frac{\partial}{\partial T}(kT \log Z) = -\frac{\partial \Psi}{\partial T} \quad (1.182)$$

$$E = \Psi + TS = \Psi - T \frac{\partial \Psi}{\partial T} = \dots \quad (1.183)$$

$$Z = Z(a, T) = \int_{\Gamma} \exp\left(-\frac{H(q, p, a)}{kT}\right) dV . \quad (1.184)$$

À expressão anterior (1.182) pode dar-se ainda outra forma, de grande aplicação prática:

$$S = k \log Z + \frac{\bar{E}}{T} , \quad (1.185)$$

onde  $\bar{E}$  é o valor médio da energia do sistema, fornecido pela distribuição canónica.

*Demonstração.* Com efeito, vem

$$Z = \int_{\Gamma} e^{-\frac{H}{kT}} dV \implies \frac{\partial Z}{\partial T} = \int_{\Gamma} e^{-\frac{H}{kT}} \left(\frac{H}{kT^2}\right) dV = \frac{Z}{kT^2} Z^{-1} \int_{\Gamma} H e^{-\frac{H}{kT}} dV = \frac{Z}{kT^2} \bar{E} , \quad (1.186)$$

onde, para  $S$ ,

$$S = \frac{\partial}{\partial T}(kT \log Z) = k \log Z + kT \frac{\partial \log Z}{\partial T} = k \log Z + \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = k \log Z + \frac{\bar{E}}{T}. \quad (1.187)$$

□

Também para a energia podemos apresentar outra expressão que por vezes substitui com vantagem a fórmula (1.183) acima, e que é

$$E = kT^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \log Z. \quad (1.188)$$

*Demonstração.* Com efeito, tem-se  $\Psi \equiv E - TS$ , donde

$$\begin{aligned} E = \Psi + TS &= (\downarrow) = -kT \log Z + T \left( -\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right) = (\downarrow) = -kT \log Z - T \frac{\partial}{\partial T}(-kT \log Z) = \\ &= -kT \log Z + T(k \log Z + kT \frac{\partial \log Z}{\partial T}) = kT^2 \frac{\partial \log Z}{\partial T}. \end{aligned} \quad (1.189)$$

□

Refira-se ainda que tendo em conta o significado físico da energia livre,

$$\Psi = -kT \log Z \implies \log Z = -\frac{\Psi}{kT} \implies Z = e^{-\frac{\Psi}{kT}}, \quad (1.190)$$

a distribuição canónica pode também escrever-se sob a forma

$$\Pr(q, p) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{H(q, p)}{kT}\right) = e^{+\frac{\Psi}{kT}} \cdot e^{-\frac{H(q, p)}{kT}} \quad (1.191)$$

ou seja

$$\Pr(q, p) = e^{\frac{\Psi - H(q, p)}{kT}}. \quad (1.192)$$

Recordamos, a finalizar esta secção, que a noção de temperatura foi primeiro introduzida no âmbito da distribuição microcanónica (isto é, para um sistema isolado de energia  $E$ ), através das fórmulas (1.98) e (1.101). Assim, supondo o sistema macroscópico, temos:

$$\left\{ \begin{array}{l} S = k \log V(E) \simeq k \log \Omega(E) \\ \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \end{array} \right\} \implies \frac{1}{kT} = \frac{d}{dE} \log V(E) \simeq \frac{d}{dE} \log \Omega(E). \quad (1.193)$$

Passando à distribuição canónica, o sistema está em equilíbrio térmico com um termostato (isto é, com um “grande” sistema  $q'', p''$ ) e, como acabámos de ver, a temperatura (comum) vem agora definida por

$$\frac{1}{kT} = \frac{d}{dE} \log \Omega''(E), \quad (1.194)$$

onde  $E$  é a energia total do conjunto sistema+termostato (que praticamente se pode identificar à do termostato, apenas) e  $\Omega''$  é a função de estrutura do termostato.

De assinalar que com a introdução do conceito de energia livre  $\Psi$  em mecânica estatística se pode dar à expressão da distribuição canónica uma forma equivalente de grande utilidade prática. Atendendo a que

$$-kT \log Z = \Psi \implies Z = e^{-\frac{\Psi}{kT}} \quad (1.195)$$

vem, por substituição na expressão da distribuição canónica,

$$\Pr(q, p, dq, dp) \equiv \Pr(q, p) dq dp = Z^{-1} e^{-\frac{H(q,p)}{kT}} dq dp = e^{+\frac{\Psi}{kT}} \cdot e^{-\frac{H(q,p)}{kT}} dq dp, \quad (1.196)$$

ou seja,

$$\Pr(q, p, dq, dp) = \exp\left(\frac{\Psi - H(q, p)}{kT}\right) dq dp. \quad (1.197)$$

## 1.22 Temperatura e entropia (continuação)

Nesta secção vamos deduzir de novo alguns dos resultados apresentados o número anterior, utilizando uma via um pouco menos rigorosa mas sugestiva. Consideramos um sistema macroscópico em equilíbrio a uma certa temperatura  $T$ , traduzido estatisticamente por uma distribuição canónica:

$$\Pr(dV(q, p)) = Z^{-1} e^{-\frac{H}{kT}} dV \equiv P dV, \quad (1.198)$$

onde  $P$  designa a densidade de probabilidade. A energia média do sistema vem dada por

$$\bar{E} = \int_{\Gamma} H P dV. \quad (1.199)$$

Consideramos então o diferencial desta expressão,

$$d\bar{E} = \int_{\Gamma} dH P dV + \int_{\Gamma} H dP dV. \quad (1.200)$$

No segundo o membro, o 1º termo traduz uma modificação infinitesimal da expressão do hamiltoniano enquanto a distribuição de probabilidade  $P$  (logo, as propriedades — a temperatura — do termostato) permanece invariante. No segundo termo é o inverso: o hamiltoniano é o mesmo e a temperatura do termostato variou infinitesimalmente. Tendo em conta o que acima deixámos dito sobre calor e trabalho (cf. secção 1.11), a equação anterior traduz portanto a alteração da energia total do sistema numa transformação reversível em que o primeiro e segundo termos do segundo membro mais não são, respectivamente, que as quantidades elementares de trabalho e de calor trocadas (reversivelmente) com o sistema. A equação mais não exprime portanto que o primeiro princípio da Termodinâmica no caso particular de uma transformação reversível,

$$dE = \delta Q_{\text{rev}} + \delta A_{\text{rev}}. \quad (1.201)$$

O desenvolvimento do cálculo irá precisar este facto. Com efeito, e supondo a contribuição *mecânica* para a variação da energia como unicamente devida à variação de volume do sistema, o primeiro termo vem igual a

$$\int_{\Gamma} dH p dq dp = \int_{\Gamma} \frac{\partial H}{\partial v} dv P dq dp = dv \frac{\partial \bar{E}}{\partial v} = -p dv = \delta A_{\text{rev}}. \quad (1.202)$$

*Nota.* Em termodinâmica, a mesma situação é traduzida por

$$\delta A_{\text{rev}} = -pdv = \frac{\partial E}{\partial v} dv , \quad (1.203)$$

enquanto que em mecânica estatística a fórmula correspondente vem

$$\delta A_{\text{rev}} = \frac{\overline{\partial E}}{\partial v} dv . \quad (1.204)$$

Segue-se então que o segundo termo traduz efectivamente a quantidade elementar de calor:

$$\delta Q_{\text{rev}} = \int_{\Gamma} H dP dq dp . \quad (1.205)$$

Ora da expressão da densidade de probabilidade na distribuição canónica segue-se que

$$P \equiv Z^{-1} e^{-\frac{H}{\aleph}} \implies \log(ZP) = -\frac{H}{\aleph} \implies H = -\aleph \log(ZP) , \quad (1.206)$$

fórmula que introduzida na expressão de  $\delta Q_{\text{rev}}$  conduz a

$$\begin{aligned} \delta Q_{\text{rev}} &= \int_{\Gamma} (-\aleph \log(ZP)) dP dq dp = -\aleph \log Z \int dP dq dp - \aleph \int \log P \cdot dP dq dp = \\ &= -\aleph \int \log P \cdot dP dq dp , \end{aligned} \quad (1.207)$$

atendendo à normalização da probabilidade:

$$\int dP \cdot dq dp = d \left( \int P dq dp \right) = 0 . \quad (1.208)$$

Mas por outro lado, atendendo a que se tem (de novo a normalização)

$$d \left( \int P \log P dq dp \right) = \int dP \log P dq dp + \int P \frac{dP}{P} dq dp = \int \log P dP dq dp , \quad (1.209)$$

vem

$$\delta Q_{\text{rev}} = -\aleph d \left( \int P \log P dq dp \right) , \quad (1.210)$$

ou seja, introduzindo a expressão de  $P$ ,

$$\begin{aligned} \delta Q_{\text{rev}} &= -\aleph d \left( \int Z^{-1} e^{-\frac{H}{\aleph}} \log \left( Z^{-1} e^{-\frac{H}{\aleph}} \right) dq dp \right) = \\ &= -\aleph d \left( Z^{-1} \int \left( -\log Z - \frac{H}{\aleph} \right) e^{-\frac{H}{\aleph}} dq dp \right) = -\aleph d \left( -\log Z - \frac{\overline{E}}{\aleph} \right) , \end{aligned} \quad (1.211)$$

donde

$$\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{\aleph} = d \left( \log Z + \frac{\overline{E}}{\aleph} \right) . \quad (1.212)$$



Ora o segundo princípio da termodinâmica afirma que o único factor integrante de  $\delta Q_{\text{rev}}$  (isto é, a expressão que multiplicada por  $\delta Q_{\text{rev}}$  dá para o produto um diferencial exacto de uma certa função de estado) é o inverso da temperatura absoluta, sendo essa função de estado a entropia. Daqui se segue que  $\aleph$  tem de ser proporcional a  $T$ ,

$$\aleph \equiv kT, \quad (1.213)$$

vindo então para a fórmula anterior:

$$\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{kT} = d \left( \log Z + \frac{\bar{E}}{kT} \right) \implies dS = d \left( k \log Z + \frac{\bar{E}}{T} \right). \quad (1.214)$$

Reencontramos assim a expressão deduzida na secção anterior para a entropia (a menos de uma constante aditiva):

**Teorema 1.5 (teorema de Nernst).**

$$S = k \log Z + \frac{\bar{E}}{T}. \quad (1.215)$$

A esta fórmula convém acrescentar outra, que decorre da expressão (1.210) para  $\delta Q_{\text{rev}}$ :

$$\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = -\frac{\aleph}{T} d \left( \int P \log P dq dp \right) = -k d \left( \int P \log P dq dp \right) = dS, \quad (1.216)$$

pelo que

$$S = -k \int P \log P dq dp = -k \overline{\log P}. \quad (1.217)$$

*Nota.* Esta fórmula exprime a relação entre a entropia e a probabilidade: sabendo-se que o sistema está num dado estado é então aí  $P = 0$  e conseqüentemente  $S = 0$ . O valor zero da entropia indica que existe informação completa sobre o sistema. Quando, porém, a distribuição se faz sobre vários estados, cada um deles contribui com o seu valor de  $P$ . No caso de uma distribuição sobre um grande número de estados possíveis, alguns dos  $P$  serão muito pequenos, originando valores muito grandes para a entropia através de  $-\log P$ . Naturalmente,  $S$  é sempre positivo pois que  $P < 1$ .

## 1.23 O gás perfeito e a distribuição canónica

Consideramos um sistema formado por  $N$  partículas livres de igual massa  $m$  no interior de um recipiente de volume  $v$  em equilíbrio com um termostato à temperatura  $T$ . Temos para as suas coordenadas e momentos generalizados (cf. a notação na secção 1.15 — equações (1.103) e (1.106))

$$x_k, y_k, z_k \equiv q_1^{(k)}, q_2^{(k)}, q_3^{(k)}, \quad (k = 1, 2, \dots, N) \quad (1.218a)$$

$$p_a^{(k)} \equiv m \dot{q}_a^{(k)}, \quad (a = 1, 2, 3), \quad (1.218b)$$

e para o hamiltoniano

$$H(q, p) = \sum_{k,a} q_a^{(k)} p_a^{(k)} - L = \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^N \left( p_1^{(k)2} + p_2^{(k)2} + p_3^{(k)2} \right). \quad (1.218c)$$

A distribuição canónica toma então a forma

$$\begin{aligned} \Pr(\text{PR} \in dq(q,p)dp(q,p)) &= Z^{-1} \exp\left(-\frac{H(q,p)}{kT}\right) dqdp = \\ &= Z^{-1} \exp\left(-\frac{1}{2mkT} \sum_{k=1}^N \left(p_1^{(k)^2} + p_2^{(k)^2} + p_3^{(k)^2}\right)\right) dqdp \end{aligned} \quad (1.219)$$

e a soma de estados

$$\begin{aligned} Z &\equiv \int_{q,p} \exp\left(-\frac{H(q,p)}{kT}\right) dV = \\ &= \int \cdots (q_1^{(1)}, \dots, p_3^{(N)}) \cdots \int \exp\left(-\frac{1}{2mkT} \sum_{k=1}^N \left(p_1^{(k)^2} + p_2^{(k)^2} + p_3^{(k)^2}\right)\right) dq_1^{(1)} \cdots dp_3^{(N)} = \\ &= v^N \left( \int_{s=-\infty}^{s=+\infty} \exp\left(-\frac{1}{2mkT} s^2\right) ds \right)^{3N} = v^N \left( \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} \exp(-x^2) \sqrt{2mkT} dx \right)^{3N} = \\ &= v^N (\sqrt{2mkT})^{3N} (\sqrt{\pi})^{3N}, \end{aligned} \quad (1.220)$$

ou seja:

$$Z = v^N (2\pi mkT)^{3N/2} = \text{cte} \cdot v^N \cdot T^{3N/2}. \quad (1.221)$$

A energia livre, a entropia e a energia total em função de  $v$  e  $T$  são (cf. secção 1.21):

$$\Psi(v, T) = -kT \log Z = -kT \left( N \log v + \frac{3}{2} N \log(2\pi mk) + \frac{3}{2} N \log T \right), \quad (1.222)$$

$$S(v, T) = -\frac{\partial \Psi}{\partial T} = k \left( N \log v + \frac{3}{2} N \log(2\pi km) + \frac{3}{2} N \log T \right) + \frac{3}{2} kN, \quad (1.223)$$

$$E(v, T) = \Psi + TS = \frac{3}{2} NkT. \quad (1.224)$$

A relação (1.224) permite-nos usar indiferentemente  $E$  ou  $T = \frac{3}{2} NkT$  como variável de estado. Introduzindo-a na expressão (1.223) de  $S$  obtemos

$$S(E, v) = kN \log v + \frac{3}{2} kN \log E + \text{cte}, \quad (1.225)$$

expressão já acima encontrada no caso da distribuição microcanónica (a constante designa uma expressão independente de  $E$  e  $v$ ). Adiante far-se-á uma discussão sobre a coincidência de resultados nos formalismos microcanónico e canónico.

## 1.24 Equipartição

Sendo dado um sistema de hamiltoniano  $H(q,p)$  em equilíbrio com termostato à temperatura  $T$  (distribuição canónica), calculemos o valor médio da grandeza  $p_s \frac{\partial H}{\partial p_s}$ :

$$\overline{p_s \frac{\partial H}{\partial p_s}} = Z^{-1} \int_{\Gamma} p_s \frac{\partial H}{\partial p_s} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dqdp = \frac{\int_{\Gamma} p_s \frac{\partial H}{\partial p_s} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dqdp}{\int_{\Gamma} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dqdp}. \quad (1.226)$$

Ora como se tem

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p_s} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) &= \left(-\frac{1}{kT}\right) \frac{\partial H}{\partial p_s} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \implies \\ &\implies \frac{\partial H}{\partial p_s} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) = -kT \frac{\partial}{\partial p_s} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right), \end{aligned} \quad (1.227)$$

vem, introduzindo na expressão do valor médio e integrando por partes em  $p_s$ ,

$$\begin{aligned} \overline{p_s \frac{\partial H}{\partial p_s}} &= -kT \cdot \frac{\int_{\Gamma} p_s \frac{\partial}{\partial p_s} (\exp(-\frac{H}{kT})) d\mathbf{p}}{\int_{\Gamma} (-\frac{H}{kT}) dq dp} = \\ &= -kT \cdot \frac{\int_{\Gamma'} [p_s \exp(-\frac{H}{kT})] dq dp - \int_{\Gamma} \exp(-\frac{H}{kT}) dq dp}{\int_{\Gamma} \exp(-\frac{H}{kT}) dq dp}, \end{aligned} \quad (1.228)$$

onde no primeiro integral do numerador o domínio  $\Gamma'$  designa a integração em todas as coordenadas  $q, p$  com excepção de  $p_s$ , e o integrando é a diferença da expressão no interior dos parêntesis rectos tomada nos extremos do domínio de valores possíveis para  $p_s$ , isto é,  $p_s = \pm\infty$ . Ora  $p_s$  intervém na expressão de  $H$  através da energia cinética, proporcional ao quadrado do momento. Segue-se que nos parêntesis rectos o exponencial é o factor predominante e é nulo. Donde

$$\overline{p_s \frac{\partial H}{\partial p_s}} = kT. \quad (1.229)$$

*Exercício 6.* Pode-se obter um resultado análogo a (1.229), a saber

$$\overline{q_s \frac{\partial H}{\partial q_s}} = kT. \quad (1.230)$$

*Nota.* Neste caso, a hipótese que permite anular certos termos na integração por partes consiste em supôr que a partícula está sujeita a um potencial, presente na expressão de  $H(q, p)$ , nulo no interior do recipiente mas crescendo rapidamente para infinito nos limites do domínio de valores possíveis para  $q_s$ , ou seja, sobre as paredes do recipiente. De novo o exponencial vem nulo, donde o resultado pretendido.

As duas fórmulas anteriores, (1.229) e (1.230), que resumem o chamado *teorema da equipartição*, são portanto válidas para sistemas com hamiltoniano da forma

$$H = T + V = \sum_{i,k} T_{ik}(q_i, q_k) p_i p_k + V(q_i, q_k), \quad (1.231)$$

onde  $T$  é uma forma quadrática homogênea dos  $p$  e  $V$  obedece às hipóteses acima mencionadas. O teorema de Euler permite então escrever

$$\sum_s p_s \frac{\partial H}{\partial p_s} = \sum_s p_s \frac{\partial T}{\partial p_s} = 2T \quad (1.232)$$

donde, aplicando o teorema da equipartição,

$$\overline{2T} = \overline{\sum_s p_s \frac{\partial H}{\partial p_s}} = \sum_s \overline{p_s \frac{\partial H}{\partial p_s}} = N \cdot kT, \quad (1.233)$$

ou seja:

$$\overline{T} = N \cdot \frac{1}{2} kT, \quad (1.234)$$

onde  $N$  é o número de pares de coordenadas canonicamente conjugadas  $q, p$ , ou seja, o número de graus de liberdade do sistema.<sup>12</sup>

Em conclusão: cada grau de liberdade contribui com a mesma quantidade para a energia cinética média ou, dito de outro modo, a cada grau de liberdade está associada a energia cinética  $\frac{1}{2}kT$ .

*Nota.* De referir que o exemplo mais flagrante em que as hipóteses utilizadas na demonstração anterior têm validade surge nos sistemas com *modos normais* (ver teoria no apêndice A) nos quais a forma do hamiltoniano é

$$H(q, p) = \sum_k (C'_k p_k^2 + C''_k q_k^2). \quad (1.235)$$

## 1.25 Aplicações da distribuição canónica

### 1.25.1 Partícula livre

Neste caso há três graus de liberdade. Temos para a energia total (que coincide com a energia cinética) e para os momentos

$$T = \frac{1}{2} \dot{\vec{x}}^2 \quad (1.236a)$$

$$p_k = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_k} = m \dot{x}_k \implies \dot{\vec{x}} = \frac{1}{m} \vec{p} \quad (1.236b)$$

donde o hamiltoniano

$$T = \frac{1}{2} m \dot{\vec{x}}^2 = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 = E = H(\vec{p}). \quad (1.237)$$

Vem então para a distribuição canónica

$$\Pr(\vec{x}, \vec{p}) d\vec{x} d\vec{p} = Z^{-1} e^{-\frac{1}{kT} \frac{1}{2m} \vec{p}^2} d\vec{x} d\vec{p} \quad (1.238)$$

com  $Z$  dado por

$$\begin{aligned} Z &= \int_{\vec{x}, \vec{p}} e^{-\frac{1}{kT}} = V \cdot \int_{\vec{p}} e^{-\frac{1}{kT} \frac{1}{2m} \vec{p}^2} d\vec{p} = V \cdot \left( \int_s e^{-\frac{1}{2mkT} s^2} ds \right)^3 = \\ &= \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2 s^2} ds = \frac{\sqrt{\pi}}{a} \right] = V (\sqrt{2mkT\pi})^3 \end{aligned} \quad (1.239)$$

<sup>12</sup>Não confundir os símbolos da energia cinética e da temperatura!

ou seja

$$\Pr(\vec{x}, \vec{p}) d\vec{x} d\vec{p} = V^{-1} (2mkT\pi)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{kT} \frac{1}{2m} \vec{p}^2} d\vec{x} d\vec{p} . \quad (1.240)$$

Quanto à distribuição na energia:

$$\begin{aligned} \Pr(E, dE) &= V^{-1} (2mkT\pi)^{-\frac{1}{2}} \cdot \int_{\substack{\vec{x}, \vec{p}: \\ E < \frac{1}{2m} \vec{p}^2 < E + dE}} e^{-\frac{1}{2mkT} \vec{p}^2} d\vec{x} d\vec{p} = \left[ \vec{s}^2 \equiv \frac{1}{2m} \vec{p}^2 \right] = \\ &= V^{-1} \cdot (2mkT\pi)^{-\frac{1}{2}} \cdot V(2m)^{\frac{1}{2}} \iiint_{\substack{s: \\ E < s^2 < E + dE \\ \sqrt{E} < s < \sqrt{E + dE} \\ = (!) = \sqrt{E + \frac{dE}{2\sqrt{E}}} }} e^{-\frac{1}{kT} s^2} d\vec{s} = (!) = \\ &= (kT\pi)^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot 4\pi(\sqrt{E})^2 \cdot \frac{dE}{2\sqrt{E}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \sqrt{E} dE . \end{aligned} \quad (1.241)$$

A equipartição vem dada pela fórmula

$$kT = p_s \frac{\partial \overline{H}}{\partial p_s} = \downarrow = p_s \cdot \frac{p_s}{m} = \frac{1}{m} p_s^2 \implies \frac{1}{2m} p_s^2 = \frac{1}{2} kT , \quad (1.242)$$

donde

$$\overline{E} = \sum_{s=1}^3 \frac{1}{2m} p_s^2 = 3 \cdot \frac{1}{2} kT . \quad (1.243)$$

### 1.25.2 Oscilador harmónico

O oscilador harmónico unidimensional tem um grau de liberdade. Temos para as energias potencial e cinética:

$$f = -Cx \equiv -\frac{dU}{dx} \implies U(x) = \frac{1}{2} Cx^2 , \quad (1.244a)$$

$$T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 , \quad (1.244b)$$

donde o momento generalizado é

$$p = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} \implies \dot{x} = \frac{1}{m} p . \quad (1.245)$$

Vem então a expressão do hamiltoniano

$$E = T + U = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} Cx^2 = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} Cx^2 \quad (1.246)$$

e a distribuição canónica

$$\Pr(x, p) dx dp \propto e^{-\frac{1}{kT} \left[ \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} Cx^2 \right]} dx dp . \quad (1.247)$$

Calculemos a distribuição na energia:

$$\Pr(E, dE) \propto \iint_{\substack{x,p: \\ E < \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}Cx^2 < E+dE}} e^{-\frac{1}{kT}[\frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}Cx^2]} dx dp = \uparrow = \sqrt{\frac{4m}{C}} \cdot \iint_{\substack{X,Y: \\ E < X^2 + Y^2 < E+dE}} e^{-\frac{1}{kT}[X^2 + Y^2]} dXdY, \quad (1.248)$$

onde se definiram as variáveis

$$X^2 \equiv \frac{1}{2m}p^2, \quad (1.249a)$$

$$Y^2 \equiv \frac{1}{2}Cx^2, \quad (1.249b)$$

$$dx dp = \sqrt{\frac{4m}{C}} dXdY, \quad (1.249c)$$

donde

$$\Pr(E, dE) \propto \iint_{\substack{X,Y: \\ \sqrt{E} < \sqrt{X^2 + Y^2} < \sqrt{E+dE} \\ = (!) = \sqrt{E} + \frac{dE}{2\sqrt{E}}}} e^{-\frac{1}{kT}[X^2 + Y^2]} dXdY = (!) = e^{-\frac{1}{kT}E} \cdot 2\pi\sqrt{E} \cdot \frac{dE}{2\sqrt{E}} \propto e^{-\frac{1}{kT}E} dE. \quad (1.250)$$

Quanto à constante de normalização, tem-se

$$1 = \int_{E=0}^{\infty} \text{cte} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} dE = \text{cte} \left[ (-kT)e^{-\frac{E}{kT}} \right]_0^{\infty} = \text{cte} \cdot kT \implies \text{cte} = \frac{1}{kT}, \quad (1.251)$$

donde

$$\Pr(E, dE) = \frac{1}{kT} e^{-\frac{1}{kT}E} dE. \quad (1.252)$$

A equipartição dá aqui:

$$kT = p \frac{\overline{\partial H}}{\partial p} = \downarrow = p \cdot \frac{\overline{p}}{m} = \frac{1}{m} \overline{p^2} = ! = \downarrow = 2\overline{T}, \quad (1.253)$$

$$kT = x \frac{\overline{\partial H}}{\partial x} = \downarrow = \overline{x \cdot Cx} = \overline{Cx^2} = (!) = \downarrow = 2\overline{U}, \quad (1.254)$$

donde

$$\overline{E} = \overline{T} + \overline{U} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT. \quad (1.255)$$

como se vê, estes resultados são independentes da frequência  $\sqrt{C/m}$  do oscilador.<sup>13</sup> Segue-se que se tivermos um sistema formado por  $N$  osciladores sem interacção (em vez de um só) o hamiltoniano do conjunto vem igual à soma dos hamiltonianos de cada oscilador, e a energia média do conjunto de osciladores é dada por  $\overline{E} = N \cdot kT$  — e isto quaisquer que sejam as respectivas frequências. Este facto tem consequências importantes como adiante se verá na aplicação da equipartição a sistemas com modos normais.

<sup>13</sup>Equação do oscilador:

$$\ddot{x} + \frac{C}{m}x = 0.$$

### 1.25.3 Gás perfeito. Calor específico

Podemos proceder abreviadamente, tal como indicámos no caso de uma só partícula. O gás, constituído por  $N$  partículas sem interacção, só possui energia cinética. Sendo  $3N$  o número dos seus graus de liberdade, segue-se que o valor médio da sua energia é

$$\bar{E} = \bar{T} = 3N \cdot \frac{1}{2}kT . \quad (1.256)$$

Uma consequência imediata: a partir desta fórmula podemos determinar a variação da energia (média) do gás com a temperatura (conservando constantes os restantes parâmetros macroscópicos — neste caso, o volume), ou seja, o calor específico a volume constante:

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \downarrow = \frac{3}{2}Nk \equiv \frac{3}{2}R . \quad (1.257)$$

Para gases rarefeitos e inertes (situação real que mais se aproxima dos gases perfeitos), este resultado pode considerar-se em bom acordo com a experiência.

Suponhamos agora o gás constituído por moléculas diatómicas. Admitindo então que cada molécula pode ser representada por duas partículas “unidas” por uma barra rígida e sem peso, o seu hamiltoniano continuará a possuir apenas energia cinética, agora com cinco graus de liberdade. Para as  $N$  moléculas o valor médio da energia seria, nestas hipóteses,

$$\bar{E} = \bar{T} = 5N \cdot \frac{1}{2}kT \quad (1.258)$$

e o calor específico

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{5}{2}Nk \equiv \frac{5}{2}R , \quad (1.259)$$

resultado em muito menos bom acordo com a experiência do que o anterior. Naturalmente que nestas condições haverá que fazer intervir forças intra-atómicas, responsáveis pela coesão da molécula e originando potenciais que devem ser levados em conta na expressão do hamiltoniano — e portanto na distribuição canónica correspondente. A mesma situação, agravada, surge à medida que vamos considerando moléculas com mais graus de liberdade, com potenciais “internos”, poliatómicas, etc.

### 1.25.4 Corpo sólido<sup>14</sup>

Consideremos um sistema formado por  $N$  partículas materiais de massas quaisquer ( $3N$  graus de liberdade) realizando pequenas oscilações em torno de uma certa posição de equilíbrio estável. Um tal sistema constitui o modelo físico mais simples para descrever um corpo sólido, onde as partículas de matéria ocupam certas posições médias no espaço, em cuja vizinhança realizam vibrações as quais, pelo menos à temperatura ambiente, são de pequena amplitude. Ora esta é a situação típica dos modos normais. Como sabemos, para um tal sistema existem coordenadas canónicas tais que o hamiltoniano do sistema total é a soma dos hamiltonianos de osciladores virtuais ( $3N$  osciladores a uma dimensão, em relação com os  $3N$  graus de liberdade das  $N$  partículas a três dimensões). Tendo em conta

<sup>14</sup> Para o que se segue, é conveniente ter já presente a teoria dos modos normais — apêndice A.

o que acima deixámos dito sobre a equipartição, segue-se que o valor médio da energia do sistema total é

$$\bar{H} = 3N \cdot kT , \quad (1.260)$$

donde a expressão do calor específico a volume constante fica

$$C_v \equiv \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk . \quad (1.261)$$

No caso de uma mole, vem  $N$  igual ao número de Avogadro, pelo que

$$C_v = 3R . \quad (1.262)$$

Este valor está próximo de 6cal/grau, valor fornecido pela lei empirico-experimental de Dulong, válida para (certos) corpos sólidos à temperatura ambiente. Sabe-se, contudo, que para temperaturas muito elevadas  $C_v$  é maior que 6 e que para temperaturas muito baixas vem inferior a 6 — e tende para zero com  $T$ . Ora, é evidente que o modelo acima deixa de ser válido para temperaturas muito elevadas, já que nessas condições a amplitude de vibração das partículas não é pequena. Como tal, já não é possível desprezar os termos de ordem superior a 2 na vizinhança da configuração de equilíbrio,  $q = 0$ :

$$\begin{aligned} V(\text{viz } 0) &= V(0) + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_{q=0} q_i + \sum_{i,k} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_k} \right)_{q=0} q_i q_k + \dots = \\ &= \sum_{i,k} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_k} \right)_{q_0} q_i q_k + \dots \simeq \sum_{i,k} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_k} \right)_{q_0} q_i q_k . \end{aligned} \quad (1.263)$$

### 1.25.5 Corda vibrante

A decomposição de um sistema nos seus modos normais apresenta um inconveniente quando estes são em número infinito. Sendo a sua energia (média) proporcional ao número dos modos presentes, segue-se que a aplicação da equipartição a esta situação conduz a uma energia infinita. É efectivamente o que se passa com a generalidade dos campos físicos, decompostos numa infinidade de vibrações harmónicas. O caso da corda vibrante é o mais simples e serve para exemplificar o que se passa com os demais.

$$u = u(x, t) , \quad x \in (0, L) , \quad u(x=0, t) = u(x=L, t) = 0 , \quad (1.264a)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} , \quad u(x, t) \equiv \sum_n q_n(t) \text{sen} \frac{n\pi x}{L} . \quad (1.264b)$$

$$\text{Equação (1.264b)} \implies (\dots) \implies \ddot{q}_n + \left( \frac{n\pi}{L} \right)^2 q_n = 0 . \quad (1.264c)$$

O campo pode indiferentemente ser descrito por  $u(x, t)$  ou pelos infinitos modos, portanto um número infinito de osciladores, e a cada um vem associada a energia média  $\frac{1}{2}kT$ . Ora sabe-se<sup>15</sup> que a energia da corda é dada pela soma das energias de cada oscilador:

$$E = \int_{x \in (0, L)} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 \right] dx = \downarrow = \sum_n \left[ \frac{1}{2} \dot{q}_n^2 + \left( \frac{n\pi}{L} \right)^2 q_n^2 \right] \equiv E(q, \dot{q}) . \quad (1.265)$$

<sup>15</sup>Métodos Matemáticos da Física I.



Temos para os momentos e para a expressão do hamiltoniano:

$$p_n \equiv \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_n} = \dot{q}_n \implies H(q, p) = \sum_n \left[ \frac{1}{2} p_n^2 + \left( \frac{n\pi}{L} \right)^2 q_n^2 \right]. \quad (1.266)$$

A energia da corda é igual à soma das energias de uma infinidade de osciladores de pulsações  $\omega \equiv \frac{n\pi}{L}$ . Sendo  $kT$  a energia média de cada oscilador (independente da sua pulsação!), conclui-se que a energia média do sistema (campo),  $\overline{E(\omega)}d\omega$ , compreendida entre as pulsações  $\omega$  e  $\omega + d\omega$ , é dada pelo produto de  $kT$  pelo número  $dn$  de osciladores com pulsação nesse intervalo:

$$\omega = \omega_n = \frac{n\pi}{L} \implies d\omega = \frac{\pi}{L} dn \implies dn_\omega = \frac{L}{\pi} d\omega.$$

Ou seja:

$$\overline{E(\omega)}d\omega = kT \cdot dn_\omega = \frac{kTL}{\pi} d\omega. \quad (1.267)$$

E como esta densidade espectral de energia é constante (independente de  $\omega$ ), a energia total vem naturalmente infinita!

$$\overline{E} = \int_0^\infty \overline{E(\omega)}d\omega = \text{cte} \int_0^\infty d\omega = \infty. \quad (1.268)$$

A este respeito, o exemplo seguinte é ainda mais revelador.

### 1.25.6 Modos normais de um campo electromagnético num recipiente paralelepédico com paredes isolantes

As equações de Maxwell no vazio têm a forma

$$-\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \text{rot } \vec{E} \quad \text{div } \vec{H} = 0 \quad (1.269)$$

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \text{rot } \vec{H} \quad \text{div } \vec{E} = 0, \quad (1.270)$$

sendo  $\vec{E}$  e  $\vec{H}$  os vectores eléctrico e magnético respectivamente e  $c$  a velocidade da luz no vazio. Nestas condições o conhecimento das seis grandezas  $\vec{E}$  e  $\vec{H}$  pode reduzir-se ao de apenas quatro,  $\vec{A}, V$ , por meio das fórmulas

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \text{grad } V, \quad \vec{H} = \text{rot } \vec{A}, \quad (1.271)$$

onde os potenciais electromagnéticos  $\vec{A}$  e  $V$  estão determinados por

$$\left( \Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \vec{A} = \left( \Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) V = 0, \quad \text{div } \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial V}{\partial t} = 0. \quad (1.272)$$

Sendo então dado um recipiente paralelepípedo, vamos ver que é possível determinar uma solução das equações de Maxwell com  $V = 0$ . O vector potencial virá então dado por

$$\left( \Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \vec{A} = 0 , \quad (1.273a)$$

$$\text{div } \vec{A} = 0 . \quad (1.273b)$$

e o campo electromagnético por

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} , \quad (1.273c)$$

$$\vec{H} = \text{rot } A . \quad (1.273d)$$

Supondo as paredes isolantes, o campo electromagnético tem de lhes ser ortogonal (o mesmo acontecendo com o potencial vector), já que qualquer componente tangencial não nula faria deslocar cargas eléctricas nessas paredes, que deixariam assim de ser isolantes. Tomamos então as coordenadas  $x, y, z$  orientadas segundo as arestas do paralelepípedo e fazendo

$$x \in (0, L_1) , \quad y \in (0, L_2) , \quad z \in (0, L_3) , \quad (1.274)$$

vêm as condições de ortogonalidade:

$$\text{Nas duas faces ortogonais a } Ox \implies A_x \neq 0, A_y = A_z = 0 , \text{ para } x = 0 \text{ e } x = L_1 , \quad (1.275a)$$

$$\text{Nas duas faces ortogonais a } Oy \implies A_y \neq 0, A_x = A_z = 0 , \text{ para } y = 0 \text{ e } y = L_2 , \quad (1.275b)$$

$$\text{Nas duas faces ortogonais a } Oz \implies A_z \neq 0, A_x = A_y = 0 , \text{ para } z = 0 \text{ e } z = L_3 . \quad (1.275c)$$

Considerando as condições de nulidade aos limites de  $A_x$  (nulo em  $y = 0$  e  $y = L_2$  e em  $z = 0$  e  $z = L_3$ ) esta componente pode escrever-se como série de Fourier de  $\text{sen} \frac{n_1 \pi y}{L_2} \cdot \text{sen} \frac{n_2 \pi z}{L_3}$ . Quanto à dependência em  $x$ , podemos considerar a função como sendo par e tomando valores em  $(-L_1, +L_1)$ , sendo naturalmente apenas o intervalo  $(0, L_1)$  o que nos interessa. Se fosse ímpar teríamos em  $x = 0$  uma descontinuidade ou o valor zero. Segue-se portanto para  $A_x$  a forma

$$\begin{aligned} A_x(x, y, z, t) &= \sum_{n_1, n_2, n_3} a_{n_1 n_2 n_3}^x(t) \cos \frac{n_1 \pi x}{L_1} \text{sen} \frac{n_1 \pi y}{L_2} \cdot \text{sen} \frac{n_2 \pi z}{L_3} \implies \\ &\implies A_x = 0 \text{ para } y = 0, y = L_2; z = 0, z = L_3 \quad (1.276a) \end{aligned}$$

e analogamente para as outras componentes:

$$\begin{aligned} A_x(x, y, z, t) &= \sum_{n_1, n_2, n_3} a_{n_1 n_2 n_3}^x(t) \cos \frac{n_1 \pi x}{L_1} \text{sen} \frac{n_1 \pi y}{L_2} \cdot \text{sen} \frac{n_2 \pi z}{L_3} \implies \\ &\implies A_x = 0 \text{ para } y = 0, y = L_2; z = 0, z = L_3 . \quad (1.276b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A_x(x, y, z, t) &= \sum_{n_1, n_2, n_3} a_{n_1 n_2 n_3}^x(t) \cos \frac{n_1 \pi x}{L_1} \sin \frac{n_1 \pi y}{L_2} \cdot \sin \frac{n_2 \pi z}{L_3} \implies \\
 &\implies A_x = 0 \text{ para } y = 0, y = L_2; z = 0, z = L_3. \quad (1.276c)
 \end{aligned}$$

Ficam assim satisfeitas as condições aos limites (1.275), faltando impôr ainda as condições (1.273a) e (1.273b). Esta última condição toma a forma (com a notação abreviada  $(n) = n_1 n_2 n_3$ )

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} = \\
 &= \sum_{(n) \equiv n_1, n_2, n_3} \left( a_{(n)}^x \frac{n_1 \pi}{L_1} + a_{(n)}^y \frac{n_2 \pi}{L_2} + a_{(n)}^z \frac{n_3 \pi}{L_3} \right) \cdot \sin \frac{n_1 \pi x}{L_1} \cdot \sin \frac{n_2 \pi y}{L_2} \cdot \sin \frac{n_3 \pi z}{L_3}, \quad (1.277)
 \end{aligned}$$

donde

$$0 = a_{(n)}^x \frac{n_1 \pi}{L_1} + a_{(n)}^y \frac{n_2 \pi}{L_2} + a_{(n)}^z \frac{n_3 \pi}{L_3} \equiv \left( a_{(n)}^x, a_{(n)}^y, a_{(n)}^z \right) \cdot \left( \frac{n_1}{L_1}, \frac{n_2}{L_2}, \frac{n_3}{L_3} \right) = 0, \quad (1.278)$$

ou seja, a ortogonalidade entre um vector de componentes  $\frac{n_1}{L_1}, \frac{n_2}{L_2}, \frac{n_3}{L_3}$  e o vector  $\vec{a}_{(n)} = \vec{a}_{n_1, n_2, n_3} \equiv (a_{(n)}^x, a_{(n)}^y, a_{(n)}^z)$ , cada um deles identificado por um conjunto de três números inteiros  $(n) = n_1, n_2, n_3$ . Segue-se que para cada  $(n)$  é sempre possível definir dois versores  $\tilde{e}_1^{(n)}, \tilde{e}_2^{(n)}$ , ortogonais entre si e a  $\left( \frac{n_1}{L_1}, \frac{n_2}{L_2}, \frac{n_3}{L_3} \right)$ , e tais que  $\vec{a}_{(n)}$  se escreve como sua combinação linear, com certos coeficientes  $q_1^{(n)}, q_2^{(n)}$  dependentes do tempo:

$$\vec{a}_{(n)} \equiv q_1^{(n)}(t) \tilde{e}_1^{(n)} + q_2^{(n)} \tilde{e}_2^{(n)} = \sum_{i=1,2} q_i^{(n)}(t) \tilde{e}_i^{(n)} \quad (i \equiv \text{índice de polarização}). \quad (1.279)$$

Exigindo agora que (1.273a) seja satisfeito, vem, para a componente  $A_x$ ,

$$\begin{aligned}
 0 &= \left( \Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) A_x = \\
 &= \sum_{(n) \equiv n_1, n_2, n_3} \left\{ -a_{(n)}^x \left[ \left( \frac{n_1 \pi}{L_1} \right)^2 + \left( \frac{n_2 \pi}{L_2} \right)^2 + \left( \frac{n_3 \pi}{L_3} \right)^2 \right] - \frac{1}{c^2} \ddot{a}_{(n)}^x \right\} \times \\
 &\quad \times \cos \frac{n_1 \pi x}{L_1} \cdot \sin \frac{n_2 \pi y}{L_2} \cdot \sin \frac{n_3 \pi z}{L_3}, \quad (1.280)
 \end{aligned}$$

isto é,

$$\ddot{a}_{(n)}^x + c^2 \pi^2 \left[ \left( \frac{n_1}{L_1} \right)^2 + \left( \frac{n_2}{L_2} \right)^2 + \left( \frac{n_3}{L_3} \right)^2 \right] a_{(n)}^x = 0, \quad (1.281)$$

e analogamente para as outras componentes. Donde vem que

$$\ddot{\vec{a}}_{(n)}(t) + c^2 \pi^2 \left[ \left( \frac{n_1}{L_1} \right)^2 + \left( \frac{n_2}{L_2} \right)^2 + \left( \frac{n_3}{L_3} \right)^2 \right] \vec{a}_{(n)}(t) = 0, \quad (1.282)$$

ou seja, atendendo a (1.279) e à ortogonalidade dos versores  $\tilde{e}_1^{(n)}, \tilde{e}_2^{(n)}$ ,

$$\ddot{q}_i^{(n)} + c^2 \pi^2 \left[ \left( \frac{n_1}{L_1} \right)^2 + \left( \frac{n_2}{L_2} \right)^2 + \left( \frac{n_3}{L_3} \right)^2 \right]. \quad (1.283)$$

Por meio das equações (1.273c), (1.273d) e (1.276) podemos determinar a expressão do campo electromagnético:

$$E_x = -\frac{1}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} = - \sum_{(n) \equiv n_1, n_2, n_3} \dot{a}_{(n)}^x \cdot \cos \frac{n_1 \pi x}{L_1} \cdot \text{sen} \frac{n_2 \pi y}{L_2} \cdot \text{sen} \frac{n_3 \pi z}{L_3} \quad (1.284a)$$

$$E_y = -\frac{1}{c} \frac{\partial A_y}{\partial t} = - \sum_{(n) \equiv n_1, n_2, n_3} \dot{a}_{(n)}^y \cdot \text{sen} \frac{n_1 \pi x}{L_1} \cdot \cos \frac{n_2 \pi y}{L_2} \cdot \text{sen} \frac{n_3 \pi z}{L_3} \quad (1.284b)$$

$$E_z = -\frac{1}{c} \frac{\partial A_z}{\partial t} = - \sum_{(n) \equiv n_1, n_2, n_3} \dot{a}_{(n)}^z \cdot \text{sen} \frac{n_1 \pi x}{L_1} \cdot \text{sen} \frac{n_2 \pi y}{L_2} \cdot \cos \frac{n_3 \pi z}{L_3} \quad (1.284c)$$

$$H_x = \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} = \sum_{(n) \equiv n_1, n_2, n_3} \left( \dot{a}_{(n)}^z \frac{n_2 \pi}{L_2} - \dot{a}_{(n)}^y \frac{n_3 \pi}{L_3} \right) \cdot \text{sen} \frac{n_1 \pi x}{L_1} \cdot \cos \frac{n_2 \pi y}{L_2} \cdot \cos \frac{n_3 \pi z}{L_3} \quad (1.285a)$$

$$H_y = \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} = \sum_{(n) \equiv n_1, n_2, n_3} \left( \dot{a}_{(n)}^x \frac{n_3 \pi}{L_3} - \dot{a}_{(n)}^z \frac{n_1 \pi}{L_1} \right) \cdot \cos \frac{n_1 \pi x}{L_1} \cdot \text{sen} \frac{n_2 \pi y}{L_2} \cdot \cos \frac{n_3 \pi z}{L_3} \quad (1.285b)$$

$$H_z = \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = \sum_{(n) \equiv n_1, n_2, n_3} \left( \dot{a}_{(n)}^y \frac{n_1 \pi}{L_1} - \dot{a}_{(n)}^x \frac{n_2 \pi}{L_2} \right) \cdot \cos \frac{n_1 \pi x}{L_1} \cdot \cos \frac{n_2 \pi y}{L_2} \cdot \text{sen} \frac{n_3 \pi z}{L_3}, \quad (1.285c)$$

e a partir destas a energia do campo em função das coordenadas  $q$  e as suas derivadas. Obtém-se então, no termo de um cálculo sem dificuldade,

$$\begin{aligned} \frac{1}{8\pi} \int_V \vec{E}^2 dx dy dz &= \dots = \frac{V}{64\pi c^2} \sum_{(n) \equiv n_1, n_2, n_3} \dot{\vec{a}}_{(n)}^2 = \\ &= \frac{V}{64\pi c^2} \sum_{(n)} \left( \left( \dot{q}_1^{(n)} \right)^2 + \left( \dot{q}_2^{(n)} \right)^2 \right) \equiv \frac{V}{64\pi c^2} \sum_{\substack{(m) \equiv (i, n) \equiv \\ \equiv (i, n_1, n_2, n_3)}} \left( \dot{q}^{(m)} \right)^2 \\ \frac{1}{8\pi} \int_V \vec{H}^2 dx dy dz &= \dots = \frac{V}{64\pi c^2} \sum_{(n) \equiv n_1, n_2, n_3} K_{(n)}^2 \vec{a}_{(n)}^2 = \\ &= \frac{V}{64\pi c^2} \sum_{(n)} K_{(n)}^2 \left( \left( q_1^{(n)} \right)^2 + \left( q_2^{(n)} \right)^2 \right) \equiv \frac{V}{64\pi c^2} \sum_{\substack{(m) \equiv (i, n) \equiv \\ \equiv (i, n_1, n_2, n_3)}} K_{(n)}^2 \left( \dot{q}^{(m)} \right)^2 \end{aligned} \quad (1.286)$$

e finalmente para a energia

$$\frac{1}{8\pi} \int_V (\vec{E}^2 + \vec{H}^2) dx dy dz = \frac{V}{32\pi c^2} \sum_{(m)} \left( \frac{1}{2} \dot{q}_{(m)}^2 + \frac{1}{2} K_{(m)}^2 q_{(m)}^2 \right) \equiv H(q, \dot{q}) . \quad (1.287)$$

Para darmos uma estrutura hamiltoniana à energia definimos, pelo processo habitual, os momentos generalizados conjugados com os  $q(m)$ ,

$$p_{(m)} \equiv -\frac{\partial H}{\partial \dot{q}_{(m)}} = \frac{V}{32\pi c^2} \dot{q}_{(m)} , \quad (1.288)$$

expressão que introduzida em (1.287) conduz à forma do hamiltoniano,

$$H(q, p) = \sum_{(m)} \left( \frac{16\pi c^2}{V} p_{(m)}^2 + \frac{V}{64\pi c^2} K_{(m)}^2 q_{(m)}^2 \right) , \quad (1.289)$$

do qual decorrem as respectivas equações

$$\begin{cases} \dot{q}_{(m)} = \frac{\partial H}{\partial p_{(m)}} = \frac{32\pi c^2}{V} p_{(m)} \\ \dot{p}_{(m)} = -\frac{\partial H}{\partial q_{(m)}} = \frac{V}{32\pi c^2} K_{(m)}^2 q_{(m)} \end{cases} , \quad (1.290)$$

obviamente equivalentes a (1.283).

A introdução das coordenadas  $q$  reduziu assim o campo electromagnético a uma infinidade de osciladores harmónicos  $q_{(m)}$  de pulsação (cf. equação (1.283))

$$K_{(n)} \equiv c\pi \sqrt{\left(\frac{n_1}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{L_3}\right)^2} . \quad (1.291)$$

A cada conjunto de três índices inteiros (identificando uma onda componente no desenvolvimento harmónico do vector potencial  $\vec{A}$ ) correspondem dois osciladores (associados às duas polarizações da onda)  $i = 1, 2$ , com a mesma frequência dada por  $\nu_i$ . Passamos então a calcular o número desses osciladores cuja frequência está compreendida entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$ .

Atendendo ao valor (1.291) da pulsação, a frequência vem igual a

$$\nu = \nu_{(n)} = \frac{K_{(n)}}{2\pi} = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{n_1}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{L_3}\right)^2} . \quad (1.292)$$

Consideremos então um triedro ortogonal orientado em cujos eixos marcamos os três índices  $n_1, n_2, n_3$ . Cada conjunto de três números inteiros identifica assim um ponto de uma malha cúbica ordenada e é claro que o número de osciladores que têm frequência inferior a  $\nu$  — ou seja, compreendida entre 0 e  $\nu$  — é igual a 1/4 do número de pontos da malha que estão no interior da superfície (1.292)<sup>16</sup>. Determinemos a medida do volume interior à dita

<sup>16</sup>Esta quarta parte é devida ao facto que, tendo em conta que os  $(n)$  têm de ser positivos, apenas devem ser considerados os pontos situados no primeiro quadrante. Daí a divisão por 8. Acresce que cada  $(n)$  tem associados dois osciladores. Daí a divisão por 4.

superfície e dividamos pelo volume elementar da malha (que é a unidade):

$$\left(\frac{n_1}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{L_3}\right)^2 = \left(\frac{2\nu}{c}\right)^2 \implies \left(\frac{n_1}{\frac{2\nu L_1}{c}}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{\frac{2\nu L_2}{c}}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{\frac{2\nu L_3}{c}}\right)^2 = 1. \quad (1.293)$$

Trata-se de um elipsóide com semi-eixos de comprimentos

$$a \equiv \frac{2\nu L_1}{c}, \quad b \equiv \frac{2\nu L_2}{c}, \quad c \equiv \frac{2\nu L_3}{c}, \quad (1.294)$$

donde o seu volume

$$\frac{4}{3}\pi abc = \frac{4}{3}\pi V \left(\frac{2\nu}{c}\right)^3, \quad (1.295)$$

sendo  $V$  o volume do recinto paralelepipedico no interior do qual se encontra o campo electromagnético. O número de osciladores com frequência entre 0 e  $\nu$  é portanto

$$N_\nu = \frac{1}{4} \cdot \frac{4}{3}\pi V \left(\frac{2\nu}{c}\right)^3 = \frac{8\pi V}{3c^3} \nu^3, \quad (1.296)$$

e daqui se conclui a expressão para o número de osciladores com frequência entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$ :

$$dN_\nu = \frac{dN_\nu}{d\nu} d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu. \quad (1.297)$$

### 1.25.7 O espectro de frequências da radiação electromagnética em equilíbrio

Se as paredes do recipiente considerado no exemplo anterior são perfeitamente isolantes, então dada uma certa distribuição espectral no campo electromagnético, esta manter-se-á inalterável: como as equações de Maxwell no vazio (1.269)–(1.270) são lineares, as diferentes componentes do campo não interagem. Deste modo, para que se possa atingir um equilíbrio, teremos de supor um mecanismo responsável pelo seu estabelecimento, por exemplo, admitir a existência no interior do recipiente de uma certa quantidade tão pequena quanto se quiser de matéria susceptível de absorver e emitir radiação electromagnética de todas as frequências (o chamado corpo negro), sendo o balanço das trocas naturalmente regulado pela conservação de energia. Como essa quantidade de matéria é infinitesimal, não afectará o valor total da energia do campo e, por outro lado, permite assegurar a tendência assintótica para um certo estado<sup>17</sup>.

Deve também referir-se que o raciocínio acima exposto para um recipiente paralelepipedico pode generalizar-se para uma forma qualquer. Em particular a expressão de

$$dN_\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (1.298)$$

vem a mesma.<sup>18</sup>

<sup>17</sup>É o equivalente do termo de interacção/perturbação muito pequeno ausente-presente na expressão dos hamiltonianos dos sistemas mecânicos.

<sup>18</sup>Ver demonstração no livro de Courant&Hilbert, vol. I, pgs. 436 e seguintes — teorema devido a H. Weyl.

Nestas condições, utilizando a decomposição do campo electromagnético em osciladores e aplicando a equipartição (cada oscilador unidimensional tem energia média  $kT$ ), temos para o valor da energia média do campo electromagnético associado às suas componentes de frequência compreendida entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$

$$\bar{E}_\nu d\nu = kT \cdot dN_\nu = kT \cdot \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (1.299)$$

donde, para o valor médio da energia por unidade de volume associada à frequência  $\nu$  a menos de  $d\nu$ ,

$$\bar{E}_\nu d\nu = \frac{8\pi}{c^3} kT \nu^2 d\nu \quad (1.300)$$

(lei de radiação de Rayleigh). De novo, por integração em todas as frequências, encontramos uma energia total do campo infinita. Esta lei, contudo, traduz(ia)<sup>19</sup> um bom acordo com a experiência na região das baixas frequências.

## 1.26 Dois lemas de Gibbs

Partimos da forma da distribuição canónica à temperatura  $T$ ,

$$\Pr(dq(q, p), dp(q, p)) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{H(q, p, a)}{kT}\right) dqdp = \frac{\exp\left(-\frac{H(q, p, a)}{kT}\right)}{\int_{\Gamma} \exp\left(-\frac{H(q, p, a)}{kT}\right) dqdp} dqdp \quad (1.301)$$

onde  $H(q, p, a)$  é o hamiltoniano do sistema e  $a$  é um parâmetro caracterizando esse sistema. O valor médio de uma grandeza física  $G(q, p, a)$  vem portanto dado por

$$\bar{G} \equiv \frac{\int_{\Gamma} G(q, p, a) \exp\left(-\frac{H(q, p, a)}{kT}\right) dqdp}{\int_{\Gamma} \exp\left(-\frac{H(q, p, a)}{kT}\right) dqdp} = \bar{G}(T, a) . \quad (1.302)$$

Calculemos então

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{G}}{\partial T} &= \frac{\int G e^{-\frac{H}{kT}} \frac{H}{kT^2} dqdp \cdot \int e^{-\frac{H}{kT}} dqdp - \int G e^{-\frac{H}{kT}} dqdp \cdot \int e^{-\frac{H}{kT}} \frac{H}{kT^2} dqdp}{\left(\int e^{-\frac{H}{kT}} dqdp\right)^2} = \\ &= \frac{1}{kT^2} \frac{\int G H e^{-\frac{H}{kT}} dqdp}{\int e^{-\frac{H}{kT}} dqdp} - \frac{1}{kT^2} \frac{\int G e^{-\frac{H}{kT}} dqdp}{\int e^{-\frac{H}{kT}} dqdp} \cdot \frac{\int H e^{-\frac{H}{kT}} dqdp}{\int e^{-\frac{H}{kT}} dqdp} \end{aligned} \quad (1.303)$$

donde

**Lema 1.6 (Gibbs).**

$$\frac{\partial \bar{G}}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} (\overline{G \cdot H} - \bar{G} \cdot \bar{H}) , \quad (1.304)$$

<sup>19</sup>Catástrofe de ultravioleta, etc.

a que se pode dar a forma equivalente

$$\frac{\partial \overline{G}}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \overline{(G - \overline{G}) \cdot (H - \overline{H})}, \quad (1.305)$$

atentando a que

$$\begin{aligned} \overline{(G - \overline{G}) \cdot (H - \overline{H})} &= \overline{G \cdot H - G \cdot \overline{H} - \overline{G} \cdot H + \overline{G} \cdot \overline{H}} = \\ &= \overline{G \cdot H} - \overline{G} \cdot \overline{H} - \overline{G} \cdot \overline{H} + \overline{G} \cdot \overline{H} = \overline{G \cdot H} - \overline{H} \cdot \overline{H}. \end{aligned} \quad (1.306)$$

Calculemos seguidamente

$$\begin{aligned} \frac{\partial \overline{G}}{\partial a} &= \frac{\int \left( \frac{\partial G}{\partial a} e^{-\frac{H}{kT}} + G e^{-\frac{H}{kT}} \left( -\frac{1}{kT} \right) \frac{\partial H}{\partial a} \right) dqdp \cdot \int e^{-\frac{H}{kT}} dqdp}{\left( \int e^{-\frac{H}{kT}} dqdp \right)^2} - \\ &\quad - \frac{\int G e^{-\frac{H}{kT}} dqdp \cdot \int e^{-\frac{H}{kT}} \left( -\frac{1}{kT^2} \right) \frac{\partial H}{\partial a} dqdp}{\left( \int e^{-\frac{H}{kT}} dqdp \right)^2} = \\ &= \frac{\partial \overline{G}}{\partial a} - \frac{1}{kT} \overline{G \cdot \frac{\partial H}{\partial a}} + \frac{1}{kT} \overline{G} \cdot \frac{\partial \overline{H}}{\partial a} \end{aligned} \quad (1.307)$$

a que podemos dar a forma seguinte:

$$\frac{\partial \overline{G}}{\partial a} = -\frac{1}{kT} \overline{(G - \overline{G}) \cdot \left( \frac{\partial H}{\partial a} - \frac{\partial \overline{H}}{\partial a} \right)} + \frac{\partial \overline{G}}{\partial a}, \quad (1.308)$$

pois que se tem

$$\begin{aligned} \overline{(G - \overline{G}) \cdot \left( \frac{\partial H}{\partial a} - \frac{\partial \overline{H}}{\partial a} \right)} &= \overline{G \cdot \frac{\partial H}{\partial a} - G \cdot \frac{\partial \overline{H}}{\partial a} - \overline{G} \cdot \frac{\partial H}{\partial a} + \overline{G} \cdot \frac{\partial \overline{H}}{\partial a}} = \\ &= \overline{G \cdot \frac{\partial H}{\partial a}} - \overline{G} \cdot \frac{\partial \overline{H}}{\partial a} - \overline{G} \cdot \frac{\partial \overline{H}}{\partial a} + \overline{G} \cdot \frac{\partial \overline{H}}{\partial a}. \end{aligned} \quad (1.309)$$

Em conclusão:

**Lema 1.7 (Gibbs).**

$$\frac{\partial \overline{G}}{\partial a} - \frac{\partial \overline{G}}{\partial a} = -\frac{1}{kT} \cdot \overline{(G - \overline{G}) \cdot \left( \frac{\partial H}{\partial a} - \frac{\partial \overline{H}}{\partial a} \right)}. \quad (1.310)$$

## 1.27 Os sistemas macroscópicos e as flutuações de energia. Complementaridade

Como foi acima acentuado, as distribuições canónica e microcanónica correspondem a duas situações físicas bem distintas, conduzindo portanto a resultados diferentes. Isto não obsta, porém, a que para certo tipo de sistemas (resumidamente: os sistemas “muito grandes”, macroscópicos, com um grande número  $N$  de graus de liberdade) os resultados de ambas



as distribuições seja praticamente iguais, e mesmo rigorosamente coincidentes em  $N = \infty$ . É esta afirmação que tentaremos justificar nas secções que se seguem.

Comecemos por recordar que um sistema microcanónico é um sistema isolado, admitindo a energia  $E = H(q, p)$  como integral primário e com o seu ponto representativo evoluindo sobre a hipersuperfície de energia constante  $\Sigma_E$ . Por meio da hipótese ergódica deduzimos para este sistema a expressão da densidade de probabilidade para que o seu ponto representativo se encontre num elemento  $d\Sigma \subset \Sigma_E$ :

$$\Pr(\text{PR} \in d\Sigma \subset \sigma_E) = \frac{1}{\Omega(E)} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} . \quad (1.311)$$

Para um tal sistema foi seguidamente introduzida a entropia e a temperatura: aquela, por meio da fórmula (1.97); e esta, através da relação (1.98) bem conhecida da termodinâmica fenomenológica<sup>20</sup>. Pode porém dizer-se que esta introdução de  $T$  para um sistema microcanónico é puramente formal, já que a determinação ou confirmação do valor da sua temperatura o obrigaria a entrar em contacto com um termómetro, deixando por isso de estar isolado.

Ora é de certo modo inverso o que acontece num sistema canónico. Aqui, a temperatura é não só bem definida (no formalismo microcanónico também o era) como perfeitamente “operacional”: é a temperatura do termostato em contacto com o sistema, e a existência de um termómetro em contacto com esse “grande” sistema que é o termostato em nada o afectará. Em contrapartida, o sistema não tem um valor bem determinado para a sua energia, a qual pode agora ser qualquer, aferida de uma certa probabilidade cuja expressão foi acima deduzida:

$$\Pr(dq(q, p), dp(q, p)) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{H(q, p)}{kT}\right) dqdp , \quad (1.312a)$$

com

$$Z \equiv \int_{\Gamma} \exp\left(-\frac{H(q, p)}{kT}\right) dqdp , \quad (1.312b)$$

donde

$$\Pr(E, dE) = \frac{\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \Omega(E) dE}{\int_{E_0}^{E=\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \Omega(E) dE} . \quad (1.313)$$

O sistema, naturalmente, possuirá um certo valor médio para a sua energia,

$$\bar{E} = \frac{\int_{E=0}^{E=\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \Omega(E) dE}{\int_{E_0}^{E=\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \Omega(E) dE} = \bar{E}(T) , \quad (1.314)$$

mas os desvios que pode apresentar relativamente a esse valor médio não são nulos.

<sup>20</sup> Acresce que para sistemas macroscópicos se pode tomar indiferentemente na expressão da entropia

$$\log V(E) \quad \text{ou} \quad \log \Omega(E) = \log \frac{dV}{dE} .$$

*Nota.* Em probabilidades, essas “flutuações” são medidas pelo chamado desvio médio quadrático,

$$\Delta E \equiv \left( \overline{(E - \bar{E})^2} \right)^{1/2},$$

ou pelo desvio médio quadrático relativo,  $\frac{\Delta E}{\bar{E}}$ .

É essencialmente nisto que consiste a “complementaridade” entre  $E$  e  $T$  nas distribuições canónica e microcanónica, ou seja, na existência de flutuações numa dessas variáveis quando a outra tem um valor rigorosamente determinado, sendo impossível reduzir arbitrariamente e simultaneamente as flutuações de ambas. Ora é absolutamente necessário esclarecer este facto tendo em conta os resultados da termodinâmica fenomenológica, segundo os quais a energia de um sistema macroscópico (um gás, por exemplo) é função bem determinada (portanto, sem “flutuações”) da temperatura. Como vamos ver, esta contradição é apenas aparente.

Partindo da expressão acima para  $\bar{E}(T)$  e utilizando o primeiro lema de Gibbs, 1.6, acima demonstrado, vem

$$\frac{d\bar{E}}{dT} \equiv \frac{1}{kT^2} \left( \overline{H^2} - \bar{H}^2 \right) = \frac{(\Delta E)^2}{kT^2}. \quad (1.315)$$

Ora  $\frac{d\bar{E}}{dT}$  pode identificar-se com o valor específico do sistema macroscópico (mais exactamente, se as variáveis termodinâmicas de estado forem a temperatura e o volume,  $\frac{d\bar{E}}{dT}$  será o calor específico a volume constante), donde

$$C_v \equiv \frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{(\Delta E)^2}{kT^2}, \quad (1.316)$$

e para o desvio médio quadrático relativo da energia

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} = \frac{T\sqrt{kC_v}}{\bar{E}}. \quad (1.317)$$

Ora em praticamente todas as situações de interesse a energia do sistema é aditiva (igual à soma da energia das suas partes — nomeadamente das partículas componentes), pelo que  $\bar{E}$  e  $C_v$  são da ordem do número  $N \gg 1$  de graus de liberdade. Em consequência,

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} \simeq \text{cte} \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0, \quad (1.318)$$

isto é, as flutuações relativas tendem a anular-se quando  $N \gg 1$ . Para tais sistemas as flutuações podem desprezar-se, a energia aparece como possuindo um valor bem determinado, e a distribuição *canónica* confunde-se praticamente com a *microcanónica*.

Esta afirmação pode parecer paradoxal, se atentarmos na forma da distribuição canónica para a energia, a qual tem valores significativos para todo o  $E$ . Contudo, para  $N \gg 1$  ela pode apresentar valores praticamente nulos fora de (e muito acusados em)  $E = \bar{E}$  (ou seja, tender para  $\delta(E - \bar{E})$ ), devido às propriedades das duas funções presentes na expressão da distribuição canónica:  $\exp(-E/kT)$  diminui muito rapidamente quando  $E$  (ou seja,  $N$ ) aumenta, e  $\Omega(E)$  aumenta muito depressa com  $N$  (cf. secções 1.14, 1.15, etc.). Da conjugação (multiplicação) das duas resulta uma função com valores praticamente residuais fora de  $E = \bar{E}$ , onde possui um máximo muito acusado — figura 1.9.

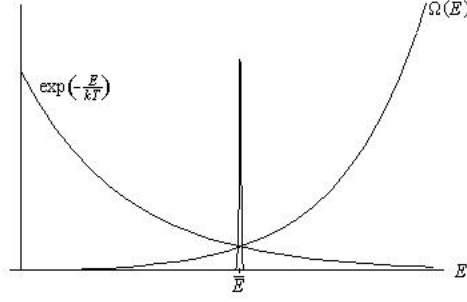


Figura 1.9: Para  $N \gg 1$  a distribuição de energias apresenta um máximo muito acusado em torno do valor médio  $\bar{E}$  da energia.

## 1.28 “Redução” de um sistema (macroscópico) canônico a microcanônico

Sendo dada a distribuição canônica na energia,

$$\Pr(E, dE) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \Omega(E) dE \equiv P(E) dE, \quad (1.319)$$

consideremos o valor  $E = E_0$  que maximiza a probabilidade — e por conseguinte, o seu logaritmo:

$$E = E_0 : \quad \left. \frac{d}{dE} \log P(E) \right|_{E=E_0} = 0, \quad \left. \frac{d^2}{dE^2} \log P(E) \right|_{E=E_0} \equiv -h < 0, \quad (1.320)$$

em que  $h$  é uma constante positiva. Desenvolvendo  $\log P(E)$  em série de Taylor na vizinhança de  $E = E_0$ , vem

$$\begin{aligned} \log P(E) &= \log P(E = E_0) + (E - E_0) \cdot \left. \frac{d}{dE} \log P(E) \right|_{E=E_0} + \\ &+ \frac{1}{2!} (E - E_0)^2 \cdot \left. \frac{d^2}{dE^2} \log P(E) \right|_{E=E_0} + \dots = \\ &= \log P(E_0) - \frac{1}{2!} (E - E_0)^2 h + \dots = \log \left( P(E_0) \cdot e^{-\frac{1}{2!} (E - E_0)^2 h + \dots} \right), \end{aligned} \quad (1.321)$$

e igualando os logaritmos

$$P(E) = P(E_0) \cdot e^{-\frac{1}{2!} (E - E_0)^2 h + \dots}. \quad (1.322)$$

Se admitirmos que a probabilidade possui um máximo muito acusado em  $E = E_0$ , então  $h$  é muito grande e tem-se

$$P(E) \simeq P(E_0) \cdot e^{-\frac{1}{2!} (E - E_0)^2 h}. \quad (1.323)$$

Introduzindo então a definição acima de  $P(E)$ , obtém-se

$$Z^{-1} e^{-\frac{E}{kT}} \Omega(E) = Z^{-1} e^{-\frac{E_0}{kT}} \Omega(E_0) \cdot e^{-\frac{1}{2!} (E - E_0)^2 h} \implies e^{-\frac{E}{kT}} \Omega(E) = e^{-\frac{E_0}{kT} - \frac{1}{2!} (E - E_0)^2 h} \Omega(E_0). \quad (1.324)$$

Substituindo esta expressão na condição de normalização da probabilidade, temos

$$\begin{aligned} 1 &= Z^{-1} \int_{E=0}^{E=\infty} e^{-\frac{E}{kT}} \Omega(E) dE = Z^{-1} \int_{E=0}^{E=\infty} e^{-\frac{E}{kT} - \frac{1}{2!}(E-E_0)^2 h} \Omega(E) dE = \\ &= Z^{-1} e^{-\frac{E_0}{kT}} \Omega(E_0) \int_{E=0}^{E=\infty} e^{-\frac{h}{2}(E-E_0)^2} dE . \end{aligned} \quad (1.325)$$

Atendendo ao máximo muito acusado do integrando em  $E = E_0$ , podemos estender a região de integração em  $E$  a toda a recta real, donde:

$$1 = Z^{-1} e^{-\frac{E_0}{kT}} \Omega(E_0) \sqrt{\frac{2\pi}{h}} . \quad (1.326)$$

Desta expressão de  $Z$  obtemos:

$$\begin{aligned} Z = e^{-\frac{E_0}{kT}} \Omega(E_0) \sqrt{\frac{2\pi}{h}} &\implies \log Z = -\frac{E_0}{kT} + \log \Omega(E_0) + \log \sqrt{\frac{2\pi}{h}} \implies \\ &\implies -kT \log Z = E_0 - kT \log \Omega(E_0) - kT \log \sqrt{\frac{2\pi}{h}} . \end{aligned} \quad (1.327)$$

Mostramos adiante por meio de um exemplo que

$$\log \sqrt{\frac{2\pi}{h}} \ll \log \Omega(E_0) ,$$

pelo que vem

$$-kT \log Z \simeq E_0 - kT \log \Omega(E_0) . \quad (1.328)$$

Ora vimos acima (secção 1.21) que a energia livre  $E - TS$  (no nosso caso,  $E_0 - TS$ ) vem dada, em virtude da distribuição canónica, pela expressão  $-kT \log Z$ :

$$-kT \log Z = E_0 - TS . \quad (1.329)$$

Donde, por comparação das duas equações,

$$S = k \log \Omega(E_0) = k \log \left. \frac{dV(E)}{dE} \right|_{E=E_0} . \quad (1.330)$$

Fica assim provado, pela “redução” (sob as hipóteses acima referidas) de um sistema canónico a microcanónico, a validade da fórmula anterior, onde a medida do hipervolume se refere ao interior da hipersuperfície  $H = E_0$ , sendo  $E_0$  o valor onde  $P(E)$  possui um máximo muito acentuado.

*Demonstração.* Mostremos agora que se tem efectivamente

$$\log \sqrt{\frac{2\pi}{h}} \ll \log \Omega(E_0) ,$$

tomando o exemplo de um gás perfeito constituído por  $N$  partículas num recipiente de volume  $v$ . Já vimos acima a forma da sua função de estrutura,

$$V(E) = \text{cte}E^{3N/2} \implies \Omega(E) = \frac{dV}{dE} = \text{cte}E^{3N/2} \quad (1.331)$$

(cte designa uma expressão que não depende de  $E$ ). Retomando a expressão (1.319) de  $\log P(E)$ , vem

$$\begin{aligned} \log P(E) &= \log \left( Z^{-1} e^{-\frac{E}{kT}} \Omega(E) \right) = \log \left( Z^{-1} e^{-\frac{E}{kT}} \text{cte} E^{3N/2} \right) = \\ &= \log(Z \cdot \text{cte}) - \frac{E}{kT} + \left( \frac{3N}{2} - 1 \right) \log E \end{aligned} \quad (1.332)$$

donde

$$0 = \frac{d}{dE} \log P(E) \Big|_{E=E_0} = -\frac{1}{kT} + \left( \frac{3N}{2} - 1 \right) \frac{1}{E_0} \implies E_0 = kT \left( \frac{3N}{2} - 1 \right) \quad (1.333)$$

$$0 > -h \equiv \frac{d^2}{dE^2} \log P(E) \Big|_{E=E_0} = - \left( \frac{3N}{2} - 1 \right) \frac{1}{E_0^2}. \quad (1.334)$$

$E_0$  vem portanto dado por ( $N \gg 1$ )

$$E_0 = kT \left( \frac{3N}{2} - 1 \right) \equiv \frac{3}{2} N \cdot kT, \quad (1.335)$$

o que confirma o resultado da equipartição. Quanto ao valor de  $h$ , dado pela segunda condição de máximo, tem-se

$$\begin{aligned} h &= \left( \frac{3N}{2} - 1 \right) \frac{1}{E_0^2} \simeq \frac{3N}{2E_0^2} \implies \log \sqrt{\frac{2\pi}{h}} = \log \sqrt{\frac{4\pi E_0^2}{3N}} = \\ &= -\frac{1}{2} \log N + \log \sqrt{\frac{4\pi}{3}} + \log E_0 \approx \log N. \end{aligned} \quad (1.336)$$

Daqui se segue a desigualdade pretendida, pois que ( $N \gg 1$ )

$$\log \Omega(E_0) = \log \left( \text{cte} E_0^{\frac{3}{2}N-1} \right) = \left( \frac{3}{2}N - 1 \right) \log E_0 + \log \text{cte} \approx N \gg \log N. \quad (1.337)$$

□

## 1.29 Equipartição (em distribuição microcanónica)

Mostrámos a partir de alguns exemplos que para sistemas macroscópicos e sob hipóteses muito gerais, as distribuições canónica e microcanónica coincidem. A confirmar este facto, vamos nesta secção deduzir o teorema da equipartição (acima demonstrado para distribuições canónicas) a partir da distribuição microcanónica.

*Demonstração.* Calculemos então o valor médio de  $q_s \frac{\partial H}{\partial q_s}$  (para  $p_s \frac{\partial H}{\partial p_s}$  o procedimento é idêntico — exercício a cargo do Leitor).

$$\overline{q_s \frac{\partial H}{\partial q_s}} = \frac{1}{\Omega(E)} \int_{\Sigma_E} q_s \frac{\partial H}{\partial q_s} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} = \frac{1}{\Omega(E)} \frac{d}{dE} \left( \int_{V_E} q_s \frac{\partial H}{\partial q_s} dV \right) \quad (1.338)$$

(utilizámos aqui a fórmula (1.21), já demonstrada). Ora  $E$  é valor *constante* de  $H$  sobre a hipersuperfície  $\Sigma_E$  e  $H = H(q, p)$ . Pode então dar-se ao integral a forma equivalente (primitivando por partes)

$$\begin{aligned} \int_{V_E} q_s \frac{\partial H}{\partial q_s} dV &= \int_{V_E} q_s \frac{\partial}{\partial q_s} (H(q, p) - E) dV = \\ &= \int_{V_E} (H - E)|_{\Sigma_E} q_s dV' - \int_{V_E} (H - E) dV = \int_{V_E} (E - H) dV. \end{aligned} \quad (1.339)$$

O primeiro integral do terceiro membro vem nulo porque a fronteira da região de integração é  $\Sigma_E$ , e (só) aí se tem  $H(q, p) = E$ . Introduzindo este resultado na equação (1.21) vem (para  $E$  constante):

$$\begin{aligned} \overline{q_s \frac{\partial H}{\partial q_s}} &= \frac{1}{\Omega(E)} \frac{d}{dE} \left( \int_{\Sigma_E} (E - H(q, p)) dV \right) = \frac{1}{\Omega(E)} \frac{d}{dE} \left( E \cdot V(E) - \int_{V_E} H(q, p) dV \right) = \\ &= \frac{1}{\Omega(E)} \frac{d}{dE} \left( E \cdot V(E) - \int_0^E x \Omega(x) dx \right) = \frac{1}{\Omega(E)} (V(E) + E \cdot \Omega(E) - E \cdot \Omega(E)) = \\ &= \frac{V(E)}{\Omega(E)} = \frac{V(E)}{V'(E)} = \left( \frac{V'(E)}{V(E)} \right)^{-1} = \left( \frac{1}{k} \frac{d}{dE} k \log V(E) \right)^{-1} = \\ &= k \left( \frac{dS}{dE} \right)^{-1} = k \left( \frac{1}{T} \right)^{-1} = kT. \end{aligned} \quad (1.340)$$

□

### 1.30 Considerações sobre a definição de temperatura

A noção de temperatura foi aqui introduzida pela primeira vez para um sistema microcanónico, portanto isolado, com energia constante dada pelo hamiltoniano  $H(q, p) = E$ , ao qual está associada a medida  $V(E)$  do hipervolume  $V_E$  do espaço das fases. A entropia define-se então a partir de  $V(E)$  e a temperatura a partir da entropia:

$$S = k \log V(E), \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad (1.341a)$$

para sistemas microcanónicos. Não se tratou de uma dedução (a termodinâmica não se “deduz” da mecânica) mas tão somente um postulado que certas analogias fortes permitem

aceitar como verdadeiro e que a experiência terá, em último recurso, de validar ou desmentir<sup>21</sup>.

Deixando de lado a questão de saber se para um sistema isolado tem sentido falar da sua temperatura (já que para a verificarmos, temos de estabelecer contacto com um termómetro, pondo fim ao isolamento), vejamos antes se esta definição da temperatura no formalismo microcanónico é coerente coma definição no formalismo canónico (onde já se não põem as mesmas questões sobre isolamento). No formalismo canónico, para definirmos a temperatura de um certo sistema  $S'$ , consideramo-lo em contacto com outro sistema  $S''$ , o termostato, relativamente ao qual  $S'$  é muito “pequeno”<sup>22</sup>, e supômos isolado o conjunto formado pela união dos dois sistemas,  $S' + S''$ . A temperatura de  $S'$  era então definida como sendo a do termostato  $S''$ , sendo esta dada, para sistemas canónicos, por

$$\frac{1}{kT} = \frac{d}{dE} \log \Omega''(E) . \quad (1.342)$$

Ora, por meio de um raciocínio pouco rigoroso mas sugestivo, podemos verificar que esta definição (1.342) é de certo modo uma consequência de (1.341). Tendo  $S'$  uma energia  $E'$  muitíssimo menor que a energia  $E''$  de  $S''$ , tomemos  $S''$  como isolado<sup>23</sup> e de entropia  $S = k \log V''(E'') \simeq k \log \Omega''(E'')$  (cf. secção 1.14). A sua temperatura viria então dada como para um sistema microcanónico, ou seja,

$$\frac{1}{kT} = \frac{d}{dE''} \log \Omega''(E'') .$$

Ora como

$$E = E' + E'' , \quad E' \ll E'' \implies E'' \simeq E , \quad (1.343)$$

vem

$$\frac{1}{kT} = \left. \frac{d}{dE''} \log \Omega''(E'') \right|_{E=E_0} , \quad (1.344)$$

que é a expressão (1.342).

Podemos ainda apresentar-se outra justificação para confirmar o postulado (1.342), baseada no seguinte raciocínio: sejam dois sistemas macroscópicos,  $S'$  e  $S''$ , de hamiltonianos  $H'$  e  $H''$ , e energias  $E'$  e  $E''$  respectivamente, supostos em contacto, estando o sistema “total”  $S' + S''$  isolado. Nestas condições continua naturalmente válida a fórmula (1.144) da secção 1.19, aqui reproduzida,

$$\Pr(H' = E', dE') = \frac{\Omega''(E - E')\Omega'(E')}{\Omega(E)} dE' , \quad (1.345)$$

que nos dá a probabilidade para que um sistema  $S'$  tenha a sua energia igual a  $E'$  a menos de  $dE'$ . Ora em termodinâmica fenomenológica o equilíbrio entre dois corpos macroscópicos é traduzido pela igualdade das suas temperaturas. No contexto estatístico, porém, é natural admitir que o equilíbrio seja traduzido por um estado de máxima probabilidade. Vamos então ver que o postulado (1.342) permite *identifica* estas duas afirmações.

<sup>21</sup>Recordar que essas analogias permitiam apenas escrever  $S = \text{cte} \cdot \log V(E)$  e que só pela comparação com os resultados experimentais foi possível fixar a constante como sendo igual a  $k$ , a constante de Boltzmann.

<sup>22</sup>Recordar que na dedução da distribuição canónica era fundamental supôr  $H' \ll H''$ .

<sup>23</sup>O que, *em rigor*, sabemos não ser verdade!

*Demonstração.* Procuremos o valor da energia  $E'$  do sistema  $S'$  a que corresponde a maior probabilidade, e que é portanto dado por ( $\Omega(E)$  é constante)

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial E'} \frac{\Omega''(E - E')\Omega'(E')}{\Omega(E)} = \\ &= \frac{\partial\Omega''(E - E')}{\partial(E - E')} \cdot \frac{\partial(E - E')}{\partial E'} \cdot \Omega'(E') + \Omega''(E - E' = E'') \cdot \frac{\partial\Omega'(E')}{\partial E'} = \quad (1.346) \\ &= - \frac{\partial\Omega''(E'')}{\partial E''} \cdot \Omega'(E') + \Omega''(E'') \cdot \frac{\partial\Omega'(E')}{\partial E'} = 0, \end{aligned}$$

donde, dividindo por  $\Omega'(E')\Omega''(E'')$ ,

$$\frac{\frac{\partial\Omega'(E')}{\partial E'}}{\Omega'(E')} = \frac{\frac{\partial\Omega''(E'')}{\partial E''}}{\Omega''(E'')} \implies \frac{\partial}{\partial E'}(k \log \Omega'(E')) = \frac{\partial}{\partial E''}(k \log \Omega''(E'')). \quad (1.347)$$

Como ambos os sistemas  $S'$  e  $S''$  são macroscópicos, para cada um deles é válido o que dissemos acima para o termostato, pelo que somos levados à definição de uma temperatura para cada um deles. Admitindo então o postulado (1.342), a última equação mais não traduz que a igualdade dessas duas temperaturas.  $\square$

### 1.31 Indiscernibilidade

Consideremos um sistema composto por  $N$  partículas idênticas numa dada região limitada do espaço tridimensional. A um dado estado macroscópico deste sistema corresponde uma certa região do espaço das fases que é a união das diferentes posições do ponto representativo do sistema que dão origem ao mesmo estado macroscópico e cuja medida (já acima calculada para certos casos particulares) tem naturalmente a potência do contínuo.

Suponhamos que dividíamos essa medida por  $N!$ . Como se sabe da Análise Combinatória,  $N!$  designa o número de permutações possíveis de  $N$  elementos. Ao dividirmos por  $N!$  estamos portanto a considerar não já como distintos mas como idênticos dois estados que difiram por permutação das suas partículas. A tradução física desta operação matemática ‘ad hoc’ é que qualquer permutação das partículas deixa invariante o estado do sistema. Ora até agora sempre considerámos como diferentes esses estados, já que a eles correspondem posições diferentes do ponto representativo no espaço das fases. A divisão por  $N!$  do número de estados microscópicos (e portanto da medida da extensão em fase e da densidade de probabilidade das distribuições microcanónica e canónica) significa que estamos a introduzir uma nova hipótese, a *indiscernibilidade das partículas*, segundo a qual qualquer sua permutação no espaço físico tridimensional traduz o mesmo estado macroscópico para o sistema.

Resumindo:

“Ao dividirmos por  $N!$  a distribuição canónica estamos a levar em conta que o espaço das variáveis  $q, p$  deve ser diminuído  $N!$  vezes pois que contém  $N!$  partes que representam de maneira equivalente o mesmo estado.”

T. Kahan [12]



Recorde-se que esta hipótese é de prática corrente e obrigatória em Mecânica Quântica, para onde remetemos a discussão específica. Não obstante, já em certas situações da Mecânica Clássica a indiscernibilidade se impõe como indispensável para evitar contradições ou paradoxos como o que adiante referiremos (secção 1.32).

Acentue-se que enquanto nos limitarmos a considerações envolvendo apenas um só sistema (com  $N$  partículas) a divisão por  $N!$  não introduz qualquer modificação relativamente aos resultados obtidos sem esse factor. O mesmo porém já não acontece quando consideramos vários sistemas deste tipo ou, o que de certo modo é o mesmo, um sistema deste tipo mas com um número variável de partículas (ver adiante a distribuição gran-canónica, secção 1.33).

Com efeito, sendo a probabilidade normalizada, a sua divisão por uma constante implica apenas uma consequente alteração na constante de normalização. Ora essa constante é a soma de estados  $Z$  (ou equivalentemente, a energia livre  $\Psi$ , pois que  $Z = e^{\frac{\Psi}{kT}}$ ) e como todas as grandezas estatísticas se deduzem dela, seria de esperar alguma modificação em consequência da nova expressão de  $Z$ . Comparemos então o formalismo probabilístico “habitual”,

$$\begin{aligned} \text{Pr} = e^{\frac{\Psi-H}{kT}} dqdp \implies 1 = \int \text{Pr} \implies e^{\frac{\Psi}{kT}} \equiv Z = \int e^{-\frac{H}{kT}} dqdp \implies \\ \implies \Psi = -kT \log Z = \text{energia livre} \implies S = -\frac{\partial \Psi}{\partial T} \end{aligned} \quad (1.348)$$

com o que decorre da expressão da probabilidade dividida por  $N!$ :

$$\begin{aligned} \text{Pr} = \frac{1}{N!} e^{\Psi'-H} kT dqdp \implies 1 = \int \text{Pr} \implies e^{\frac{\Psi'}{kT}} \equiv Z' = \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{H}{kT}} dqdp = \frac{Z}{N!} \implies \\ \implies \Psi' = -kT \log Z' = -kT \log \frac{Z}{N!} = -kT \log Z + kT \log N! = \\ = \Psi + kT \log N! = \Psi + p(T, N) \implies \\ \implies S' = -\frac{\partial \Psi'}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (\Psi - kT \log N!) = \\ = \frac{\partial \Psi}{\partial T} - k \log N! = S - k \log N! = S + p(N) . \end{aligned} \quad (1.349)$$

Como se vê, as diferenças que a hipótese de indiscernibilidade acarreta para a energia livre e entropia consistem apenas em constantes aditivas (mas dependentes de  $N$  e de  $T$ ). É justamente este facto que justifica a afirmação acima, segundo a qual nada vem alterado enquanto se lidar apenas com *um* sistema. Para vermos que o mesmo não acontece quando tivermos dois ou mais sistemas deste tipo, passamos à secção seguinte.

### 1.32 Paradoxo de Gibbs

É dado um sistema constituído por  $N$  partículas idênticas de massa  $m$ , contido num volume  $v$  e em equilíbrio à temperatura  $T$ . Como se viu na secção 1.15 a sua entropia vem dada por

$$S(v, N) = kN \log v + kN \log(2\pi m)^{3/2} + \frac{3}{2} kN \log(kT) + \frac{3}{2} kN . \quad (1.350)$$

Suponhamos que se tem outro sistema em tudo igual ao primeiro (mesmos  $m, v, N, T$ ). Postos os dois gases em contacto (retirando, sem trabalho nem atrito, uma parede que os separe), a entropia do estado final do conjunto dos dois gases deve ser a mesma que a do estado inicial, com os dois gases ainda separados pela parede, ou seja, a soma das entropias de cada um deles:

$$S_{\text{total}} = 2S(v, N) = 2 \cdot kN \log v + 2 \cdot kN \log(2\pi m)^{3/2} + 2 \cdot \frac{3}{2} kN \log(kT) + 2 \cdot \frac{3}{2} kN . \quad (1.351)$$

Mas por outro lado, aplicando ao sistema final (conjunto dos dois gases sem a parede de separação) a fórmula (1.350), agora com  $N$  e  $v$  substituídos respectivamente por  $2N$  e  $2v$  (mesmos  $m$  e  $T$ ), obtém-se

$$\begin{aligned} S' = S(2v, 2N) &= k2N \log 2v + k2N \log(2\pi m)^{3/2} + \frac{3}{2} k2N \log(kT) + \frac{3}{2} k2N = \\ &= 2 \cdot kN \log v + 2kN \log 2 + 2 \cdot kN \log(2\pi m)^{3/2} + 2 \cdot \frac{3}{2} kN \log(kT) + 2 \cdot \frac{3}{2} kN = \\ &= 2 \left( kN \log v + kN \log(2\pi m)^{3/2} + \frac{3}{2} kN \log(kT) + \frac{3}{2} kN \right) + 2kN \log 2 = \\ &= S_{\text{total}} + 2kN \log 2 \simeq S_{\text{total}} . \end{aligned} \quad (1.352)$$

Este paradoxo pode ser resolvido se em vez da fórmula (1.350) para  $S$  adoptarmos, em consequência da hipótese da indiscernibilidade das partículas, a expressão (ver equação (1.349)):

$$\begin{aligned} S(v, N) &= \text{Equação (1.350)} - k \log N! \equiv \\ &\equiv kN \log v + kN \log(2\pi m)^{3/2} + \frac{3}{2} kN \log(kT) + \frac{3}{2} kN - kN \log N + kN . \end{aligned} \quad (1.353)$$

*Demonstração.* Vem então para o sistema total (isto é, com  $2N$  para o número de partículas total e  $2v$  para o volume total) e utilizando a fórmula de Stirling

$$\log n! = n \log n - n \quad \text{para } n \gg 1 , \quad (1.354)$$

temos

$$\begin{aligned} S(2v, 2N) &= k2N \log 2v + k2N \log(2\pi m)^{3/2} + \frac{3}{2} k2N \log(kT) + \\ &\quad + \frac{3}{2} k2N - k2N \log 2N + k2N = \\ &= 2kN \log v + \underline{2kN \log 2} + 2kN \log(2\pi m)^{3/2} + 2 \cdot \frac{3}{2} kN \log(kT) + 2 \cdot \frac{3}{2} kN - \\ &\quad - \underline{2kN \log 2} - 2kN \log N + 2kN = \\ &= 2 \left( kN \log v + kN \log(2\pi m)^{3/2} + \frac{3}{2} kN \log(kT) + \frac{3}{2} kN - kN \log N + kN \right) = \\ &= 2S(v, N) . \end{aligned} \quad (1.355)$$

□

Em comentário final acentue-se que na base do paradoxo de Gibbs se encontra a dificuldade conceptual inerente à Mecânica Clássica de que não sendo logicamente possível distinguir dois estados iguais de um mesmo sistema, nada impede que se possam distinguir dois estados infinitamente próximos — o que sabemos não ser válido em Mecânica Quântica! De realçar também a utilização da fórmula de aproximação de Stirling (1.354), o que significa que para um sistema com um número reduzido de partículas (de graus de liberdade) a demonstração já não é válida.

### 1.33 Distribuição gran-canónica

Situações como a que acabámos de referir impõem portanto a hipótese de indiscernibilidade e, em consequência, a adopção das fórmulas:

$$P = \frac{1}{N!} e^{\frac{\Psi-H}{kT}}, \quad (1.356)$$

$$Z = \frac{1}{N!} \int e^{\frac{\Psi-H}{kT}}, \quad (1.357)$$

$$\Psi = -kT \log Z, \quad (1.358)$$

$$S = -\frac{\partial \Psi}{\partial T}. \quad (1.359)$$

Por maioria de razão a mesma necessidade se fará sentir quando consideramos sistemas constituídos por partículas idênticas sendo o seu numero *variável*, o que acontece quando o sistema é “aberto”, isto é, em contacto com um reservatório de partículas do mesmo tipo, ou ainda por razões intrínsecas à natureza física dessas partículas, como é o caso dos fotões.

Seja então um sistema de partículas idênticas em contacto com um tal “reservatório” que faz variar o número  $N$  de partículas que o sistema contém, suposto sempre em equilíbrio a uma certa temperatura  $T$ . Se o número das suas partículas fosse fixo e igual a  $N$ , a situação estatística seria regida pelas fórmulas (1.356)–(1.359), com  $N$  fixo. No caso de  $N$  variar, a distribuição é então dada formalmente pelas mesmas equações, mas agora com  $N$  variando:

$$\begin{aligned} \Pr(q, p, N, dq, dp) &\equiv \Pr(q_1, p_1, q_2, p_2, \dots, q_N, p_N; dq_1, dp_1, dq_2, dp_2, \dots, dq_N, dp_N) = \\ &= P(q, p, N) dq_1 dp_1 dq_2 dp_2 \dots dq_N dp_N = \\ &= \text{cte} \cdot \frac{1}{N!} \exp\left(\frac{\Psi(N) - H(q_1, p_1, q_2, p_2, \dots, q_N, p_N)}{kT}\right) \cdot \\ &\quad \cdot dq_1 dp_1 dq_2 dp_2 \dots dq_N dp_N. \end{aligned} \quad (1.360)$$

Deve acentuar-se desde já que, variando  $N$ , varia a expressão da energia do sistema de fases, o seu hamiltoniano, o número de coordenadas, a *dimensão do espaço de fases*, etc. Em particular, enquanto para cada valor fixo de  $N$  a probabilidade (1.356) está normalizada, quando  $N$  varia e toma valores quaisquer ela deixa de o estar e haverá que introduzir outra

constante para assegurar a normalização sobre todos os valores de  $N$ , ou seja:

$$1 = \sum_{N=0}^{N=\infty} \int_{\substack{q_1, p_1, \\ q_2, p_2, \\ \dots \\ q_N, p_N}} \text{cte} \cdot \frac{1}{N!} \exp \left[ \frac{\Psi(N) - H(q_1, p_1, q_2, p_2, \dots, q_N, p_N)}{kT} \right] dq_1 dp_1 dq_2 dp_2 \dots dq_N dp_N . \quad (1.361)$$

*Nota.* Escrevemos  $\Psi(N)$  para realçar que  $\Psi$  depende do número  $N$  de partículas.

A partir de  $\Psi(N)$  e de cte, definimos certas constantes  $\Omega$  e  $\nu(N)$  da seguinte maneira:

$$\text{cte} \equiv \exp \left( \frac{\Omega}{kT} \right) , \quad (1.362a)$$

$$\Psi(N) \equiv N \cdot \nu(N) , \quad (1.362b)$$

pelo que a densidade de probabilidade toma a forma

$$P(q, p, N) = \frac{1}{N!} \exp \left( \frac{\Omega + N\nu - H(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N)}{kT} \right) \quad (1.363a)$$

e a condição de normalização vem, abreviadamente,

$$1 = \sum_N \int_{\substack{q_1, p_1, \\ \dots \\ q_N, p_N}} \frac{1}{N!} \exp \left( \frac{\Omega + N\nu - H(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N)}{kT} \right) dq_1 \dots dp_N . \quad (1.363b)$$

Vemos assim que esta nova distribuição, dita *gran-canónica*, se obtém formalmente da distribuição canónica substituindo  $\Psi$  por  $\Omega + N\nu$  (e dividindo por  $N!$ , no caso de a indiscernibilidade não ter sido levada em conta na distribuição canónica). Adiante mostraremos que nestas novas condições  $\Omega + N\nu$  é a energia livre e  $\nu$  o potencial termodinâmico.

O formalismo probabilístico decorrente da distribuição gran-canónica dá, por exemplo, para o valor médio de uma grandeza  $G = G(q, p, N) = G(q_1, p_1, q_2, p_2, \dots, q_N, p_N)$  depende do número  $N$  de partículas

$$\bar{G} \equiv \sum_N \int_{\substack{q_1, p_1, \\ \dots \\ q_N, p_N}} \frac{1}{N!} \exp \left( \frac{\Omega + N\nu - H(q, p, N)}{kT} \right) G(p, q, N) dq_1 \dots dp_N . \quad (1.364)$$

Em particular se  $G = N$ , vem para o valor médio do número de partículas presentes no sistema

$$\bar{N} \equiv \sum_N \int_{\substack{q_1, p_1, \\ \dots \\ q_N, p_N}} \frac{1}{N!} \exp \left( \frac{\Omega + N\nu - H(q, p, N)}{kT} \right) \cdot N \cdot dq_1 \dots dp_N . \quad (1.365)$$

A partir da distribuição gran-canónica podemos agora proceder de modo análogo ao que foi feito com a distribuição canónica e que nos permitiu introduzir a temperatura e atribuir o significado físico de energia livre a  $-kT \log Z$ .

Partimos então de uma distribuição gran-canônica em equilíbrio a uma certa temperatura  $T$  e com certos parâmetros  $a$  caracterizando a estrutura do sistema (por exemplo, presentes na expressão do hamiltoniano). Variando  $T$  e  $a$ , teremos diferentes valores para  $\nu$ , para a constante de normalização  $\Omega$ , para o valor médio  $\bar{N}$  do número de partículas, para o valor médio  $\bar{E}$  da energia, etc. Fazendo então variar de  $\delta a$  e  $\delta T$  os parâmetros  $a$  e  $T$ , teremos conseqüentemente certas variações  $\delta\Omega$ ,  $\delta\bar{N}$ ,  $\delta\nu$ ,  $\delta\bar{E}$  para as grandezas acima referidas. Como, por outro lado, estas variações são feitas obedecendo à condição de normalização vem, diferenciando (1.363b),

$$0 = \sum_N \int \frac{1}{N!} \cdot e^{\frac{\Omega + N\nu - H(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N)}{kT}} \times \\ \times \left( \frac{\delta\Omega}{kT} - \frac{\Omega}{kT^2} \delta T + \frac{N}{kT} \delta\nu - \frac{N\nu}{kT^2} \delta T - \frac{1}{kT} \frac{\partial H}{\partial a} \delta a + \frac{H}{kT^2} \delta T \right) dq dp, \quad (1.366)$$

donde, pela definição dos valores médios,

$$0 = \frac{\delta\Omega}{kT} - \frac{\Omega}{kT^2} \delta T + \frac{\bar{N}}{kT} \delta\nu - \frac{\bar{N}\nu}{kT^2} \delta T - \frac{1}{kT} \bar{A} \delta a + \frac{\bar{E}}{kT^2} \delta T, \quad (1.367)$$

designando por  $\bar{A} \equiv \frac{\partial H}{\partial a}$  o valor médio da força generalizada ao parâmetro  $a$ .

Consideremos agora a expressão no expoente da distribuição gran-canônica,

$$\aleph \equiv \frac{\Omega + N\nu - H(q, p, N)}{kT}, \quad (1.368)$$

cujo valor médio tem a forma

$$\bar{\aleph} \equiv \frac{\Omega + \bar{N}\nu - \bar{E}}{kT}. \quad (1.369)$$

A variação desta grandeza em conseqüência das variações  $\delta a$  e  $\delta T$  é então dada por

$$\delta\bar{\aleph} = \frac{\delta\Omega}{kT} - \frac{\Omega}{kT^2} \delta T + \frac{\nu}{kT} \delta\nu - \frac{\nu\bar{N}}{kT^2} \delta T - \frac{\delta\bar{E}}{kT} + \frac{\bar{E}}{kT^2} \delta T. \quad (1.370)$$

Subtraindo (1.367) de (1.370) obtemos

$$\delta\bar{\aleph} = \frac{\nu}{kT} \delta\bar{N} - \frac{\delta\bar{E}}{kT} + \frac{1}{kT} \bar{A} \delta a \implies \delta\bar{E} = -kT \delta\bar{\aleph} + \bar{A} \delta a + \nu \delta\bar{N}. \quad (1.371)$$

Recordemos agora uma fórmula da termodinâmica fenomenológica, válida para uma situação semelhante à que aqui estudamos, ou seja, para um sistema aberto com uma ou mais componentes (químicas) de massa variável:

$$dE = \text{calor} + \text{trabalho} + \dots = TdS + \sum A dA + \sum \mu \delta N = TdS - pdv + \sum \mu \delta N. \quad (1.372)$$

$N$  representa o número de moles de cada componente química e  $\mu$  o potencial químico associado; a última igualdade traduz o caso particular em que o único parâmetro  $a$  que realiza trabalho é o volume. Tendo em conta a definição de energia livre, segue-se que

$$\Psi \equiv E - TS \implies d\Psi \equiv dE - TdS - SdT = -SdT + \sum A da + \sum \mu \delta N, \quad (1.373)$$

donde se conclui que

$$\Psi \equiv \Psi(T, a, N) \quad \Longrightarrow \quad -S = \frac{\partial \Psi}{\partial T}, \quad A = \frac{\partial \Psi}{\partial a}, \quad \mu = \frac{\partial \Psi}{\partial N}. \quad (1.374)$$

Supondo, em particular, que existe apenas uma componente (o somatório desaparece), e introduzindo uma nova grandeza  $\Omega$ ,

$$\Omega \equiv \Psi - N\mu \quad (\because \Psi = \Omega + N\mu) \quad (1.375)$$

virá então, atendendo a (1.373)

$$d\Omega \equiv d\Psi - \mu dN - Nd\mu = -SdT + \sum A da - Nd\mu \quad (1.376)$$

donde, analogamente,

$$\Omega = \Omega(T, a, \mu) \quad \Longrightarrow \quad S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}, \quad A = \frac{\partial \Omega}{\partial a}, \quad N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}. \quad (1.377)$$

Ora a comparação das igualdades (1.371) e (1.372) dá-nos alguma base para sugerir a identificação entre as grandezas físicas nelas intervenientes, e conseqüentemente, considerar como válidas em física estatística todas as fórmulas anteriores.

*Nota.* Nalguns tratados utiliza-se um símbolo diferente para a mesma grandeza física considerada em termodinâmica estatística e em termodinâmica fenomenológica, o que não fazemos aqui.

Em resumo, postulamos que

- $\nu$  é o potencial químico  $\mu$  (no caso de apenas uma componente);
- $-k\bar{N}$  é a entropia  $S$ .

Donde, atendendo a (1.368),

$$-k\bar{N} = -k \frac{\Omega + \mu\bar{N} - \bar{E}}{kT} \equiv S \quad (1.378)$$

ou seja

$$S = \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\Omega + \mu\bar{N}}{T} \left( = \frac{\bar{E} - \text{energia livre}}{T} \right). \quad (1.379)$$

Tornando então à distribuição gran-canónica, vemos por (1.375) que a grandeza  $\Omega$  é a mesma que a que ali intervém<sup>24</sup>.

Recordemos ainda como, numa distribuição *canónica*, se podiam obter todas as grandezas termodinâmicas a partir da soma de estados

$$Z \equiv \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dqdp,$$

ou

$$Z \equiv \frac{1}{N!} \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dqdp$$

<sup>24</sup>De notar que, pelo que precede, já se concluiu que  $\Psi$  é a energia livre.

se se tiver em conta a indescernibilidade. Assim, a energia livre, a entropia, etc., vinham dadas pelas fórmulas

$$\Psi = -kT \log Z, \quad S = -\frac{\partial \Psi}{\partial T}, \quad \text{etc.}$$

Ora no caso da distribuição gran-canónica, pode ver-se que a generalização do conceito de soma de estados é agora dada por

$$Z_{\text{GC}} \equiv \sum_N \int_{q,p,N} \frac{1}{N!} \exp\left(\frac{\mu N - H(q,p,N)}{kT}\right) dq_1 \dots dp_N. \quad (1.380)$$

Com efeito, vem

$$Z_{\text{GC}} e^{\frac{\mu}{kT}} \equiv \sum_N \int_{q,p,N} \frac{1}{N!} \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - H(q,p,N)}{kT}\right) dq_1 \dots dp_N = 1 \quad (1.381)$$

sendo a segunda igualdade devida a (1.363b). Em consequência,

$$Z_{\text{GC}} = e^{-\frac{\mu}{kT}} \implies \Omega = -kT \log Z_{\text{GC}}. \quad (1.382)$$

Aliás, com esta definição de  $Z_{\text{GC}}$ , a densidade de probabilidade da distribuição gran-canónica (1.363a) pode escrever-se sob a forma

$$P(q,p,N) = Z_{\text{GC}}^{-1} \frac{1}{N!} \exp\left(\frac{\mu N - H(q,p,N)}{kT}\right). \quad (1.383)$$

A partir desta expressão generalizada da soma de estados,  $Z_{\text{GC}}$ , podemos obter todas as funções termodinâmicas. Com efeito, por meio de (1.382) obtém-se o potencial  $\Omega$ ; seguidamente as fórmulas (1.377) dão-nos a entropia e os valores médios de  $N$  e  $A$ , que são as grandezas que em termodinâmica estatística identificamos com as grandezas correspondentes em termodinâmica fenomenológica. Verifiquemos, por exemplo, a fórmula  $\bar{N} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} &= (\text{equação (1.382)}) = -kT \frac{1}{Z_{\text{GC}}} \frac{\partial Z_{\text{GC}}}{\partial \mu} = (\text{equação (1.380)}) = \\ &= -kT \frac{1}{Z_{\text{GC}}} \sum_N \int_{q,p,N} \frac{N}{kT} \frac{1}{N!} \exp\left(\frac{\mu N - H(q,p,N)}{kT}\right) dq_1 \dots dp_N = \\ &= -Z_{\text{GC}}^{-1} \sum_N \int_{q,p,N} \frac{1}{N!} \exp\left(\frac{\mu N - H}{kT}\right) N dq_1 \dots dp_N = -\bar{N}. \end{aligned} \quad (1.384)$$

Para  $\bar{A} = \frac{\partial \Omega}{\partial a}$  seria análogo.

### 1.34 Sobre a dedução da distribuição gran-canónica

Esta dedução podia também fazer-se retomando as mesmas linhas que nos permitiram deduzir a distribuição canónica a partir da distribuição microcanónica (ver secção 1.20). Só que agora, partindo da distribuição microcanónica de um sistema com energia total

$E = E' + E''$  repartida por duas componentes (uma, “pequena”, de hamiltoniano  $H'$ , e outra, “muito grande”, de hamiltoniano  $H''$ ), há também que considerar o número total *constante* de partículas  $N = N' + N''$  que se reparte pelas duas componentes (com  $N'$  e  $N''$  variáveis). Naturalmente, quando  $N'$  e  $N'' = N - N'$  variam — mantendo sempre constante a sua soma — variam também as dimensões dos espaços das fases de cada componente, sendo sempre constante a dimensão do espaço das fases do sistema microcanónico total. Seguindo então a dedução apresentada naquela secção, chegamos à mesma fórmula

$$\begin{aligned} \log \Pr(\text{PR}' \in dV'(q', p'), N') &= \log \Omega''(E'' = E - H'(q', p', N')) + \log \left( \frac{dV'}{\Omega(E)} \right) = \\ &= \log \Omega''(E'' = E - H'(q', p', N')) + \text{cte} \end{aligned} \quad (1.385)$$

havendo, naturalmente, que ir acentuando a intervenção de uma variável suplementar, a do número de partículas. Ora tendo em conta a discussão exposta na secção 1.30, podemos com boa aproximação fazer

$$S'' = k \log \Omega''(E'') \quad (1.386)$$

$$\frac{\partial S''}{\partial E''} = \frac{1}{T}, \quad (1.387)$$

pelo que a equação (1.385) toma a forma

$$\log \Pr(q', p', N') = \frac{1}{k} S''(E'') + \text{cte}. \quad (1.388)$$

Mais precisamente, porque a entropia da “grande” componente depende não só da sua energia  $E''$  mas também do número  $N'' = N - N'$  das suas partículas, a fórmula anterior deve escrever-se

$$\log \Pr(q', p', N') = \frac{1}{k} S''(E'' = E - H'; N'' = N - N') + \text{cte}, \quad (1.389)$$

pelo que o desenvolvimento de Taylor da referida secção tem agora mais um termo:

$$\begin{aligned} \log \Pr(q', p', N') &= \frac{1}{k} \left[ (E - H') \frac{\partial S''}{\partial E''} + (N - N') \frac{\partial S''}{\partial N''} + \dots \right] + \text{cte} = \\ &= (\text{equação (1.387)}) = \frac{1}{k} \left[ (E - H') \frac{1}{T} + (N - N') \frac{\partial S''}{\partial N''} + \dots \right] + \text{cte}. \end{aligned} \quad (1.390)$$

Utilizando então a fórmula da termodinâmica fenomenológica

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}, \quad (1.391)$$

obtemos

$$\begin{aligned} \log \Pr(q', p', N') &= \frac{1}{kT} (E - H') - \frac{\mu}{kT} (N - N') + \text{cte}_1 \equiv \frac{\mu N' - H'}{kT} + \text{cte}_2 \implies \\ &\implies \Pr(q', p', N') \propto \exp \left( \frac{\mu N' - H'}{kT} \right). \end{aligned} \quad (1.392)$$



A constante  $\Omega$  acima introduzida intervém agora associada à normalização (a constante de normalização escreve-se sob a forma  $\exp(\frac{\Omega}{kT})$ ), donde a forma final da densidade de probabilidade (abstraíndo das plicas):

$$\Pr(q, p, N) = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - H(q, p, N)}{kT}\right). \quad (1.393)$$

Introduzindo a hipótese de indiscernibilidade, vem

$$\Pr(q, p, N) = \frac{1}{N!} \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - H(q, p, N)}{kT}\right), \quad (1.394)$$

com  $\Omega$  dado por

$$\exp\left(-\frac{\Omega}{kT}\right) = \sum_N \frac{1}{N!} \int_{q,p,N} \exp\left(\frac{\mu N - H(q, p, N)}{kT}\right) dq_1 \dots dp_N. \quad (1.395)$$

### 1.35 Decomposição da fase em células finitas. Método da distribuição mais provável<sup>25</sup>

No que se segue vamos retomar o estudo de um sistema constituído por  $N \gg 1$  partículas idênticas. Acentue-se desde já que muitas das conclusões se transpõem imediatamente para um sistema formado por  $N \gg 1$  subsistemas *quaisquer* idênticos, em fraca interacção, pelo que os métodos que vamos expôr se apresentam assim dotados de uma grande generalidade.

Cada partícula, com três graus de liberdade, possui coordenadas canónicas  $q_1, q_2, q_3, p_1, p_2, p_3$ , associadas a um espaço (reduzido) das fases de dimensão 6 que designaremos por  $\mu = \mu_6$ . Quanto ao conjunto das  $N$  partículas, ele é descrito, como sabemos, no espaço  $\Gamma \equiv \Gamma_{6N}$  das fases do sistema (gás) com  $6N$  dimensões. ‘Strictu sensu’, o estado do gás só será conhecido em todo o rigôr sabendo-se a posição do seu ponto representativo em  $\Gamma_{6N}$  a cada instante. Como tal é manifestamente impossível, procuramos determinar a distribuição das partículas por diferentes estados, nomeadamente calculando densidades de probabilidade segundo os valores possíveis das suas coordenadas, momentos, energias, etc.

Na base dos raciocínios que passamos a expôr está uma hipótese em flagrante contradição com as ideias da Mecânica Clássica, mas perfeitamente justificada no âmbito da Mecânica Quântica: consiste em supôr que não é possível distinguir qualquer diferença no estado de uma partícula (isto é no seus valores de  $q_1, q_2, q_3, p_1, p_2, p_3$ ) quando esses valores se encontram no interior de um certo domínio  $\omega$  — necessariamente muito pequeno, mas não nulo! — do espaço  $\mu = \mu_6$ <sup>26</sup>. *Mais precisamente*, a nossa hipótese de base consiste em considerar o espaço  $\mu = \mu_6$  integralmente repartido em células elementares  $\omega$ , de medida muito pequena, e no interior das quais é impossível distinguir dois estados diferentes<sup>27</sup>.

<sup>25</sup> Por razões óbvias que adiante se expõem, esta secção e os seguintes concluem a parte deste Curso relativa a Física Estatística *Clássica* e preparam a introdução à segunda parte, sobre Física Estatística *Quântica*.

<sup>26</sup> Em Mecânica Quântica, como sabemos, esta hipótese é válida: o número de estados efectivamente diferentes existentes no interior de um dado volume (a 3 dimensões? do espaço  $\mu = \mu_6$ ) de medida  $V$  é dado por  $g = V/h^3$ .

<sup>27</sup> Em praticamente todos os casos de interesse supõe-se também que as células têm todas igual medida, independentemente da sua localização no espaço. Nessas condições, algumas das expressões que se seguem tomam uma forma simplificada.

Em consequência desta decomposição da fase em células finitas  $\omega$ , as densidades de probabilidade acima referidas vêm agora substituídas pelo número (não nulo)

$$n_{q_1, q_2, q_3, p_1, p_2, p_3}(\omega) = n_{q, p}(\omega)$$

de partículas que têm o seu estado na célula  $\omega$  situada em  $q, p$ . Aliás, e para simplificar, usaremos o próprio símbolo  $\omega$  para numerar essas células no espaço  $\mu = \mu_6$ . Temos assim as células  $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$ , em que o índice (inteiro) indica a sua localização em  $\mu = \mu_6$ , sendo  $n_i = n(\omega_i)$  o número de partículas cujo estado se encontra em  $\omega_i$ .

Naturalmente que ao abandonarmos a descrição “rigorosa” do estado do gás (como conhecimento do seu ponto representativo em  $\Gamma_{6N}$ ) pelo conhecimento do número  $n_i = n(\omega_i)$  de partículas na célula  $\omega_i$ , preterimos uma descrição mais “completa” em favor de outra que não só o é menos, mas é mesmo radicalmente diferente. Com efeito, se o conhecimento do estado do gás se identifica não já com o conhecimento do ponto representativo em  $\Gamma_{6N}$  mas tão somente com o dos números  $n_i$ , tal significa que estamos a considerar a *indiscernibilidade* das partículas *dentro* das células. Na verdade, dado um certo estado do gás (segundo o conceito ora introduzido, isto é, um certo conjunto de número  $n_i$ ) qualquer outra distribuição que dê os mesmos valores dos  $n_i$  e que se obtenha por permutação das partículas “no interior” de cada célula  $\omega_i$ , não se distingue daquela: é o mesmo estado.

Mais concretamente, e dada uma certa distribuição das partículas (ou seja, um certo conjunto de números  $n_i$ ), o número de maneiras de conseguir a mesma distribuição é

$$\frac{N!}{\prod_i n^\circ \text{ de permutações no interior de cada célula } \omega_i} = \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad (1.396)$$

*Nota.* Se não se considerar a indiscernibilidade, a troca de quaisquer duas partículas (de entre as  $N$  que constituem o gás) daria origem a  $N!$  estados diferentes para o gás. Mas dentro de cada célula  $\omega_i$  há efectivamente indiscernibilidade, ou seja: a troca de partículas no seu interior (e como nele existem  $n_i$  partículas, temos  $n_i!$  possibilidades diferentes de realizar essas trocas) não conduz a estados diferentes para o gás. Donde a fórmula (1.396).

Regressemos agora ao espaço  $\Gamma = \Gamma_{6N}$  e tenhamos em conta o que atrás ficou dito sobre a relação de proporcionalidade existente entre a probabilidade de um estado macroscópico e a medida do volume do espaço das fases que perfaz esse mesmo estado. Dado então o estado macroscópico do gás identificado por *um certo* conjunto de números de ocupação  $n_i = n(\omega_i)$  — número de partículas cujo estado é indiscernível no interior da célula  $\omega_i$  do espaço  $\mu = \mu_6$  — isto significa que cada uma destas  $n_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) partículas “ocupa” um volume de medida  $\omega_i$  do espaço  $\mu = \mu_6$ . Segue-se que a medida do volume do espaço  $\Gamma = \Gamma_{6N}$  correspondente ao referido conjunto de números  $n_i$  descrevendo um certo estado macroscópico do gás, vem igual a

$$\prod_s \omega_s^{n_s} \quad (1.397)$$

Contudo, vimos acima que dado um estado macroscópico traduzido por *um certo* conjunto de números  $n_i$ , a fórmula (1.396) dá o número de maneiras de obter o mesmo estado, e a cada uma delas corresponde, no espaço  $\Gamma = \Gamma_{6N}$ , o mesmo volume (1.397). Conclui-se assim que a medida do volume total do espaço  $\Gamma = \Gamma_{6N}$  que perfaz o mesmo estado macroscópico

descrito pela referida colecção de números  $n_i$  é dada por

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\dots} \prod_s \omega_s^{n_s} ,$$

Donde a probabilidade do estado é

$$\Pr(n_1, n_2, \dots) = \text{cte} \frac{N!}{n_1!n_2!\dots} \prod_s \omega_s^{n_s} . \quad (1.398)$$

*Nota.* No caso acima referido, de igual medida para as células elementares, vem evidentemente

$$\Pr(n_1, n_2, \dots) = \text{cte} \frac{N!}{n_1!n_2!\dots} . \quad (1.399)$$

O objectivo seguinte consiste em determinar a distribuição de números  $n_i$  que *maximiza* esta probabilidade — ou, equivalentemente, o seu logaritmo. Se, como aqui é o caso, supusermos fixo o número de partículas —  $N$  — bem como o valor da energia total —  $E$  — então estamos perante um problema de estacionaridade condicionada, já que os  $n_i$  não podem ‘a priori’ ser quaisquer, antes têm de obedecer às condições óbvias

$$N = \sum_s n_s \equiv I_1(n_1, n_2, \dots) , \quad (1.400)$$

$$E = \sum_s n_s E_s \equiv I_2(n_1, n_2, \dots) , \quad (1.401)$$

onde  $E_i$  designa a energia da célula  $\omega_i$ : sobre estas condições pretendemos então determinar  $n_1, n_2, \dots$  tais que venha máxima a expressão<sup>28</sup>

$$\begin{aligned} \log \Pr &= \log \text{cte} + \log N! - \sum_s \log n_s! + \sum_s n_s \log \omega_s \simeq \\ &\simeq \log \text{cte} + N \log N - N - \sum_s (n_s \log n_s - n_s) + \sum_s n_s \log \omega_s = \\ &= \log \text{cte} + \left( \sum_s n_s \right) \cdot \left( \log \sum_s n_s \right) - \sum_s n_s \log n_s + \sum_s n_s \log \omega_s \equiv I(n_1, n_2, \dots) . \end{aligned} \quad (1.402)$$

Como se sabe, a solução do problema vem dada pelas equações de Lagrange<sup>29</sup>

$$\frac{\partial I}{\partial n_s} - \lambda \frac{\partial I_1}{\partial n_s} - \mu \frac{\partial I_2}{\partial n_s} = 0 , \quad s = 1, 2, \dots , \quad (1.403)$$

onde  $\lambda, \mu$  são certos multiplicadores. O conjunto das equações (1.400)–(1.403) determina então completamente a solução, incluindo as expressões para  $\lambda, \mu$ . Introduzindo então as

<sup>28</sup>Nas igualdades da equação (1.402) utilizámos a fórmula de aproximação de Stirling — equação (1.354).

<sup>29</sup>Ver secção B.1, em apêndice.

equações (1.400)–(1.402) em (1.403) vem o resultado pretendido:

$$\begin{aligned} \frac{\partial I}{\partial n_s} &= \left( \sum_{r \neq s} n_r \right) \frac{1}{\sum_j n_j} + \log \left( \sum_j n_j \right) + n_s \cdot \frac{1}{\sum_j n_j} - \left( \log n_s + n_s \cdot \frac{1}{n_s} \right) + \log \omega_s = \\ &= \frac{1}{\sum_j n_j} \cdot \sum_j n_j + \log \left( \sum_j n_j \right) - (\log n_s + 1) + \log \omega_s = \\ &= \log N - \log n_s + \log \omega_s \end{aligned} \quad (1.404)$$

$$\log N - \log n_s + \log \omega_s - \lambda \cdot 1 - \mu E_s = 0 \implies (\dots) \implies n_s = N \omega_s e^{-\lambda - \mu E_s} . \quad (1.405)$$

Este formalismo “discretizado” (decorrente da hipótese  $\omega_s \neq 0$ ) permite obter o formalismo “contínuo” correspondente, já que, como  $\omega_s$  é muito pequeno, o quociente  $n_s/\omega_s$  se pode identificar, no limite, com a densidade  $\underline{N}(E)$  de partículas do gás no ponto do espaço  $\mu = \mu_6$  onde está situada a célula  $\omega_s$ , de energia  $E = E_s$ :

$$\frac{n_s}{\omega_s} = \underline{N}(E) \propto \exp(-\lambda - \mu E_s) . \quad (1.406)$$

$\underline{N}(E)dE$  representa portanto o número de partículas do gás com energia igual a  $E$  a menos de  $dE$ . Equivalentemente,  $N^{-1}\underline{N}(E)dE$  é a probabilidade para que uma qualquer partícula do gás tenha energia igual a  $E$  a menos de  $dE$ . Naturalmente, os parâmetros  $\lambda, \mu$  vêm agora dados pelas expressões correspondentes obtidas de (1.400) e (1.401):

$$N = \int \underline{N}(E)dE , \quad (1.407)$$

$$E = \int E \underline{N}(E)dE \left( = \int s(s)ds \right) . \quad (1.408)$$

como se vê, reencontramos a forma canónica da distribuição. Pode aliás, a partir daqui, encetar-se uma dedução em tudo idêntica à exposta na secção 1.21, permitindo concluir, por analogia com resultados da termodinâmica fenomenológica, que

$$\mu = \frac{1}{kT} . \quad (1.409)$$

Quanto a  $\lambda$ , o seu significado será evidentemente associado à normalização da probabilidade.

### 1.36 Oscilador harmónico quântico

Para melhor esclarecimento do que precede, vamos *refazer* a demonstração anterior sobre um caso particular, o do chamado “oscilador harmónico quântico”, ou seja, um sistema físico que possui apenas como valores possíveis para a sua energia os “níveis” da forma ( $\epsilon_0$  é um certa constante positiva)

$$E = E_n = \frac{1}{2}\epsilon_0 + n\epsilon_0 = \epsilon_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) , \quad n = 0, 1, 2, \dots , \quad (1.410)$$

todos com igual probabilidade ‘a priori’.

Neste exemplo, o espaço  $\mu$  é agora uma entidade geométrica de estrutura muito simplificada: *as células elementares, aqui identificadas com os “níveis de energia”, têm igual “medida”, traduzida pela igual probabilidade ‘a priori’ desses mesmos níveis.*

Considerando então um sistema físico formado por  $N \gg 1$  “osciladores” deste tipo, seja uma certa distribuição segundo as energias possíveis: admitindo que existem  $n_j$  osciladores com energia  $E_j$ , a probabilidade desta distribuição ser dada por

$$\Pr(n_0, n_1, n_2, \dots) = \text{cte} \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! \dots}, \quad (1.411)$$

estando os números  $n_j$  sujeitos às condições (1.400) e (1.401). A dedução faz-se como acima, apenas com  $\omega_s = \text{cte}$ , para todo o  $s$ , e de novo se obtém a fórmula (1.405) —  $n_s \propto \exp(-\lambda - \mu E_s)$  — ou ainda, repercutindo em  $\lambda$  a condição de normalização,

$$n_s = \exp(-\lambda - \mu E_s). \quad (1.412)$$

A entropia do sistema (mais precisamente, o valor da entropia correspondente à distribuição mais provável, que é aquela que o sistema toma com superabundante probabilidade) vem dada por  $S = k \log \Pr_{\max}$ , ou seja, introduzindo (1.412) em (1.411) e tomando o logaritmo,

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= \log \Pr_{\max} = \log \text{cte} + \log N! - \sum_s \log n_s! \simeq \\ &\simeq \log \text{cte} - N + N \log N - \sum_s (-n_s + n_s \log n_s) \equiv \\ &\equiv \text{cte}^* - \sum_s n_s \log n_s = (\text{equação (1.412)}) = \\ &= \text{cte}^* - \sum_s (-\lambda - \mu E_s) \exp(-\lambda - \mu E_s) = \\ &= \text{cte}^* + \lambda \sum_s \exp(-\lambda - \mu E_s) + \mu \sum_s E_s \exp(-\lambda - \mu E_s) = \\ &= \text{cte}^* + \lambda \sum_s n_s + \mu \sum_s E_s n_s = (\text{equações (1.400) e (1.401)}) = \\ &= \text{cte}^* + \lambda N + \mu E. \end{aligned} \quad (1.413)$$

Atendendo à definição da temperatura, obtemos a expressão de  $\mu$

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E} = k\mu \implies \mu = \frac{1}{kT}, \quad (1.414)$$

vindo então para a distribuição dos  $n_s$ :

$$n_s = \exp\left(-\lambda - \frac{E_s}{kT}\right), \quad (1.415)$$

sendo  $\lambda$  obtido através da condição de normalização:

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_s n_s = \sum_s \exp\left(-\lambda - \frac{E_s}{kT}\right) = \text{(equação (1.410))} = e^{-\lambda} \sum_s e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}(s+\frac{1}{2})} = \\
 &= e^{-\lambda - \frac{\epsilon_0}{2kT}} \cdot \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}s} = \text{(série geométrica)} = e^{-\lambda - \frac{\epsilon_0}{2kT}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}} = \\
 &= e^{-\lambda} \cdot \frac{e^{-\frac{\epsilon_0}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}},
 \end{aligned} \tag{1.416}$$

ou seja,

$$e^{+\lambda} = \frac{1}{N} \cdot \frac{e^{-\frac{\epsilon_0}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}}. \tag{1.417}$$

Quanto à energia total, vem dada por

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_s n_s E_s = \text{(equações (1.410) e (1.412))} = \sum_s \epsilon_0 \left(s + \frac{1}{2}\right) \exp\left(-\lambda - \frac{E_s}{kT}\right) = \\
 &= \epsilon_0 \sum_s s \exp\left(-\lambda - \frac{\epsilon_0(s+\frac{1}{2})}{kT}\right) + \frac{\epsilon_0}{2} \sum_s \exp\left(-\lambda - \frac{E_s}{kT}\right) = \\
 &= \epsilon_0 e^{-\lambda - \frac{\epsilon_0}{2kT}} \sum_s s \exp\left(-\frac{\epsilon_0}{kT}s\right) + \frac{\epsilon_0}{2} \sum_s n_s = (!) = \\
 &= \epsilon_0 e^{-\lambda - \frac{\epsilon_0}{2kT}} \sum_s (-kT) \frac{d}{d\epsilon_0} \left(\exp\left(-\frac{\epsilon_0}{kT}s\right)\right) + \frac{\epsilon_0}{2} N = (!) = \\
 &= -kT \epsilon_0 e^{-\lambda - \frac{\epsilon_0}{2kT}} \frac{d}{d\epsilon_0} \left(\sum_{s=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\epsilon_0}{kT}s\right)\right) + \frac{\epsilon_0}{2} N = \\
 &= -kT \epsilon_0 e^{-\lambda - \frac{\epsilon_0}{2kT}} \frac{d}{d\epsilon_0} \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}}\right) + \frac{\epsilon_0}{2} N = \\
 &= -kT \epsilon_0 e^{-\lambda - \frac{\epsilon_0}{2kT}} (-1) \frac{-e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \left(-\frac{1}{kT}\right)}{\left(1 - e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}\right)^2} + \frac{\epsilon_0}{2} N,
 \end{aligned} \tag{1.418}$$

donde, introduzindo a expressão (1.417) de  $e^{+\lambda}$ ,

$$\begin{aligned}
 E &= \epsilon_0 e^{-\lambda - \frac{\epsilon_0}{2kT}} \frac{e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}\right)^2} + \frac{\epsilon_0}{2} N = \epsilon_0 e^{-\lambda} \frac{e^{-\frac{3\epsilon_0}{2kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}\right)^2} + \frac{\epsilon_0}{2} N = \\
 &= \epsilon_0 \frac{N \left(1 - \exp\left(-\frac{\epsilon_0}{kT}\right)\right)}{e^{-\frac{\epsilon_0}{2kT}}} \frac{e^{-\frac{3\epsilon_0}{2kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}\right)^2} + \frac{\epsilon_0}{2} N = \\
 &= \epsilon_0 N \frac{e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}} + \frac{\epsilon_0}{2} N,
 \end{aligned} \tag{1.419}$$

isto é,

$$E = N \frac{\epsilon_0}{2} + \frac{\epsilon_0 N}{e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} - 1}, \quad (1.420)$$

que é a fórmula de Planck bem conhecida na teoria dos quanta para a energia de um conjunto de  $N$  osciladores quânticos.

A fórmula (1.420) pode aliás obter-se de modo diferente, calculando directamente o peso estatístico de todas as distribuições que conduzem ao mesmo valor para a energia total.

*Demonstração.* Com efeito, como qualquer dos osciladores só pode possuir um certo número inteiro de quanta (ou, por outras palavras, como os valores da sua energia são da forma (1.410),

$$E_s = \frac{1}{2}\epsilon_0 + s\epsilon_0, \quad s = 0, 1, 2, \dots,$$

segue-se que a energia total do conjunto dos  $N$  osciladores vem dada por

$$E = N \frac{1}{2}\epsilon_0 + M\epsilon_0 \equiv E(M), \quad (1.421)$$

onde  $M$  é um inteiro positivo que depende da distribuição dos osciladores pelos níveis de energia, isto é, do número de quanta que cada oscilador possui. Mais precisamente, e designando por  $m_s$  o número de quanta que possui o oscilador número  $s$ ,<sup>30</sup> vem

$$M = m_1 + m_2 + \dots + m_N \quad (1.422)$$

(podendo alguns dos  $m_s$  serem nulos). Fixar então um certo valor  $E$  para a energia equivale a fixar o número inteiro  $M$ . Ora o número de distribuições possíveis que reproduzem o mesmo valor  $E$  da energia é igual ao número de maneira de distribuir  $M$  unidades pelas  $N$  parcelas da soma anterior, ou seja, o número de maneiras de distribuir  $M$  bolas por  $N$  caixas (eventualmente com repetição), número esse que em Análise Combinatória se demonstra ser igual a

$$W(N, M) \equiv \frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!}. \quad (1.423)$$

Este é portanto o peso estatístico de todas as distribuições possíveis correspondentes a  $M$  quanta (correspondente a uma energia total  $E = N \frac{1}{2}\epsilon_0 + M\epsilon_0 \equiv E(M)$ ) pelos  $N$  osciladores. A entropia do conjunto virá então (ver o mesmo comentário acima)

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= \log W = \log(M + N - 1)! - \log M! - \log(N - 1)! = (M, N \gg 1) \simeq \\ &\simeq \log(M + N)! - \log M! - \log N! = (\text{equação (1.354)}) \simeq \\ &\simeq -(M + N) + (M + N) \log(M + N) - (-M + M \log M) - (-N + N \log N), \end{aligned} \quad (1.424)$$

ou seja

$$\frac{S}{k} = (M + N) \log(M + N) - M \log M - N \log N \equiv \frac{1}{k} S(M). \quad (1.425)$$

<sup>30</sup>Não confundir com a definição dos  $n_k$  utilizados na dedução anterior!

Donde a temperatura:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{kT} &\equiv \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{k} \frac{\partial S(M)}{\partial M} \frac{dM}{dE} = \left( \text{equação (1.421)} \implies M(E) = \frac{1}{\epsilon_0} \left( E - N \frac{1}{2} \epsilon_0 \right) \right) = \\
&= \frac{1}{\epsilon_0 k} \frac{\partial S}{\partial M} = \frac{1}{\epsilon_0} \left( \log(M+N) + (M+N) \frac{1}{M+N} - \left( \log M + M \frac{1}{M} \right) \right) = \\
&= \frac{1}{\epsilon_0} (\log(M+N) - \log M) = \frac{1}{\epsilon_0} \log \frac{M+N}{M} =!! = \\
&= \frac{1}{\epsilon_0} \log \left( \frac{\epsilon_0 M + \epsilon_0 \frac{N}{2} + \epsilon_0 \frac{N}{2}}{\epsilon_0 M + \epsilon_0 \frac{N}{2} - \epsilon_0 \frac{N}{2}} \right) = \text{(equação (1.421))} = \frac{1}{\epsilon_0} \log \left( \frac{E(M) + \epsilon_0 \frac{N}{2}}{E(M) - \epsilon_0 \frac{N}{2}} \right), \tag{1.426}
\end{aligned}$$

isto é,

$$\frac{\epsilon_0}{kT} \equiv \log \left( \frac{E(M) + \epsilon_0 \frac{N}{2}}{E(M) - \epsilon_0 \frac{N}{2}} \right) \iff e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} = \frac{E + \epsilon_0 \frac{N}{2}}{E - \epsilon_0 \frac{N}{2}}. \tag{1.427}$$

E resolvendo esta expressão em ordem a  $E$  encontramos de novo a fórmula de Planck:

$$\begin{aligned}
E + \epsilon_0 \frac{N}{2} &= e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} \left( E - \epsilon_0 \frac{N}{2} \right) \implies E \left( 1 - e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} \right) = -\epsilon_0 \frac{N}{2} \left( 1 + e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} \right) \implies \\
\implies E &= +\epsilon_0 \frac{N}{2} \frac{1 + e^{\frac{\epsilon_0}{kT}}}{e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} - 1} = \epsilon_0 \frac{N}{2} \frac{e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} - 1 + 2}{e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} - 1} = \epsilon_0 \frac{N}{2} \left( 1 + \frac{2}{e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} - 1} \right). \tag{1.428}
\end{aligned}$$

□

### 1.37 Sistema com dois níveis de energia. Temperatura absoluta negativa

Neste exemplo consideramos um conjunto de  $N$  sistemas idênticos, cada um dos quais *admite apenas dois níveis de energia*,  $+\epsilon_0$  e  $-\epsilon_0$ , sendo fixada a energia total  $E$  (para o conjunto dos  $N$  sistemas). Tal como no exemplo anterior, também aqui as células elementares coincidem com os “níveis de energia” e possuem igual probabilidade ‘a priori’. Um sistema deste tipo é bem conhecido em teoria quântica sob a designação de spins, e as suas propriedades têm aspectos particularmente interessantes, como veremos.

*Nota.* Naturalmente, o valor  $-\epsilon_0$  não corresponde a uma energia efectivamente negativa, mas traduz apenas uma certa escolha da constante aditiva arbitrária da energia. Assim, designando por  $n_+$  e  $n_- = N - n_+$  o número de sistemas com energia respectivamente igual a  $+\epsilon_0$  e  $-\epsilon_0$ , a energia total  $E$  virá igual a  $E = n_+ \epsilon_0 - n_- \epsilon_0$ , valor este que pode ser positivo ou negativo consoante se tiver

$$E = n_+ \epsilon_0 - n_- \epsilon_0 \begin{cases} < 0 & \iff n_+ > n_- \\ > 0 & \iff n_+ < n_- \end{cases}. \tag{1.429}$$

O estado do conjunto de  $N$  sistemas, ou seja, a sua distribuição pelos dois níveis de energia, depende apenas de uma só variável independente (por exemplo,  $n_+$ , já que  $n_- = N - n_+$ ).



*Exercício 7.* Retomar o problema só com uma variável independente.

Contudo, utilizaremos as duas variáveis  $n_+$  e  $n_-$ , às quais impomos as condições

$$I_1(n_+, n_-) = n_+ + n_- = N \quad (1.430a)$$

$$I_2(n_+, n_-) = n_+\epsilon_0 - n_-\epsilon_0 = E . \quad (1.430b)$$

A probabilidade de uma certa distribuição identificada por dois valores para  $n_+$  e  $n_-$  vem dada por (1.411), ou seja,

$$\Pr(n_+, n_-) = \text{cte} \frac{N!}{n_+!n_-!} \quad (1.431)$$

e a sua maximização obedecendo às duas condições impostas faz-se pelo processo acima indicado (equações (1.402) e (1.403)):

$$\log \Pr(n_+, n_-) = (\text{equação (1.354)}) \simeq \log \text{cte} + N \log N - n_+ \log n_+ - n_- \log n_- , \quad (1.432a)$$

$$\frac{\partial I}{\partial n_+} - \lambda \frac{\partial I_1}{\partial n_+} - \mu \frac{\partial I_2}{\partial n_+} = 0 , \quad \frac{\partial I}{\partial n_-} - \lambda \frac{\partial I_1}{\partial n_-} - \mu \frac{\partial I_2}{\partial n_-} = 0 , \quad (1.432b)$$

as quais conduzem a (1.405),

$$n_+ = \exp(-\lambda - \mu\epsilon_0) , \quad (1.433a)$$

$$n_- = \exp(-\lambda + \mu\epsilon_0) , \quad (1.433b)$$

absorvendo em  $\lambda$ , como em (1.412), a constante de normalização.

Ao contrário do que geralmente acontece nos problemas com multiplicadores de Lagrange, estes podem aqui ser efectivamente calculados em função das variáveis estacionarizadas. Com efeito, as fórmulas (1.433) permitem obter  $\lambda, \mu$  como funções explícitas de  $n_+, n_-$ :

$$\frac{n_+}{n_-} = (\text{equação (1.433)}) = e^{-2\mu\epsilon_0} \implies -2\mu\epsilon_0 = \log \frac{n_+}{n_-} \implies \mu = -\frac{1}{2\epsilon_0} \log \frac{n_+}{n_-} . \quad (1.434)$$

E introduzindo este resultado na expressão de um dos  $n$ , vem

$$\begin{aligned} n_+ = e^{-\lambda - \mu\epsilon_0} \implies e^\lambda &= \frac{1}{n_+} e^{-\mu\epsilon_0} = (\text{equação (1.434)}) = \frac{1}{n_+} \sqrt{\frac{n_+}{n_-}} = \sqrt{n_+ n_-} \implies \\ &\implies \lambda = -\frac{1}{2} \log(n_+ n_-) . \end{aligned} \quad (1.435)$$

Quanto à expressão da entropia, temos:

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= \log \Pr_{\max} = (\text{equação (1.432)}) = \log \text{cte} + N \log N - n_+ \log n_+ - n_- \log n_- = \\ &= (\text{equação (1.433)}) = \text{cte}^* - (-\lambda - \mu\epsilon_0) e^{-\lambda - \mu\epsilon_0} - (-\lambda + \mu\epsilon_0) e^{-\lambda + \mu\epsilon_0} = \\ &= \text{cte}^* + \lambda \left( e^{-\lambda - \mu\epsilon_0} + e^{-\lambda + \mu\epsilon_0} \right) + \mu \left( \epsilon_0 e^{-\lambda - \mu\epsilon_0} - \epsilon_0 e^{-\lambda + \mu\epsilon_0} \right) = \\ &= (\text{equação (1.432)}) = \text{cte}^* + \lambda(n_+ + n_-) + \mu(\epsilon_0 n_+ + (-\epsilon_0) n_-) , \end{aligned} \quad (1.436)$$

ou seja,

$$\frac{S}{k} = \text{cte}^+ + \lambda N + \mu E, \quad (1.437)$$

donde o mesmo valor para  $\mu$ :

$$\frac{1}{kT} = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} = \mu. \quad (1.438)$$

*Nota.* De notar que qualquer das expressões que precedem se pode escrever como função de uma só variável, por exemplo,  $n_+$ , já que  $n_- = N - n_+$ .

Assim, a energia do conjunto de  $N$  sistemas vem dada por

$$E = n_+ \epsilon_0 - n_- \epsilon_0 = n_+ \epsilon_0 - (N - n_+) \epsilon_0 = \epsilon_0(2n_+ - N) = E(n_+). \quad (1.439)$$

donde, invertendo,

$$n_+ = \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\epsilon_0} \right), \quad (1.440)$$

sendo

$$n_- = N - n_+ = \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\epsilon_0} \right).$$

Introduzindo então (1.434) em (1.438) obtemos

$$\frac{1}{kT} = \mu = -\frac{1}{2\epsilon_0} \log \frac{n_+}{n_-} = (\text{equação (1.440)}) = -\frac{1}{2\epsilon_0} \log \frac{N + \frac{E}{\epsilon_0}}{N - \frac{E}{\epsilon_0}} = \frac{1}{2\epsilon_0} \log \frac{N\epsilon_0 - E}{N\epsilon_0 + E}, \quad (1.441)$$

isto é,

$$T = \frac{2\epsilon_0}{k} \left( \log \frac{N\epsilon_0 - E}{N\epsilon_0 + E} \right)^{-1} \equiv T(E). \quad (1.442)$$

Esta fórmula conduz-nos a um surpreendente resultado, já que teremos uma *temperatura negativa* sempre que o argumento do logaritmo seja inferior a 1, isto é:

$$\frac{N\epsilon_0 - E}{N\epsilon_0 + E} < 1 \iff N\epsilon_0 - E < N\epsilon_0 + E \iff E > 0. \quad (1.443)$$

Ora esta expressão da energia total,  $E = n_+ \epsilon_0 + n_- (-\epsilon_0) = \epsilon_0(n_+ - n_-)$  — a qual pode tomar um qualquer dos valores  $N\epsilon_0, (N-1)\epsilon_0, (N-2)\epsilon_0, \dots, (-N+1)\epsilon_0, -N\epsilon_0$  — vemos que tal será o caso quando  $n_+ > n_-$ , ou seja, quando a ocupação do nível de energia superior ( $+\epsilon_0$ ) seja maior do que a do nível inferior ( $-\epsilon_0$ ).

*Exercício 8.* Representar graficamente a função (1.442),  $T = T(E)$ :

$$\frac{1}{T(E)} = \frac{k}{2\epsilon_0} \log \frac{N\epsilon - E}{N\epsilon_0 + E}. \quad (1.444)$$

A energia  $E$  pode tomar valores entre  $-N\epsilon_0$  e  $+N\epsilon_0$ , pelo que

$$0 < \frac{N\epsilon_0 - E}{N\epsilon_0 + E} < 1 \leftarrow \dots \rightarrow E > 0, \text{ etc } \dots \iff \begin{cases} T(E < 0) > 0 \\ T(E > 0) < 0 \end{cases}. \quad (1.445)$$

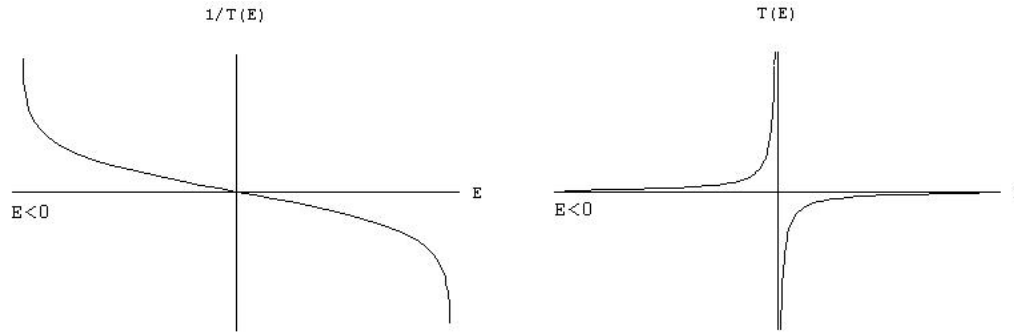


Figura 1.10: Representação gráfica da função  $T = T(E)$  — equação (1.442).

Tem-se ainda

$$\lim_{E \rightarrow \pm\infty} \frac{1}{T(E)} = (!! ) = \lim_{E \rightarrow \pm N\epsilon_0} \frac{1}{T(E)} = \lim_{E \rightarrow \pm N\epsilon_0} \frac{k}{2\epsilon_0} \log \frac{N\epsilon_0 - E}{N\epsilon_0 + E} = \mp\infty , \quad (1.446)$$

$$\frac{d}{dE} \left( \frac{1}{T} \right) = \dots = \frac{k}{2\epsilon_0} \frac{-2N\epsilon_0}{(N\epsilon_0 - E)(N\epsilon_0 + E)} < 0 . \quad (1.447)$$

Donde as formas geométricas na figura 1.10.

Subjacente a este inesperada propriedade está o facto de que, contrariamente ao que acontece nos sistemas habituais com um grande número de níveis de energia e onde por consequência um aumento de energia implica um aumento de entropia, neste exemplo com apenas dois níveis a entropia começa a diminuir a partir de um certo valor da energia, com uma ocupação crescente do nível superior.

*Nota.* As temperaturas absolutas negativas constituem uma propriedade típica de certos sistemas quânticos, mais precisamente, dos sistemas dotados de spin. Contudo, pode ver-se que a sua existência *não colide com os postulados da termodinâmica clássica* (fenomenológica), sendo perfeitamente compatível com os raciocínios aí utilizados na sua dedução, nomeadamente os que fazem intervir motores de Carnot funcionando entre duas fontes de calor.

## Capítulo 2

# Noções Elementares de Teoria Cinética

Dados experimentais vários:

- Vácuo mais perfeito:  $10^{-14}$  atmosferas  $\cong 10^7$  moléculas/mm<sup>3</sup>.

### 2.1 Lei da distribuição das velocidades

Consideremos as partículas contidas numa certa região do espaço, de volume unitário e elementar. Façamos as seguintes hipóteses:

1. Admitindo uma situação de equilíbrio, esse número de partículas é o mesmo qualquer que seja a localização no espaço do volume elementar em causa. Não o sendo, as partículas deslocar-se-iam das regiões de maior densidade para as de menor, existindo portanto fluxos de matéria — contra a hipótese do equilíbrio.
2. Supomos que existe uma densidade de probabilidade para os valores das componentes da velocidade das partículas. Mais exactamente,

$$P(\vec{v})dv \equiv P(v_1, v_2, v_3)dv_1dv_2dv_3$$

designa a *probabilidade para que uma dada partícula (contida numa região elementar unitária qualquer) tenha o valor da sua velocidade compreendido entre  $\vec{v}$  e  $\vec{v} + d\vec{v}$* . Em consequência, e designando por  $N$  o número total de partículas presentes no volume total  $V$ , segue-se que  $\frac{N}{V}P(\vec{v})d\vec{v}$  é o número de partículas que na unidade elementar de volume têm a sua velocidade entre  $\vec{v}$  e  $\vec{v} + d\vec{v}$ .

3. A hipótese seguinte consiste em supôr a independência probabilística e a inexistência de direcções privilegiadas para as componentes da velocidade. Em consequência,  $P$  vem dada pelo produto de três funções, cada uma delas dependendo apenas de uma das componentes da velocidade — e essas três funções são iguais:

$$P(\vec{v}) = f_1(v_1)f_2(v_2)f_3(v_3) = f(v_1)f(v_2)f(v_3) . \quad (2.1)$$

4. Finalmente, admitimos a isotropia das velocidades, ou seja, assumimos que a probabilidade para que uma partícula tenha um certo valor da sua velocidade depende apenas do seu módulo e é independente da sua direcção. Ou seja:

$$P(\vec{v}) = P(|\vec{v}| \equiv v, \text{versor de } \vec{v}) = (!) = P(|\vec{v}| \equiv v) = P(v^2) . \quad (2.2)$$

Em consequência, sempre que se tiver, para certas velocidades

$$v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 = \text{cte} \iff v_1 dv_1 + v_2 dv_2 + v_3 dv_3 = 0 \quad (2.3)$$

tem-se igualmente

$$P(|\vec{v}| \equiv v) = P(v^2) = \text{cte} \iff \frac{\partial P}{\partial v_1} dv_1 + \frac{\partial P}{\partial v_2} dv_2 + \frac{\partial P}{\partial v_3} dv_3 = 0 . \quad (2.4)$$

Em virtude de (2.1) esta equação escreve-se

$$f'(v_1)f(v_2)f(v_3)dv_1 + f(v_1)f'(v_2)f(v_3)dv_2 + f(v_1)f(v_2)f'(v_3)dv_3 = 0 \quad (2.5)$$

donde, dividindo por  $P = f(v_1)f(v_2)f(v_3)$ ,

$$\frac{f'(v_1)}{f(v_1)}dv_1 + \frac{f'(v_2)}{f(v_2)}dv_2 + \frac{f'(v_3)}{f(v_3)}dv_3 = 0 . \quad (2.6)$$

Pretendemos então determinar a expressão da função  $f$  obedecendo a (2.6), estando os argumentos condicionados por (2.3). Introduzimos (ver apêndice B.1) um multiplicador de Lagrange  $\lambda$ , e o problema reduz-se ao conjunto das quatro equações

$$\frac{f'(v_1)}{f(v_1)} + \lambda v_1 = 0 , \quad (2.7a)$$

$$\frac{f'(v_2)}{f(v_2)} + \lambda v_2 = 0 , \quad (2.7b)$$

$$\frac{f'(v_3)}{f(v_3)} + \lambda v_3 = 0 , \quad (2.7c)$$

$$v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 = \text{cte} . \quad (2.8)$$

Da equação (2.7a) se conclui que  $\lambda$  é apenas função de  $v_1$ . Analogamente, das outras duas se concluiu que era função exclusiva de  $v_2$  — e de  $v_3$ . Segue-se que  $\lambda$  é uma constante, donde vem para  $f$ :

$$\frac{d}{dv_1} \log f(v_1) = -\lambda v_1 \implies \log f(v_1) = -\frac{1}{2}\lambda v_1^2 + \text{cte} \implies f(v_1) = \text{cte} \cdot e^{-\frac{1}{2}\lambda v_1^2} . \quad (2.9)$$

As equações (2.7) são idênticas pelo que se tem

$$P(v) = f(v_1)f(v_2)f(v_3) = \text{cte} \cdot \exp \left[ -\frac{\lambda}{2}(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2) \right] . \quad (2.10)$$

O valor da constante obtém-se pela condição de normalização:

$$\begin{aligned}
 1 &= \iiint_{\vec{v} \in \mathbb{R}^3} \text{cte} \cdot e^{-\frac{\lambda}{2}(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2)} d\vec{v} = \\
 &= \text{cte} \left( \int_{v_1=-\infty}^{v_1=+\infty} e^{-\frac{\lambda}{2}v_1^2} dv_1 \right) \left( \int_{v_2=-\infty}^{v_2=+\infty} e^{-\frac{\lambda}{2}v_2^2} dv_2 \right) \left( \int_{v_3=-\infty}^{v_3=+\infty} e^{-\frac{\lambda}{2}v_3^2} dv_3 \right) = \\
 &= \text{cte} \left( \int_{s=-\infty}^{s=+\infty} e^{-\frac{\lambda}{2}s^2} ds \right)^3 = \text{cte} \cdot \left( \sqrt{\frac{\pi}{\lambda/2}} \right)^3, \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

ou seja,

$$\text{cte} = \left( \frac{\lambda}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (2.12)$$

donde a expressão de  $P$  é

$$P(v) = \left( \frac{\lambda}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp \left[ -\frac{\lambda}{2}(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2) \right]. \quad (2.13)$$

A constante  $\lambda$  será determinada na secção seguinte.

## 2.2 Pressão. Equação de estado de um gás perfeito

Pelo choque (suposto elástico, por hipótese) contra uma superfície normal à direcção  $Ox_1$  (ver figura 2.1) uma partícula transmite a essa superfície um impulso de  $2mv_1$ , igual à variação da componente  $x$  da sua própria impulsão ( $+mv_1$  antes do choque e  $-mv_1$  depois do choque).

Esta afirmação considera-se como decorrente do teorema da impulsão,

$$\vec{f} = m \frac{d\vec{v}}{dt} \implies \vec{f} dt = m d\vec{v} \implies \int \vec{f} dt = m \int d\vec{v}, \quad (2.14)$$

em que a força actuando a partícula é nula a não ser numa vizinhança muito pequena da parede onde existe um potencial muito intenso responsável pela inversão da componente de velocidade normal a essa parede. Assim, para um intervalo de tempo muito pequeno contendo o instante do choque com a parede, vem para a variação da impulsão,

$$\begin{aligned}
 \Delta I_1 &\equiv \int_{\tau-\delta t}^{\tau+\delta t} f_1 dt = m \int_{\tau-\delta t}^{\tau+\delta t} dv_1 = m(v_1(\tau + \delta t) - v_1(\tau - \delta t)) = m(v_1(\tau^+) - v_1(\tau^-)) = \\
 &= m[-v_1(\tau^-) - v_1(\tau^-)] = 2mv_1(\tau^-) \implies |\Delta I_1| = 2mv_1(\tau^-) \quad (2.15a)
 \end{aligned}$$

$$\Delta I_2 = 0 \quad (2.15b)$$

$$\Delta I_3 = 0 \quad (2.15c)$$

Em consequência, a pressão mais não é que o valor médio (durante um certo intervalo de tempo) destas impulsões elementares (mais exactamente das suas componentes normais)

recebidas por um elemento de superfície de área unitária. Atendendo ao grande número destes choques, a duração do intervalo de tempo considerado é quase irrelevante, o mesmo sucedendo com a dimensão do elemento de área: só para dimensões da ordem das distâncias intramoleculares é que o raciocínio deixa de ser válido — caso em que têm lugar então fenómenos do tipo de flutuação browniana, etc. À escala macroscópica, a irregularidade dos choques descontínuos aparece, em virtude do seu grande número, como um efeito contínuo e constante.

Consideremos então as partículas que num dado intervalo de tempo  $\Delta t$  chocam com a superfície  $dS$  e estão animadas de uma certa velocidade  $\vec{v}$ . Elas estão contidas num cilindro de geratrizes apoiadas sobre a fronteira de  $dS$  (área unidade) paralelas a  $\vec{v}$ , e com altura (projecção segundo  $Ox_1$ )  $\Delta t \cdot v_1$ . Este cilindro, de volume  $v_1 \cdot \Delta t$ , contém portanto  $\frac{N}{V} F(\vec{v}) \cdot v_1 \cdot \Delta t$  partículas, cada uma das quais durante o intervalo de tempo  $\Delta t$ , do impulso total fornecido por estas partículas vem então dado por

$$\frac{1}{\Delta t} \cdot 2mv_1 \cdot \frac{N}{V} P(\vec{v}) \cdot v_1 \cdot \Delta t = 2m \cdot \frac{N}{V} P(\vec{v}) \cdot v_1^2 . \quad (2.16)$$

Para obtermos a pressão resta apenas considerar as contribuições idênticas de todas as partículas, ou seja, animadas de todos os valores possíveis da velocidade:  $\underline{v_1 \in (0, +\infty)}$ ,  $v_2 \in (-\infty, +\infty)$ ,  $v_3 \in (-\infty, +\infty)$ . Donde

$$\begin{aligned} p &= \sum_{\substack{v_1 \in (0, +\infty), \\ v_2, v_3 \in (-\infty, +\infty)}} v_1 \cdot 2mv_1 \cdot \frac{N}{V} P(\vec{v}) dv = 2m \frac{N}{V} \cdot \iiint_{\substack{v_1 \in (0, +\infty), \\ v_2, v_3 \in (-\infty, +\infty)}} v_1^2 P(\vec{v}) dv = \downarrow = \\ &= 2m \frac{N}{V} \cdot \iiint_{\substack{v_1 \in (0, +\infty), \\ v_2, v_3 \in (-\infty, +\infty)}} v_1^2 \left( \frac{\lambda}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp \left[ -\frac{\lambda}{2} (v_1^2 + v_2^2 + v_3^2) \right] d\vec{v} = \\ &= 2m \frac{N}{V} \left( \frac{\lambda}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{v_1=0}^{+\infty} v_1^2 \cdot \exp \left[ -\frac{\lambda}{2} v_1^2 \right] dv_1 \cdot \left( \int_{s=-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\frac{\lambda}{2} s^2 \right] ds \right)^2 = \downarrow = \\ &= 2m \frac{N}{V} \left( \frac{\lambda}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2 \left( \frac{\lambda}{2} \right)^{3/2}} \cdot \left( \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\lambda/2}} \right)^2 = \frac{mN}{\lambda} . \end{aligned} \quad (2.17)$$

Vem então

$$p = \frac{mN}{\lambda} \quad (2.18)$$

ou seja

$$pV = N \frac{m}{\lambda} = \frac{N}{\aleph} \cdot \aleph m \lambda = n \frac{\aleph m}{\lambda} , \quad (2.19)$$

onde  $\aleph$  designa o número de Avogadro (e por conseguinte,  $n$  vem igual ao número de moléculas-grama de gás contido no volume  $V$ ). Da comparação da fórmula obtida com a equação de estado dos gases perfeitos,

$$pV = nRT , \quad (2.20)$$

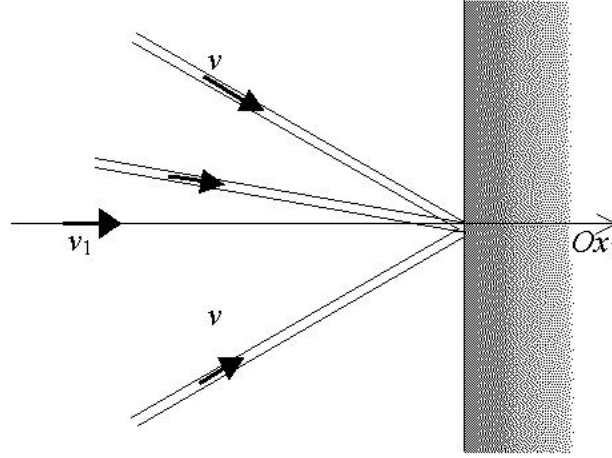


Figura 2.1: Representação do choque (elástico, por hipótese) de partículas, com diferentes velocidades, com uma parede rígida.

concluimos então que

$$RT = \frac{\aleph m}{\lambda} \iff \lambda = \frac{\aleph}{R} \cdot \frac{m}{T} \equiv \frac{1}{k} \cdot \frac{m}{T}, \quad (2.21)$$

onde definimos a constante de Boltzmann (quociente entre a constante dos gases perfeitos e o número de Avogadro),

$$k \equiv \frac{R}{\aleph}. \quad (2.22)$$

O valor assim encontrado para  $\lambda \equiv \frac{m}{kT}$  permite acabar de fixar a expressão da distribuição das velocidades de Maxwell:

$$P(\vec{v}) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left[-\frac{\frac{1}{2}m\vec{v}^2}{kT}\right]. \quad (2.23)$$

### 2.3 Aplicações elementares da distribuição de Maxwell

Começamos por acentuar a presença da energia da partícula no expoente gaussiano da expressão de  $P$  (energia total, aqui reduzida apenas à energia cinética):

$$P(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{\frac{1}{2}m\vec{v}^2}{kT}\right] \propto \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] = \exp\left[-\frac{E_{\text{cin.}}}{kT}\right]. \quad (2.24)$$

Demonstramos então as seguintes propriedades:

$$\bar{v}_1 = \bar{v}_2 = \bar{v}_3 = 0. \quad (2.25)$$

Resultado evidente, tendo em conta a simetria esférica de  $P$  no seu argumento:

$$\bar{v}_1 = \int v_1 P(\vec{v}) d\vec{v} \propto \left( \int_{v_1=-\infty}^{+\infty} v_1 \cdot e^{-\frac{mv_1^2}{2kT}} dv_1 \right) \cdot (\dots) \cdot (\dots) = 0 \quad (2.26)$$



e analogamente para as outras componentes. Temos também:

$$\overline{v_1^2} = \overline{v_2^2} = \overline{v_3^2} = \frac{kT}{m} . \quad (2.27)$$

Com efeito, vem

$$\overline{v_1^2} = \int v_1^2 P(\vec{v}) d\vec{v} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \int_{v_1=-\infty}^{+\infty} v_1^2 \cdot e^{-\frac{mv_1^2}{2kT}} dv_1 \right) \cdot \left( \int_{s=-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{ms^2}{2kT}} ds \right)^2 = \dots = \frac{kT}{m} . \quad (2.28)$$

Em consequência deste resultado, temos

$$\overline{v^2} = \overline{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2} = \overline{v_1^2} + \overline{v_2^2} + \overline{v_3^2} = 3 \cdot \frac{kT}{m} \quad (2.29a)$$

$$\overline{E_{\text{cin.}}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = 3 \cdot \frac{1}{2} kT . \quad (2.29b)$$

*Nota.* O valor da energia média de cada partícula não depende da massa das partículas, mas apenas do número (três) dos seus graus de liberdade (ver equipartição, etc.) e da temperatura!

Este modelo de partículas tem então como energia total a soma das energias cinéticas de todas as suas  $N$  partículas, ou seja,

$$U \equiv N \cdot \overline{E_{\text{cin.}}} = \downarrow = \frac{3}{2} N kT = U(T) . \quad (2.30)$$

Este resultado está em bom acordo com a lei de Joule segundo a qual a energia (que neste contexto se resume na energia cinética de todas as partículas) de um gás perfeito é função exclusiva da temperatura. A lei de Joule permite ainda concluir que  $U(T)$  é da forma

$$U = c_v T , \quad (2.31)$$

onde  $c_v$  designa o calor específico a volume constante. A fórmula (2.30) determina então (para o modelo utilizado!) o valor de  $c_v$ :

**Proposição 2.1 (Dulong–Petit).** *Nas condições anteriores, o calor específico a volume constante vale*

$$c_v = \frac{3}{2} kN . \quad (2.32)$$

As deduções anteriores podem considerar-se como uma “demonstração” no âmbito da Teoria Cinética destes resultados fundamentais de Termodinâmica — que não serão os únicos a serem obtidos deste modo...

Outra consequência da lei de Maxwell é a seguinte:

$$\bar{v} = |\overline{\vec{v}}| = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} . \quad (2.33)$$

A dedução é imediata:

$$\begin{aligned}
|\bar{\vec{v}}| = \bar{v} &= (!) = \int_{\vec{v}} v P(v^2) d\vec{v} = \iiint_{v_1, v_2, v_3} v \cdot \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{kT}} d\vec{v} = (!!)= \\
&= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_{v=0}^{v=\infty} v e^{-\frac{mv^2}{kT}} \cdot 4\pi v^2 dv = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_{v=0}^{v=\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{kT}} dv = \\
&= \left( \int_0^{+\infty} x^3 e^{-a^2 x^2} dx = \frac{1}{2a^4} \text{ (ver na secção B.2, em apêndice)} \right) = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} .
\end{aligned} \tag{2.34}$$

Como se verifica, é  $\bar{v} \neq (\bar{v}^2)^{1/2}$ . Mais precisamente, e tendo em conta o que precede,

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \dots = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \downarrow = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \cdot \bar{v} \simeq 1,085 \cdot \bar{v} . \tag{2.35}$$

*Nota.* Associado a este resultado temos a expressão  $P_v(v) \cdot dv$  que dá a probabilidade para que uma partícula qualquer tenha o seu módulo compreendido entre  $v$  e  $v + dv$ . Temos:

$$\int_{\substack{\vec{v}: \\ v_0 < |\vec{v}| < v_0 + dv_0}} P(\vec{v}) d\vec{v} = (!) = P(v_0) \cdot 4\pi v_0^2 \cdot dv_0 . \tag{2.36}$$

Introduzindo a expressão de  $P$  e abstraindo do índice 0, vem

$$P_v(v) dv \equiv 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \cdot e^{-\frac{m}{2kT} v^2} dv . \tag{2.37}$$

Analogamente se conclui que a probabilidade  $P_E(E) \cdot dE$  para que uma partícula qualquer tenha a sua energia  $E = \frac{1}{2}mv^2$  (energia total = energia cinética) compreendida entre  $E$  e  $E + dE$  é:

$$\begin{aligned}
P_E(E) dE &\equiv \int_{\substack{\vec{v}: \\ E < \frac{1}{2}m\vec{v}^2 < E + dE}} P(\vec{v}) d\vec{v} = \int_{\substack{\vec{v}: \\ \sqrt{\frac{2E}{m}} < |\vec{v}| < \sqrt{\frac{2(E+dE)}{m}} = \\ &= (!) \simeq \sqrt{\frac{2E}{m}} + \frac{dE}{\sqrt{2mE}}}} P(v) d\vec{v} = (!) = \\
&= P \left( v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \right) \cdot 4\pi \left( \sqrt{\frac{2E}{m}} \right)^2 \cdot \frac{dE}{\sqrt{2mE}} = \\
&= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[ -\frac{m}{2kT} \cdot \frac{2E}{m} \right] 4\pi \cdot \frac{2E}{m} \cdot \frac{dE}{\sqrt{2mE}} ,
\end{aligned} \tag{2.38}$$

ou seja,

$$P_E(E) dE = \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \sqrt{E} dE . \tag{2.39}$$

*Exercício 9.* Verificar directamente a constante de normalização.

No que se segue vamos calcular a expressão da probabilidade  $P_p(E)dE$  para que a energia de  $p$  partículas (soma das suas energias cinéticas) tenha valor compreendido entre  $E$  e  $E + dE$ :

$$E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_p \in (E, E + dE) . \quad (2.40)$$

Atendendo à independência entre os valores das velocidades segue-se que a probabilidade pretendida é igual à soma de todos os produtos possíveis

$$\left( \text{Prob. 1ª part.} \right) \cdot \left( \text{Prob. 2ª part.} \right) \cdot \dots \cdot \left( \text{Prob. pª part.} \right) \quad (2.41)$$

$$\left( \vec{v}_1, \vec{v}_1 + d\vec{v}_1 \right) \cdot \left( \vec{v}_2, \vec{v}_2 + d\vec{v}_2 \right) \cdot \dots \cdot \left( \vec{v}_p, \vec{v}_p + d\vec{v}_p \right)$$

em que as velocidades  $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_p$  são tais que

$$E_1(\vec{v}_1) + E_2(\vec{v}_2) + \dots + E_p(\vec{v}_p) = \frac{1}{2}m\vec{v}_1^2 + \frac{1}{2}m\vec{v}_2^2 + \dots + \frac{1}{2}m\vec{v}_p^2 \in (E, E + dE) , \quad (2.42)$$

ou seja,

$$v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_p^2 \in \left( \frac{2E}{m}, \frac{2E}{m} + \frac{2dE}{m} \right) . \quad (2.43)$$

Temos portanto

$$\begin{aligned} P_p(E)dE &= \int_{\substack{\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_p: \\ \frac{2E}{m} < v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_p^2 < \frac{2E}{m} + \frac{2dE}{m}}} P(\vec{v}_1)d\vec{v}_1 \cdot P(\vec{v}_2)d\vec{v}_2 \cdot \dots \cdot P(\vec{v}_p)d\vec{v}_p = \downarrow = \\ &= \int_{\substack{\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_p: \\ \frac{2E}{m} < v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_p^2 < \frac{2E}{m} + \frac{2dE}{m}}} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[ -\frac{m}{2\pi kT} (\vec{v}_1^2 + \vec{v}_2^2 + \dots + \vec{v}_p^2) \right] d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 \dots d\vec{v}_p . \end{aligned} \quad (2.44)$$

Trata-se de um integral de dimensão  $3p$  pelo que, definindo as  $3p$  novas variáveis

$$x_1 \equiv \sqrt{\frac{m}{2kT}} v_{1x} , \quad x_2 \equiv \sqrt{\frac{m}{2kT}} v_{1y} , \quad \dots , \quad x_{3p} \equiv \sqrt{\frac{m}{2kT}} v_{pz} , \quad (2.45)$$

vem

$$\begin{aligned} P_p(E)dE &= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}p} \cdot \int_{\substack{x_1, x_2, \dots, x_{3p}: \\ \frac{2E}{m} < \frac{2kT}{m} x_1^2 + \frac{2kT}{m} x_2^2 + \dots + \frac{2kT}{m} x_{3p}^2 < \frac{2E}{m} + \frac{2dE}{m} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \frac{E}{kT} < x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_{3p}^2 < \frac{E}{kT} + \frac{dE}{kT}}} e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_{3p}^2)} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m}} dx_1 \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m}} dx_2 \dots \sqrt{\frac{2kT}{m}} dx_{3p} = \\ &= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}p} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3p}{2}} \cdot \left[ e^{-R^2} \right]_{R^2 = \frac{E}{kT}} \cdot \delta V = \frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}}} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}(p-1)} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \delta V , \end{aligned} \quad (2.46)$$

onde  $\delta V$  designa a medida do elemento de (hiper)volume (de um espaço euclideo  $3p$ -dimensional) compreendido entre as (hiper)esferas de raios  $R$  e  $R + dR$  dados por

$$\begin{aligned} \frac{E}{kT} < x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_{3p}^2 \equiv R^2 < \frac{E}{kT} + \frac{dE}{kT} \iff \\ \iff \underline{\underline{\sqrt{\frac{E}{kT}}}} < R < \underline{\underline{\sqrt{\frac{E}{kT} + \frac{dE}{kT}}}} = \sqrt{\frac{E}{kT} \left(1 + \frac{dE}{E}\right)} \simeq \sqrt{\frac{E}{kT}} \cdot \left(1 + \frac{dE}{2E}\right) = \\ = \underline{\underline{\sqrt{\frac{E}{kT} + \frac{dE}{2\sqrt{kTE}}}}} . \end{aligned} \quad (2.47)$$

Ora sabe-se (ver secção 1.17) que a medida do (hiper)volume (num espaço euclideo  $n$ -dimensional) de uma (hiper)esfera de raio  $R$  é igual a  $C_n R^n$ , onde a constante  $C_n$  é independente de  $R$ :

$$C_n \equiv \frac{\pi^{n/2}}{\frac{n}{2} \cdot \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} . \quad (2.48)$$

Segue-se que o (hiper)volume compreendido entre as (hiper)esferas de raios  $R$  e  $R + dR$  é dada por  $C_n \cdot n \cdot R^{n-1} dR$ . O hipervolume pretendido, com

$$n \equiv 3p , \quad R \equiv \sqrt{\frac{E}{kT}} , \quad dR \equiv \frac{dE}{2\sqrt{kTE}} , \quad (2.49)$$

é então

$$\delta V = C_{3p} \cdot 3p \cdot \left(\frac{E}{kT}\right)^{\frac{3p-1}{2}} \frac{dE}{2\sqrt{kTE}} = \frac{3p \cdot C_{3p}}{2(kT)^{3p/2}} \cdot E^{\frac{3p}{2}-1} dE , \quad (2.50)$$

donde

$$\begin{aligned} P_p(E) dE &= \frac{1}{\pi^{3/2}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}(p-1)} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \frac{3p \cdot C_{3p}}{2(kT)^{\frac{3p}{2}}} \cdot E^{\frac{3p}{2}-1} dE = \dots = \\ &= \frac{3}{2} \frac{p \cdot C_{3p}}{(\pi kT)^{3/2}} \left(\frac{2}{m}\right)^{\frac{3}{2}(p-1)} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot E^{\frac{3p}{2}-1} dE . \end{aligned} \quad (2.51)$$

*Exercício 10.* Em particular, com  $p = 1$ , vem a expressão (2.39).

*Exercício 11.* Verificar directamente a constante de normalização em (2.51).

*Exercício 12.* Estudo da forma de  $P_p(E)$ :

$$P_p(E) = \text{cte} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot E^{\frac{3p}{2}-1} . \quad (2.52)$$

Ora,

$$0 = \frac{dP_p}{dE} = \dots = \text{cte} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot E^{\frac{3p}{2}-2} \left(-\frac{E}{kT} + \left(\frac{3p}{2} - 1\right)\right) \implies E = \left(\frac{3p}{2} - 1\right) kT . \quad (2.53)$$

O valor máximo é tomado para

$$E_{\max} = \left(\frac{3p}{2} - 1\right) kT \quad (2.54)$$

e para  $p \gg 1$  vem (equipartição)

$$E = \left( \frac{3p}{2} - 1 \right) kT \simeq 3p \cdot \frac{1}{2} kT, \quad (2.55)$$

ou seja: o valor máximo e o valor médio coincidem! Calculemos os pontos de inflexão.

$$\begin{aligned} 0 = \frac{d^2 P_p}{dE^2} &= \text{cte} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot E^{\frac{3p}{2}-3} \left\{ \left[ -\frac{E}{kT} + \left( \frac{3p}{2} - 2 \right) \right] \left[ -\frac{E}{kT} + \left( \frac{3p}{2} - 1 \right) \right] - \frac{E}{kT} \right\} = \\ &= \dots = \text{cte} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot E^{\frac{3p}{2}-3} \left[ \frac{E^2}{(kT)^2} - \frac{E}{kT} \left( \frac{3p}{2} - 2 \right) + \left( \frac{3p}{2} - 2 \right) \left( \frac{3p}{2} - 1 \right) \right] = 0. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Continuando:

$$\begin{aligned} E^2 - kT \left( \frac{3p}{2} - 2 \right) E + (kT)^2 \left( \frac{3p}{2} - 2 \right) \left( \frac{3p}{2} - 1 \right) &= 0 \implies \\ \implies 2 \cdot E &= kT(3p - 2) \pm \sqrt{k^2 T^2 (3p - 2)^2 - 4(kT)^2 \left( \frac{3p}{2} - 2 \right) \left( \frac{3p}{2} - 1 \right)} = \\ &= kT(3p - 2) \pm \sqrt{k^2 T^2 (6p - 4)} = kT(3p - 2) \cdot \left( 1 \pm \sqrt{\frac{2}{3p - 2}} \right), \end{aligned} \quad (2.57)$$

ou seja,

$$E = kT \left( \frac{3}{2}p - 1 \right) \cdot \left( 1 \pm \sqrt{\frac{2}{3p - 2}} \right). \quad (2.58)$$

Para grandes valores de  $p$ , a dispersão desaparece, isto é, os dois pontos de inflexão tendem portanto para a coincidência: trata-se de um máximo muito acusado — e sobre o valor médio.

## 2.4 Distribuição de probabilidade para a velocidade relativa

Dadas duas partículas quaisquer do gás, de velocidades (absolutas...)  $\vec{v}_1$  e  $\vec{v}_2$  vem, pela lei de Maxwell,

$$P(\vec{v}_1) = \text{cte} \cdot \exp \left[ -\frac{\frac{1}{2} m \vec{v}_1^2}{kT} \right], \quad (2.59a)$$

$$P(\vec{v}_2) = \text{cte} \cdot \exp \left[ -\frac{\frac{1}{2} m \vec{v}_2^2}{kT} \right]. \quad (2.59b)$$

Atendendo a que se trata de possibilidades independentes, segue-se que a probabilidade para que se tenha, simultaneamente, o valor  $\vec{v}_1$ ,  $d\vec{v}_1$  para a velocidade da primeira partícula e o valor  $\vec{v}_2$ ,  $d\vec{v}_2$  para a segunda, vem dada pelo produto

$$P(\vec{v}_1, d\vec{v}_1; \vec{v}_2, d\vec{v}_2) = \text{cte} \exp \left[ -\frac{m}{2kT} (\vec{v}_1^2 + \vec{v}_2^2) \right] d\vec{v}_1 d\vec{v}_2. \quad (2.60)$$

A partir de  $\vec{v}_1$  e  $\vec{v}_2$  consideramos agora os seguintes vectores

$$\vec{\omega} \equiv \vec{v}_1 - \vec{v}_2, \quad \vec{\theta} \equiv \frac{1}{2}(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) \quad (2.61)$$

ou seja

$$\vec{v}_1 = \vec{\theta} + \frac{1}{2}\vec{\omega}, \quad \vec{v}_2 = \vec{\theta} - \frac{1}{2}\vec{\omega}. \quad (2.62)$$

Como é óbvio,  $\vec{\omega}$  é a velocidade relativa (da partícula 1 relativamente à partícula 2) e  $\vec{\theta}$  é a velocidade do centro de massa das duas partículas (como ambas têm a mesma massa, o centro de massa está situado na semi-distância entre as duas partículas). O nosso objectivo é determinar, a partir da probabilidade (2.60) a expressão  $P(\vec{\theta}, d\vec{\theta}; \vec{\omega}, d\vec{\omega})$  da probabilidade para que as partículas apresentem um certo valor  $\vec{\omega}, d\vec{\omega}$  para a sua velocidade relativa e um valor  $\vec{\theta}, d\vec{\theta}$  para a velocidade do seu centro de massa. Ora como se tem

$$\vec{v}_1^2 + \vec{v}_2^2 = \left(\vec{\theta} + \frac{1}{2}\vec{\omega}\right)^2 + \left(\vec{\theta} - \frac{1}{2}\vec{\omega}\right)^2 = \dots = 2\vec{\theta}^2 + \frac{1}{2}\vec{\omega}^2 \quad (2.63)$$

e também

$$d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 = \frac{\partial(\vec{v}_1, \vec{v}_2)}{\partial(\vec{\theta}, \vec{\omega})} d\vec{\theta} d\vec{\omega} = \dots = \begin{bmatrix} \frac{\partial(\vec{v}_1)}{\partial(\vec{\theta})} & \frac{\partial(\vec{v}_2)}{\partial(\vec{\omega})} \\ \frac{\partial(\vec{v}_2)}{\partial(\vec{\theta})} & \frac{\partial(\vec{v}_1)}{\partial(\vec{\omega})} \end{bmatrix} = \dots = \begin{bmatrix} \mathbf{1}_{(3)} & \frac{1}{2}\mathbf{1}_{(3)} \\ \mathbf{1}_{(3)} & -\frac{1}{2}\mathbf{1}_{(3)} \end{bmatrix} = \mathbf{1} \quad (2.64)$$

segue-se, introduzindo estas expressões em (2.60),

$$P = \text{cte} \cdot \exp\left[-\frac{m}{2kT}\left(2\vec{\theta}^2 + \frac{1}{2}\vec{\omega}^2\right)\right] d\vec{\theta} d\vec{\omega} \equiv P(\vec{\theta}, d\vec{\theta}; \vec{\omega}, d\vec{\omega}). \quad (2.65)$$

*Exercício 13.* Escrevamos a expressão para constante de normalização. A partir de (2.65), e por integração em  $\vec{\theta}$ , obtém-se a probabilidade para que as duas partículas apresentem um certo valor para a sua velocidade relativa (qualquer que seja o valor da velocidade do seu centro de massa):

$$\begin{aligned} P(\vec{\omega}) d\vec{\omega} &= \int_{\vec{\theta} \in \mathbb{R}^3} \text{cte} \cdot \exp\left[-\frac{m}{2kT}\left(2\vec{\theta}^2 + \frac{1}{2}\vec{\omega}^2\right)\right] d\vec{\theta} d\vec{\omega} = \\ &= \text{cte} \cdot \exp\left(-\frac{m}{4kT}\vec{\omega}^2\right) d\vec{\omega} \cdot \int_{\vec{\theta} \in \mathbb{R}^3} \exp\left(-\frac{m}{kT}\vec{\theta}^2\right) d\vec{\theta} = \text{cte}' \cdot \exp\left(-\frac{m}{4kT}\vec{\omega}^2\right) d\omega. \end{aligned} \quad (2.66)$$

A constante de normalização é imediata e vem

$$P(\vec{\omega}) d\vec{\omega} = \left(\frac{m}{\pi 4kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m}{4kT}\vec{\omega}^2\right) d\vec{\omega}. \quad (2.67)$$

De notar a simetria esférica no argumento  $\vec{\omega}$ . Uma aplicação que adiante utilizaremos refere-se ao valor médio do módulo da velocidade relativa. O seu cálculo decorre de (2.67),

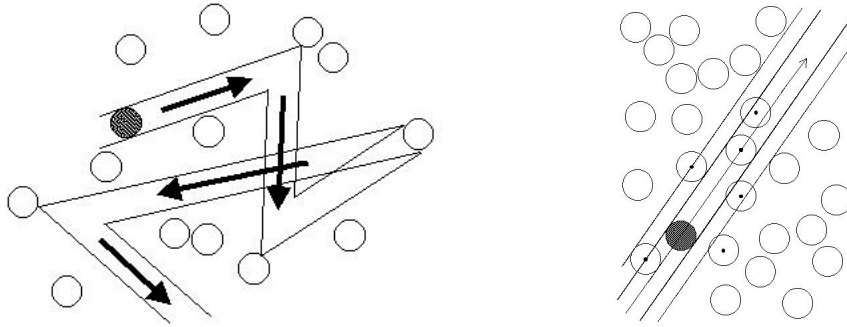


Figura 2.2: Representação das colisões de uma partícula (a sombreado) com outras partículas presentes no meio.

vindo então

$$\begin{aligned}
 |\overline{\vec{\omega}}| = \overline{\omega} &= \int_{\vec{\omega} \in \mathbb{R}^3} \omega \cdot P(\omega) d\vec{\omega} = \int_{\vec{\omega} \in \mathbb{R}^3} \omega \cdot \left( -\frac{m}{4kT} \omega^2 \right) d\vec{\omega} = \\
 &= \left( \frac{m}{\pi 4kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_{\omega=0}^{+\infty} \omega \cdot e^{-\frac{m}{4kT} \omega^2} \cdot 4\pi \omega^2 d\omega = 4\pi \left( \frac{m}{\pi 4kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_{\omega=0}^{+\infty} \omega^3 \cdot e^{-\frac{m}{4kT} \omega^2} d\omega = \\
 &= \left[ \int_0^{+\infty} x^3 e^{-a^2 x^2} dx = \frac{1}{2a^4} \text{ (secção B.2, em apêndice)} \right] = 4\pi \left( \frac{m}{\pi 4kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2 \left( \frac{m}{4kT} \right)^2}, \tag{2.68}
 \end{aligned}$$

ou seja,

$$|\overline{\vec{\omega}}| = 4\sqrt{\frac{kT}{\pi m}}. \tag{2.69}$$

*Nota.* Comparando este resultado com o valor médio do módulo da velocidade (absoluta) acima encontrado (equação (2.33)), vem que

$$|\overline{\vec{\omega}}| = 4\sqrt{\frac{kT}{\pi m}} = \downarrow = \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \downarrow = \sqrt{2} \cdot \overline{v}. \tag{2.70}$$

## 2.5 Livre percurso médio

Ao deslocar-se no seio do gás (cujas moléculas, todas idênticas, assimilaremos a esferas rígidas com um certo raio  $r$  — abandonando portanto o modelo de gás perfeito) qualquer molécula vai chocando com as que encontra na sua trajectória, e estas são (ver figura 2.2) as que se situam no interior dum cilindro (quadrado) cujas geratrizes se apoiam sobre a fronteira da molécula (área da base igual a  $\pi r^2$ ) e são paralelas à sua velocidade.

É claro que para efeitos de cálculo do número de choques que a molécula vai sofrendo, podemos considerá-la como uma esfera com *o dobro* do seu raio,  $\sigma \equiv 2r$ , desde que assimilarmos as restantes moléculas de gás a pontos materiais coincidentes com a posição dos centros

das respectivas esferas (ver figura 2.2, do lado direito). Para o mesmo efeito, é também claro que podemos abstrair das mudanças de velocidade a seguir a cada choque, já que o gás se encontra em equilíbrio (densidade constante) e as suas propriedades são isotrópicas. Por outras palavras, o número de moléculas (reduzidas aos seus centros) que se encontram no interior do cilindro quebrado é igual ao das que se encontrariam no interior de um cilindro com geratrizes alinhadas segundo *uma certa velocidade constante* (não afectada pelos choques). Como se depreende, a adopção de um valor  $v_m$  para esta velocidade constante é determinante nesta teoria.

Pelo que precede, segue-se que o número de choques sofrido por unidade de tempo pela molécula no seu movimento é igual ao produto do volume varrido pela molécula (o volume do cilindro acima referido, com área da base  $\pi\sigma^2 = \pi 4r^2$  e comprimento igual à velocidade  $v_m$  da molécula) pelo número de moléculas existentes por unidade de volume,  $\rho \equiv \frac{N}{V} = \text{cte}$ . Ou seja:

$$\tilde{n} = \pi\sigma^2 \cdot v_m \cdot \frac{N}{V} = \pi 4r^2 \cdot v_m \cdot \frac{N}{V}. \quad (2.71)$$

Tomando então, numa primeira aproximação para esta velocidade, o valor acima encontrado para o valor médio da velocidade (absoluta) das moléculas do gás (equação (2.33)) vem,

$$\tilde{n} = \pi\sigma^2 \cdot \bar{v} \cdot \frac{N}{V} = \pi 4r^2 \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \cdot \frac{N}{V}. \quad (2.72)$$

E tomando (o que poderá ser mais correcto) a expressão acima encontrada para o valor médio do módulo da velocidade relativa (equação (2.70)), viria

$$\tilde{n} = \pi\sigma^2 \cdot \bar{w} \cdot \frac{N}{V} = \pi 4r^2 \cdot \sqrt{2} \cdot \bar{v} \cdot \frac{N}{V} = \pi 4r^2 \cdot \sqrt{2} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \cdot \frac{N}{V}. \quad (2.73)$$

E outras expressões, mais precisas, se poderiam apresentar para a velocidade nesta fórmula. De todos os modos, e independentemente desse valor, definimos o seguinte:

**Definição 2.1 (livre percurso médio).** (Em inglês, ‘mean free path’; em francês, ‘libre parcours moyen’.) Para uma molécula qualquer de gás, considerando a distância média percorrida pela molécula entre dois choques consecutivos, é o valor esse que é naturalmente dado pelo quociente da distância total percorrida durante um certo intervalo de tempo pelo número de choques ocorridos durante esse percurso, ou seja,

$$\bar{d} \equiv \frac{v_m \cdot t}{\tilde{n} \cdot t} = \frac{v_m}{\tilde{n}} = (\text{equação (2.71)}) = \frac{v_m}{\pi\sigma^2 \cdot v_m \cdot \frac{N}{V}} = \frac{1}{\pi\sigma^2 \cdot \frac{N}{V}}, \quad (2.74)$$

expressão esta que não depende do instante de tempo (equilíbrio, etc.) nem do valor adoptado para a velocidade  $v_m$ .

## 2.6 Teorema do virial

**Definição 2.2 (virial).** Dado um conjunto de  $N$  partículas em que a partícula número  $k$  está identificada pelo seu raio vector  $\vec{r}_k$  e é actuada pela força total  $\vec{F}_k$ , designa-se por *virial* deste sistema a grandeza

$$\mathcal{V} \equiv \sum_k \vec{r}_k \cdot \vec{F}_k. \quad (2.75)$$



Para uma só partícula tem-se

$$\vec{r}_k \cdot \vec{F}_k = (\text{Newton}) = \vec{r}_k \cdot m\ddot{\vec{r}}_k = m \left( \underline{\dot{\vec{r}}_k \cdot \dot{\vec{r}}_k} + \dot{\vec{r}}_k \cdot \ddot{\vec{r}}_k - \underline{\dot{\vec{r}}_k \cdot \dot{\vec{r}}_k} \right) = m \left[ \frac{d}{dt} (\vec{r}_k \cdot \dot{\vec{r}}_k) - \dot{\vec{r}}_k^2 \right]. \quad (2.76)$$

Considerando o primeiro e último membros e tomando o valor médio ao longo do tempo, vem então

$$\begin{aligned} \overline{\vec{r}_k \cdot \vec{F}_k}^{(t)} &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^\tau \vec{r}_k(t) \cdot \vec{F}_k(t) dt = m \cdot \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left[ \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d}{dt} (\vec{r}_k \cdot \dot{\vec{r}}_k) dt - \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \dot{\vec{r}}_k^2 dt \right] = \\ &= m \cdot \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left[ \frac{1}{\tau} [\vec{r}_k \cdot \dot{\vec{r}}_k]_0^\tau - \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \dot{\vec{r}}_k^2 dt \right]. \end{aligned} \quad (2.77)$$

O primeiro termo do último membro vem nulo, já que não há razão para supôr que as velocidades podem ser infinitas, e também porque o sistema é suposto confinado no espaço. Donde,

$$\overline{\vec{r}_k \cdot \vec{F}_k}^{(t)} = - \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau m \dot{\vec{r}}_k^2 dt = ! = - \overline{\dot{\vec{r}}_k^2}^{(t)}. \quad (2.78)$$

Substituímos agora a média no tempo pela sua média espacial e vem

$$\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \vec{r}_k \cdot \vec{F}_k = - \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N m \dot{\vec{r}}_k^2, \quad (2.79)$$

ou seja,

$$\mathcal{V} \equiv \sum_k \vec{r}_k \cdot \vec{F}_k = - \sum_{k=1}^N m \dot{\vec{r}}_k^2 = -2E_{\text{cin.}}, \quad (2.80)$$

que é a expressão do teorema do virial.

*Nota.* A substituição da média “no tempo” pela média “no espaço” é o ingrediente fundamental desta dedução e constitui uma aplicação da chamada hipótese *ergódica* a qual, numa versão simplificada, se pode apresentar do seguinte modo:

*Proposição 2.2 (hipótese ergódica).* Consideramos uma dada grandeza física (neste caso, o virial), definida para

1. um sistema (neste caso, uma partícula); e
2. um conjunto formado por um grande número de sistemas idênticos em interacção ( $N \gg 1$  partículas).

No caso 1 calculamos a média dos valores que a grandeza toma para o sistema ao longo do tempo — média “no tempo”. No caso 2 consideramos num dado instante qualquer, fixo, a média dos valores que essa grandeza apresenta, nesse instante, em cada um dos sistemas formando o conjunto — média “no espaço”. A hipótese ergódica afirma a igualdade das duas médias.

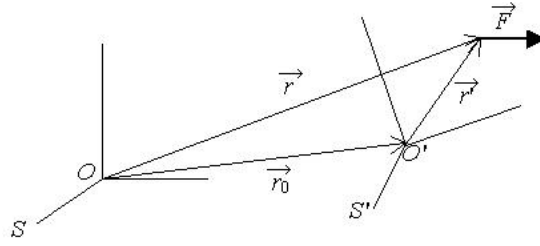


Figura 2.3: O referencial  $S'$  é o da partícula-alvo, actuada por uma força  $\vec{F}$  em  $\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{r}'$ .

A definição do virial faz intervir a força *total* actuando cada partícula. Segue-se que cada tipo de força vai dar lugar a um termo de virial, dito *coeficiente do virial* associado a esse tipo de força. Por exemplo, e considerando as forças mais importantes (e cuja contribuição para o virial será adiante estudada) — forças de choque entre as moléculas e as paredes do recipiente, forças à distância actuando entre as moléculas, forças de choque entre as moléculas, etc. — virá o virial decomposto nas respectivas contribuições:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{V} &\equiv \sum_k \vec{r}_k \cdot \vec{F}_k = \\
 &= \sum_k \vec{r}_k \cdot \vec{F}_k \text{ (choque c/parede)} + \sum_k \vec{r}_k \cdot \vec{F}_k \text{ (força intramolecular à distância)} + \sum_k \vec{r}_k \cdot \vec{F}_k \text{ (choques entre moléculas)} + \text{etc} \dots = \quad (2.81) \\
 &= \mathcal{V} \text{ (choque c/parede)} + \mathcal{V} \text{ (força intramolecular à distância)} + \mathcal{V} \text{ (choques entre moléculas)} + \dots
 \end{aligned}$$

*Nota.* Deve notar-se que a origem das coordenadas (que é a origem dos raios vectores) é independente da definição do virial, *desde que* as forças em questão tenham resultante nula (o que é efectivamente o caso para cada um dos diferentes tipos de força considerados!). Com efeito, sendo  $\vec{r}_k = \vec{r}_k' + \vec{r}_0$  e  $\sum_k \vec{F}_k = 0$ , vem

$$\mathcal{V}' = \sum_k \vec{r}_k' \cdot \vec{F}_k = \sum_k (\vec{r}_k - \vec{r}_0) \cdot \vec{F}_k = \sum_k \vec{r}_k \cdot \vec{F}_k - \vec{r}_0 \cdot \left( \sum_k \vec{F}_k \right) = \sum_k \vec{r}_k \cdot \vec{F}_k = \mathcal{V}. \quad (2.82)$$

## 2.7 O teorema do virial e a equação de estado dos gases perfeitos

Na primeira aplicação do teorema do virial consideramos de novo o gás perfeito e as moléculas pontuais. Em consequência, a expressão da energia cinética vem dada por (usando a equipartição)

$$E_{\text{cin}} = N \cdot \overline{E_{\text{cin}}} = \downarrow = N \cdot \frac{3}{2} kT,$$

donde a equação do virial

$$\mathcal{V} \equiv \sum_k \vec{r}_k \cdot \vec{F}_k = -2E_{\text{cin}} = -3NkT. \quad (2.83)$$

Por outro lado as partículas, sem dimensões, não podem chocar entre si, mas fazem-no naturalmente com as paredes do recipiente. Ou seja: as únicas forças presentes na expressão do virial são as forças intervenientes neste tipo de choque as quais são nulas fora da superfície do recipiente e estão distribuídas continuamente sobre essa superfície sob a forma de pressão uniforme. Podemos então aproximar<sup>1</sup> a expressão do somatório por um integral da forma seguinte:

$$\mathcal{V}_{\text{(choque c/ parede)}} = \sum_k \vec{r}_k \cdot \vec{F}_k = (!) = \iint_{\mathcal{FD}} \vec{r} \cdot d\vec{F} = \iint_{\mathcal{FD}} \vec{r} \cdot (-pd\vec{S}) = -p \iint_{\mathcal{FD}} \vec{r} \cdot \vec{n} dS, \quad (2.84)$$

em que  $\mathcal{FD}$  designa a fronteira de  $\mathcal{D}$ , domínio de volume  $V$ , em cujo interior se encontra o gás. Aplicando o teorema de Gauss, obtemos

$$\mathcal{V}_{\text{(choque c/ parede)}} = -p \iint_{\mathcal{FD}} \vec{r} \cdot \vec{n} dS = (\text{Gauss}) = -p \iiint_V (\text{div } \vec{r}) dV = -3pV, \quad (2.85)$$

onde, por (2.83) e (2.85), a equação dos gases perfeitos,

$$pV = NkT = ! = n\aleph kT \equiv nRT. \quad (2.86)$$

*Nota.* Repare-se que:

1.  $N$  = número de moléculas no volume  $V$  = número de moléculas-grama no volume  $V$   $\times$  número de Avogadro  $\equiv n \cdot \aleph$ .
2.  $R = \aleph k \equiv$  constante dos gases perfeitos.

## 2.8 Coeficiente do virial das forças intramoleculares

Consideramos agora a contribuição das forças intramoleculares para o virial,

$$\sum_k \vec{r}_k \cdot \vec{F}_{k(\text{forças intramoleculares})}.$$

Dada então uma certa partícula com raio vector  $\vec{r}$ , admitimos que qualquer outra partícula, com raio vector  $\vec{r}'$ , acua sobre ela por meio de uma força, que designaremos por  $\vec{F}_{\vec{r},\vec{r}'}$ , e que deriva de um potencial, função exclusiva da distância  $\vec{R} \equiv \vec{r} - \vec{r}'$  entre as duas partículas. Naturalmente, para a força  $\vec{F}_{\vec{r},\vec{r}'}$  actuando “sobre”  $\vec{r}'$  e “devida a”  $\vec{r}$ , teremos  $\vec{F}_{\vec{r}',\vec{r}} = -\vec{F}_{\vec{r},\vec{r}'}$ . Vem então

$$\begin{aligned} \vec{F}_{\vec{r},\vec{r}'} &= -\text{grad}_{(\vec{r})} U \left( \left| \vec{R} \right| \equiv R \equiv \left| \vec{r} - \vec{r}' \right| \right) = \\ &= -\frac{\partial U}{\partial x_1} \tilde{e}_1 - \frac{\partial U}{\partial x_2} \tilde{e}_2 - \frac{\partial U}{\partial x_3} \tilde{e}_3 = -\frac{dU}{dR} \cdot \frac{\partial R}{\partial x_1} \tilde{e}_1 - \dots = -\frac{dU}{dR} \cdot \frac{x_1 - x'_1}{R} \tilde{e}_1 - \dots, \end{aligned} \quad (2.87)$$

ou seja,

$$\vec{F}_{\vec{r},\vec{r}'} = -\frac{dU}{dR} \cdot \frac{\vec{R}}{R}, \quad \vec{F}_{\vec{r}',\vec{r}} = +\frac{dU}{dR} \cdot \frac{\vec{R}}{R}. \quad (2.88)$$

<sup>1</sup>Com algumas cautelas!

Segue-se para o termo correspondente do virial

$$\begin{aligned}
\mathcal{V} \quad (\text{forças intramoleculares}) &= \sum_{\text{(todas as partículas)}} \vec{r}_k \cdot \vec{F}_{k(\text{f. int.})} = ! = \sum_{\text{(todos os pares } \vec{r} \neq \vec{r}') } \left( \vec{r} \cdot \vec{F}_{\vec{r},\vec{r}'} + \vec{r}' \cdot \vec{F}_{\vec{r}',\vec{r}} \right) = \downarrow = \\
&= \sum_{\text{(todos os pares } \vec{r} \neq \vec{r}') } \left( -\vec{r} \cdot \frac{dU}{dR} \cdot \frac{\vec{R}}{R} + \vec{r}' \cdot \frac{dU}{dR} \cdot \frac{\vec{R}}{R} \right) = \\
&= - \sum_{\text{(todos os pares } \vec{r} \neq \vec{r}') } \frac{dU}{dR} \cdot \frac{1}{R} \left( (\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{R} \right) = \downarrow = \\
&= - \sum_{\text{(todos os pares } \vec{r} \neq \vec{r}') } \frac{dU}{dR} \cdot \frac{1}{R} \vec{R}^2 = - \sum_{\text{(todos os pares } \vec{r} \neq \vec{r}') } \frac{dU}{dR} \cdot R .
\end{aligned} \tag{2.89}$$

Tal como acima, e tendo em conta o elevado número de moléculas do gás presentes em qualquer elemento de volume, vamos substituir o somatório por um integral. Para isso, e fixando uma dada molécula na posição  $\vec{r}$ , consideramos todas as moléculas que se encontram à distância  $R$ , a menos de  $dR$ , daquela. Cada uma delas contribuirá com um termo da forma  $R \frac{dU}{dR}$  para o somatório do virial. Ora o número dessas moléculas é dado pelo produto da densidade  $N/V$  pela medida do volume compreendido entre duas esferas concêntricas de raios  $R$  e  $R + dR$ . Donde a contribuição para o virial

$$-\frac{dU}{dR} R \cdot 4\pi R^2 dR \cdot \frac{N}{V} = -4\pi \frac{N}{V} R^3 \frac{dU}{dR} dR . \tag{2.90}$$

Para tomarmos em conta todas as moléculas que agem sobre  $\vec{r}$ , temos de integrar esta expressão sobre todos os valores possíveis de  $R$ .

*Nota.* Não sendo as moléculas pontuais, mas de raio  $\sigma$  não nulo, segue-se que a integração não pode incluir a região  $0 \leq R \leq \sigma$ :

$$\frac{1}{2} N \cdot \left( -4\pi \frac{N}{V} \int_{\underline{R=\sigma}}^{R=+\infty} R^3 \frac{dU}{dR} dR \right) . \tag{2.91}$$

As forças intramoleculares — bem como os seus gradientes — tendem, em geral, muito depressa para zero, assegurando uma convergência rápida do integral.

Esta contribuição para o virial é devida à partícula localizada em  $\vec{r}$ . Para obter a expressão final do virial  $\mathcal{V}_{\text{int}}$  relativo às forças intramoleculares, há que somar no argumento  $\vec{r}$ , ou seja, multiplicar simplesmente pelo número  $N$  de moléculas presentes no volume  $V$  do gás — e dividir por 2 (de modo a não repetir, na integração, as moléculas que já foram

previamente incluídas no cômputo total):

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{\text{int}} = -2\pi \frac{N^2}{V} \int_{\underline{R}=\sigma}^{R=+\infty} R^3 \frac{dU}{dR} dR = -2\pi \frac{N^2}{V} \left\{ [UR^3]_{R=\sigma}^{R=+\infty} - \int_{\underline{R}=\sigma}^{R=+\infty} U \cdot 3R^2 dR \right\} = \\ -2\pi \frac{N^2}{V} \left\{ \lim_{R \rightarrow \infty} R^3 U(R) - \sigma^3 U(R = \sigma) - 3 \int_{\underline{R}=\sigma}^{R=+\infty} R^2 U(R) dR \right\}. \quad (2.92) \end{aligned}$$

E assumindo uma diminuição suficientemente rápida de  $U$  para grandes valores do seu argumento, vem

$$\mathcal{V}_{\text{int}} \equiv 2\pi \frac{N^2}{V} \sigma^3 U(\sigma) + 6\pi \frac{N^2}{V} \int_{\underline{R}=\sigma}^{R=+\infty} R^2 U(R) dR. \quad (2.93)$$

Como se vê, este termo do virial depende da densidade  $N/V$ , da dimensão das moléculas ( $\sigma$ ) e, naturalmente, da forma do potencial  $U$ . Introduzindo  $\mathcal{V}_{\text{int}}$  na equação do virial, obtém-se

$$-3NkT = -3nRT = \mathcal{V} = -3pV + \mathcal{V}_{\text{int}}, \quad (2.94)$$

donde a forma “corrigida” da equação dos gases perfeitos

$$pV = nRT + \frac{1}{3} \mathcal{V}_{\text{int}}. \quad (2.95)$$

## 2.9 Coeficiente do virial dos choques moleculares

Vamos calcular o termo do virial associado às forças e choques ocorrendo entre as moléculas do gás, forças essas que são praticamente inexistentes salvo aquando do contacto entre essas moléculas (o seu ponto de aplicação é portanto esse ponto de impacto). Antes, porém, fazemos notar o seguinte: partindo da definição do virial correspondente, vem

$$\mathcal{V}_{\text{(choques entre moléculas)}} = \sum \vec{r} \cdot \vec{F}_{\text{(choques entre moléculas)}} = N \cdot \frac{1}{N} \sum \vec{r} \cdot \vec{F} = (\text{ergodismo!}) = N \cdot \overline{\vec{r} \cdot \vec{F}^{(t)}}. \quad (2.96)$$

Ora se as moléculas fossem efectivamente pontuais (e não, como consideramos agora, com raio  $\sigma$  não nulo), teríamos (e abstraindo da noção algo contraditória de choque entre dois pontos...) que  $\vec{r}$  (ponto de aplicação da força = posição da molécula) e  $\vec{F}$  (força actuante sobre a molécula localizada em  $\vec{r}$ ) eram independentes. De notar que tal não acontece com os tipos de forças anteriormente considerados: no caso das forças de pressão a força dependia da posição da parede do recipiente, e no caso das forças intramoleculares, existe mesmo uma expressão analítica para essa dependência — através da forma de  $U(R)$ . Sendo então  $\vec{r}$  e  $\vec{F}$  independentes, vem

$$\mathcal{V}_{\text{(choque entre moléculas)}} = N \cdot \overline{\vec{r} \cdot \vec{F}^{(t)}} = ! = N \cdot \overline{\vec{r}^{(t)}} \cdot \overline{\vec{F}^{(t)}} = 0 \quad (2.97)$$

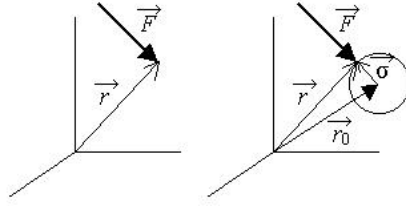


Figura 2.4: No esquema da esquerda consideram-se as moléculas pontuais (isto é, com raio nulo). No esquema da direita, considera-se a situação — abordada nesta secção — em que a partícula tem raio  $|\vec{\sigma}| \neq 0$ .

já que naturalmente se tem  $\overline{\vec{F}}^{(t)} = 0$  e  $\overline{\vec{r}}^{(t)} = \text{cte} < \infty$ . Tal já não acontecerá se  $\sigma \neq 0$  — pois que  $\vec{r}$  designará agora o ponto de impacto das duas moléculas:  $\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{\sigma}$ , onde  $\vec{r}_0$  identifica o centro da molécula e  $\vec{\sigma}$  é o vector unindo este centro ao ponto de impacto. Ora é claro que se  $\vec{F}$  e  $\vec{r}_0$  são independentes, já  $\vec{F}$  e  $\vec{\sigma}$  não serão:

$$\overline{\vec{r} \cdot \vec{F}} = \overline{(\vec{r}_0 + \vec{\sigma}) \cdot \vec{F}} = \overline{\vec{r}_0 \cdot \vec{F}} + \overline{\vec{\sigma} \cdot \vec{F}} = \overline{\vec{r}_0 \cdot \vec{F}} + \overline{\vec{\sigma} \cdot \vec{F}} = \left[ \overline{\vec{F}} = 0 \right] = \overline{\vec{\sigma} \cdot \vec{F}}. \quad (2.98)$$

Nota.  $\overline{\vec{\sigma} \cdot \vec{F}} \neq \overline{\vec{\sigma}} \cdot \overline{\vec{F}} = 0!$

Passamos então ao cálculo do referido coeficiente do virial:

$$\mathcal{V}_{\text{(choque entre moléculas)}} = N \cdot \overline{\vec{r} \cdot \vec{F}}^{(t)} = \downarrow = N \cdot \overline{\vec{\sigma} \cdot \vec{F}}^{(t)} = N \cdot \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{t=\tau} \vec{\sigma} \cdot \vec{F} dt = N \int_{t=0}^{t=\tau=1} \vec{\sigma} \cdot \vec{F} dt. \quad (2.99)$$

Nota. O elevado número de choques, mesmo em intervalos de tempo muito pequenos<sup>2</sup>, permite tomar para  $\tau$  um valor relativamente pequeno (unidade), trazidindo o facto de que o valor médio é atingido muito rapidamente.

No integrando do último membro está presente o produto interno do raio vector da superfície (esférica) da molécula pela variação da impulsão,  $\vec{F} dt$ , sofrida pela molécula durante a unidade de tempo e devida ao impacto das outras. Neste cálculo, não só vamos supôr (como acima fizemos) que a molécula de referência é tomada com raio  $\sigma = 2r$  enquanto as que chocam com ela são supostas pontuais, como ainda consideramos a molécula de referência como estando *fixa* (donde o referencial com origem no seu centro e solidário com o movimento) e estudamos o impacto que as outras moléculas (pontuais) no seu movimento (*movimento relativo* à molécula considerada, de velocidade  $\vec{\omega}$ ) provocam nesta.

Considerando o choque como *elástico* segue-se que depois de cada colisão as componentes de  $\vec{\omega}$  são as mesmas com excepção da componente segundo  $\vec{n}$ , a normal à esfera no local de impacto (daí a dependência em  $\vec{\sigma}$ !), a qual fica com o sinal trocado. Para obtermos a variação da impulsão devida a esse choque temos portanto de calcular o produto interno da impulsão (relativa)  $m\vec{\omega}$  com  $\vec{\sigma}$  e multiplicar por 2.

O integral vem portanto igual a

$$\sum 2m\vec{\omega} \cdot \vec{\sigma} = \sum 2m\omega\sigma \cos \theta,$$

<sup>2</sup>Ver nota na página 117.

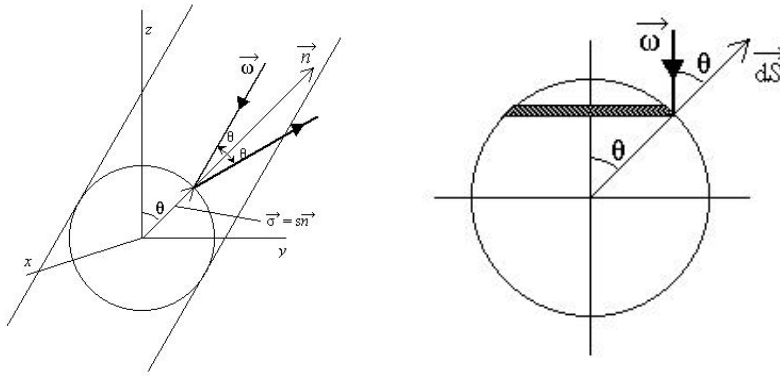


Figura 2.5: Representação da colisão de partículas com velocidade  $\vec{\omega}$  segundo um ângulo  $\theta$  com a normal no ponto de impacto.

onde o somatório abrange todas as partículas que na unidade de tempo chocam com a esfera de raio vector  $\vec{\sigma}$ , vindas de qualquer direcção, com qualquer módulo e percutindo a superfície da esfera em qualquer ponto.

*Nota.* Atendendo à isotropia e ao equilíbrio, não há perda de generalidade em supôr  $\vec{\omega}$  colinear com  $Oz$  (ver figura 2.5) ao calcular o número de moléculas que com um certo módulo da sua velocidade (relativa!), entre  $\vec{\omega}$  e  $\vec{\omega} + d\vec{\omega}$ , vêm chocar durante a unidade de tempo com aquela esfera (suposta imóvel, donde a velocidade relativa das outras) centrada na origem e de raio  $\vec{\sigma}$  — já que esse número é o mesmo qualquer que seja a direcção de  $\vec{\omega}$ .

Ora o número de partículas com velocidade relativa  $\vec{\omega}$  a menos de  $d\vec{\omega}$  que na unidade de tempo colidem com o elemento de área  $dS$  da superfície da esfera, localizado em  $\sigma, \theta, \phi$ , é dado pelo volume do cilindro de geratrizes paralelas a  $\vec{\omega}$ , com base apoiada em  $dS$  e de altura  $|\vec{\omega}| \cdot 1$ , multiplicado pelo número de partículas com velocidade relativa  $\vec{\omega}$  (a menos de  $d\vec{\omega}$ ) existente na unidade de volume, ou seja,

$$\omega \cdot dS \cos \theta \cdot \frac{N}{V} \left( \frac{m}{\pi 4kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{m}{4kT} \omega^2 \right) d\vec{\omega} . \quad (2.100)$$

A variação da impulsão durante a unidade de tempo, devida aos choques *destas* partículas vem então

$$\begin{aligned} \omega \cdot dS \cos \theta \cdot \frac{N}{V} \left( \frac{m}{\pi 4kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{m}{4kT} \omega^2 \right) d\vec{\omega} \times 2m\omega\sigma \cos \theta &= \\ = 2m\sigma \frac{N}{V} \left( \frac{m}{\pi 4kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cos^2 \theta \cdot \omega^2 \cdot \exp \left( -\frac{m}{4kT} \omega^2 \right) d\vec{\omega} dS &= \\ = 2m\sigma \frac{N}{V} \left( \frac{m}{\pi 4kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cos^2 \theta \cdot \underline{\underline{\omega^4}} \cdot \exp \left( -\frac{m}{4kT} \omega^2 \right) \underline{\underline{d\omega d\Omega dS}} . & \quad (2.101) \end{aligned}$$

*Nota.*  $d\omega$  vem identificado pelo seu módulo  $d\omega$  e pelo seu ângulo sólido  $d\Omega$ :  $d\vec{\omega} = \omega^2 d\omega \cdot d\Omega$  — ver secção B.4 em apêndice, etc.

Para obtermos a variação da impulsão na unidade de tempo devida às partículas com qualquer direcção  $\Omega, d\Omega$  percutindo  $dS$  com velocidade relativa de módulo *qualquer*, inte-

gramos esta expressão em  $\omega$ :

$$\begin{aligned} & 2m\sigma \frac{N}{V} \left( \frac{m}{\pi 4kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cos^2\theta \cdot dS \cdot d\Omega \left( \int_{\omega=0}^{\infty} \omega^4 \cdot e^{-\frac{m}{4kT}\omega^2} d\omega \right) = \\ & = 2m\sigma \frac{N}{V} \left( \frac{m}{\pi 4kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cos^2\theta \cdot dS \cdot d\Omega \cdot \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi}}{\left( \frac{m}{\pi 4kT} \right)^{\frac{3}{2}}} = \frac{3}{2^{3/2}} \cdot \frac{NkT}{\pi V} \sigma \cos^2\theta \cdot dS \cdot d\Omega . \quad (2.102) \end{aligned}$$

E a variação da impulsão na unidade de tempo devida às partículas com direcção em torno de  $\Omega$  (a menos de  $d\Omega$ ) percutindo a superfície da *semi*-esfera obtém-se integrando em  $\theta \in (0, \frac{\pi}{2})$  e  $\phi \in (0, 2\pi)$ :

$$\begin{aligned} \frac{3}{2^{3/2}} \frac{NkT}{\pi V} \sigma d\Omega \iint \cos^2\theta \cdot \sigma^2 \sin\theta d\theta d\phi &= \frac{3}{2^{3/2}} \frac{NkT}{\pi V} \sigma^3 d\Omega \cdot \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi \cdot \int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\theta \cdot \sin\theta d\theta = \\ &= \frac{3}{2^{3/2}} \frac{NkT}{\pi V} \sigma^3 d\Omega \cdot 2\pi \cdot \left[ -\frac{1}{3} \cos^3\theta \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{NkT}{\sqrt{2}V} \sigma^3 d\Omega . \quad (2.103) \end{aligned}$$

Finalmente, para a variação da impulsão na unidade de tempo devida às partículas com direcção qualquer vem, integrando em  $\Omega \in (0, 4\pi)$ , ou seja, multiplicando por  $4\pi$ :

$$\mathcal{V}_{\text{choques entre moléculas}} = \frac{4\pi NkT}{\sqrt{2}V} \sigma^3 . \quad (2.104)$$

Este termo depende portanto da dimensão  $\sigma$  das moléculas e anula-se com ela. A introdução deste coeficiente na equação do virial conduz a

$$-3NkT = -3nRT = \mathcal{V} = -3pV + \mathcal{V}_{\text{int} + \downarrow} + \mathcal{V}_{\text{choques entre moléculas}} . \quad (2.105)$$



## Capítulo 3

# Teoria do Movimento Browniano

### 3.1 Teorema de Markov

Seja uma partícula no espaço físico tridimensional que parte da origem em  $t = 0$  e sofre uma sucessão de  $N$  deslocamentos  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ , ao fim dos quais se encontra na posição

$$\vec{R}_N \equiv \sum_{j=1}^N \vec{r}_j . \quad (3.1)$$

O valor destes deslocamentos não é conhecido de uma maneira “exacta” (determinista), sabendo-se apenas que cada deslocamento  $\vec{r}_j$  é regido por uma certa lei estatística  $\tau_j(\vec{r}_j)$ . Mais precisamente,  $\tau_j(\vec{r}_j)d\vec{r}_j$  designa a probabilidade para que no deslocamento número  $j$  a partícula sofra uma alteração da sua posição compreendida entre  $\vec{r}_j$  e  $\vec{r}_j + d\vec{r}_j$ . Deste modo, as propriedades estatísticas que regem cada partícula não dependem da evolução prévia da partícula — nomeadamente dos valores dos deslocamentos anteriores — facto que caracteriza os fenómenos markovianos.

Como nas situações que aplicaremos os resultados do presente estudo não há razões físicas para supôr que os sucessivos deslocamentos tenham propriedades diferentes (e portanto diferentes distribuições estatísticas), vamos admitir que a distribuição é a mesma para todos os deslocamentos:

$$\tau_j(\vec{r}_j) \equiv \tau(\vec{r}_j) , \quad \forall j = 1, 2, \dots, N . \quad (3.2)$$

Não sendo conhecidos os valores exactos para  $\vec{r}_j$ , o mesmo acontecerá com os da posição final  $\vec{R}_N \equiv \sum_j \vec{r}_j$ . Mas tal como é conhecida a distribuição estatística desses deslocamentos, deveria ser possível determinar também uma distribuição regendo as propriedades estatísticas de  $\vec{R}_N$ , ou seja, determinar uma certa função  $W_N(\vec{R}_N)$  tal que

$$W_N(\vec{R}_N)d\vec{R}_N \quad (3.3)$$

designe a probabilidade para que a posição final esteja compreendida entre  $\vec{R}_N$  e  $\vec{R}_N + d\vec{R}_N$ . Esse resultado constitui o *teorema de Markov*, adiante demonstrado, que dá para  $W_N(\vec{R}_N)$  a forma seguinte

$$W_N(\vec{R}_N) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{\eta} A_N(\vec{\eta}) e^{-i\vec{R}_N \cdot \vec{\eta}} d\vec{\eta} , \quad (3.4a)$$

em que

$$A_N(\vec{\eta}) \equiv \left( \iiint_{\vec{r}} \tau(\vec{r}) e^{+i\vec{r}\cdot\vec{\eta}} d\vec{r} \right)^N . \quad (3.4b)$$

*Nota.* Para não sobrecarregar a notação, faremos abstracção do índice  $N$  em  $\vec{R}_N$  e  $W_N$ , voltando mais tarde a utilizá-lo quando fôr necessário para melhor compreensão.

*Demonstração do teorema de Markov.* É óbvio pela teoria elementar das probabilidades que a probabilidade  $W(\vec{R})d\vec{R}$  para que a posição final depois de  $N$  deslocamentos seja igual a  $\vec{R}$  a menos de  $d\vec{R}$  vem dada pelo produto das diferentes probabilidades

$$\int_{[\vec{r}_j]} \tau(\vec{r}_j) d\vec{r}_j , \quad (3.5)$$

estando cada um dos domínios de integração  $[\vec{r}_j]$  condicionado pela exigência que a posição final esteja compreendida entre  $\vec{R}$  e  $\vec{R} + d\vec{R}$ . Mais precisamente, temos

$$W(\vec{R})d\vec{R} = \int_{[\vec{r}_1]} \tau(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \int_{[\vec{r}_2]} \tau(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \cdots \int_{[\vec{r}_N]} \tau(\vec{r}_N) d\vec{r}_N = \iiint \cdots \int \prod_{j=1}^N \tau(\vec{r}_j) d\vec{r}_j , \quad (3.6)$$

onde a integração é efectuada num domínio do espaço  $\vec{r}_1 \times \vec{r}_2 \times \dots \times \vec{r}_N$  tal que implique, para

$$\sum_{j=1}^N \vec{r}_j = \vec{R} \quad (3.7)$$

valores compreendidos entre  $\vec{R}$  e  $\vec{R} + d\vec{R}$ . Como vamos ver, o teorema de Markov ultrapassa a dificuldade inerente à determinação deste domínio realizando a integração em *todo* o espaço  $\vec{r}_1 \times \vec{r}_2 \times \dots \times \vec{r}_N$  e modificando o integrando. Para isso, admitamos que se conhece a forma explícita de uma certa função  $\Delta(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  assim definida:

$$\Delta(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{cases} = 1 , & \text{se os } \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N \text{ forem tais que } \sum_{j=1}^N \vec{r}_j \in (\vec{R}_N, \vec{R}_N + d\vec{R}_N) \\ = 0 , & \text{no caso contrário.} \end{cases} \quad (3.8)$$

É então evidente que o integral se pode escrever

$$W(\vec{R})d\vec{R} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \prod_{j=1}^N \tau(\vec{r}_j) d\vec{r}_j , \quad (3.9)$$

sendo agora a integração realizada em todo o espaço.

Tudo se reduz portanto a encontrar uma expressão analítica para  $\Delta$ . Para isso partimos de um resultado simples<sup>1</sup>, que nos dá a transformada de Fourier da função

$$\psi(x) \equiv \begin{cases} 1 , & \text{se } x \in (-a, +a) \\ 0 , & \text{se } x \notin (-a, +a) . \end{cases} \quad (3.10)$$

<sup>1</sup> Dado no curso de Métodos Matemáticos da Física.

Vem:

$$\text{FT}(\psi)_z \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{-2\pi i x z} dx = \int_{-a}^{+a} e^{-2\pi i x z} dx = \frac{-1}{2\pi i z} [e^{-2\pi i x z}]_{x=-a}^{x=+a} = \frac{1}{\pi} \frac{\text{sen } 2\pi a z}{z} \equiv \phi(z) \quad (3.11)$$

donde, pelas fórmulas de reciprocidade,

$$\psi(x) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(z) e^{+2\pi i x z} dz = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{sen } 2\pi a z}{z} e^{+2\pi i x z} dz = (2\pi z \mapsto z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{sen } a z}{z} e^{+i x z} dz, \quad (3.12)$$

ou seja,

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{sen } a z}{z} e^{+i x z} dz = \begin{cases} 1, & \text{se } x \in (-a, +a) \\ 0, & \text{se } x \notin (-a, +a) \end{cases} \quad (3.13)$$

ou ainda, definindo

$$y \equiv \frac{1}{2}(x + a) \quad (\implies x = 2y - a; x \in (-a, +a) \Leftrightarrow y \in (0, +a))$$

vem

$$\aleph \equiv \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{sen } a z}{z} e^{+i(2y-a)z} dz = \begin{cases} 1, & \text{se } y \in (0, +a) \\ 0, & \text{se } y \notin (0, +a) \end{cases}. \quad (3.14)$$

Consideramos então as três funções ( $k = 1, 2, 3$ )

$$\aleph_k \equiv \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{sen } \alpha_k \eta_k}{\eta_k} e^{+i(2\gamma_k - \alpha_k)\eta_k} d\eta_k = \begin{cases} 1, & \text{se } \gamma_k \in (0, +\alpha_k) \\ 0, & \text{se } \gamma_k \notin (0, +\alpha_k) \end{cases}, \quad (3.15)$$

onde as constantes  $\vec{\alpha} \equiv \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  e  $\vec{\gamma} \equiv \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  são quaisquer. Tomando então em particular

$$\vec{\alpha} \equiv d\vec{R}_0, \quad \alpha_k \equiv dR_{0k}, \quad (3.16a)$$

$$\vec{\gamma} \equiv \vec{R} - \vec{R}_0, \quad \gamma_k \equiv R_k - R_{0k}, \quad (3.16b)$$

em que  $\vec{R} = \sum_j \vec{r}_j$  e  $\vec{R}_0$  é um certo valor fixado para  $\vec{R}$ . Vem

$$\begin{aligned} \aleph_k &\equiv \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{sen}(dR_{0k}\eta_k)}{\eta_k} e^{+i(2(R_k - R_{0k}) - dR_{0k})\eta_k} d\eta_k = \begin{cases} 1, & \text{se } R_k - R_{0k} \in (0, dR_{0k}) \\ 0, & \text{se } R_k - R_{0k} \notin (0, dR_{0k}) \end{cases} = \\ &= \begin{cases} 1, & \text{se } R_k \in (R_{0k}, R_{0k} + dR_{0k}) \\ 0, & \text{se } R_k \notin (R_{0k}, R_{0k} + dR_{0k}) \end{cases}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Esta expressão é função dos  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$  através de  $\vec{\gamma} \equiv \vec{R} - \vec{R}_0$ , pois que

$$\vec{R} = \sum_j \vec{r}_j .$$

Isto implica para o produto dos três  $\aleph_k$ :

$$\prod_{k=1}^3 \aleph_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{cases} 1, & \text{se } \vec{R} \in (\vec{R}_0, \vec{R}_0 + d\vec{R}_0) \\ 0, & \text{se } \vec{R} \notin (\vec{R}_0, \vec{R}_0 + d\vec{R}_0) \end{cases} \quad (3.18)$$

ou seja, exactamente a função  $\Delta(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  procurada. A sua forma explícita será então

$$\begin{aligned} \Delta(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) &= \prod_{k=1}^3 \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{sen}(dR_{0k}\eta_k)}{\eta_k} e^{+i(2(R_k - R_{0k}) - dR_{0k}) \cdot \eta_k} d\eta_k = [\text{sen} \simeq \dots] \simeq \\ &\simeq \frac{1}{\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dR_{0k} e^{+2i(R_k - R_{0k}) \cdot \eta_k} e^{-idR_{0k}\eta_k} d\eta_k = \\ &= \frac{1}{\pi^3} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{+2i(\vec{R} - \vec{R}_0) \cdot \vec{\eta}} e^{-id\vec{R}_0 \cdot \vec{\eta}} d\vec{\eta} \right) = \\ &= \left[ e^{-id\vec{R}_0 \cdot \vec{\eta}} = 1 - id\vec{R}_0 \cdot \vec{\eta} + o(d\vec{R}_0^2) \right] \simeq \\ &\simeq \frac{1}{\pi^3} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{+i(\vec{R} - \vec{R}_0) \cdot \vec{\eta}} d\vec{\eta} \right) d\vec{R}_0 . \end{aligned} \quad (3.19)$$

Substituindo  $\vec{R}$  pela sua expressão nos  $\vec{r}_j$  (equação (3.7)) e abstraindo do índice de  $\vec{R}_0$ , que é um qualquer valor de  $\vec{R}$ , obtemos

$$\begin{aligned} \Delta(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i \left( \sum_j \vec{r}_j - \vec{R} \right) \cdot \vec{\eta}} d\vec{\eta} \right) d\vec{R} = \\ &= \begin{cases} 1, & \text{se } \sum_j \vec{r}_j \in (\vec{R}, \vec{R} + d\vec{R}) \\ 0, & \text{se } \sum_j \vec{r}_j \notin (\vec{R}, \vec{R} + d\vec{R}) \end{cases} . \end{aligned} \quad (3.20)$$

Uma vez obtida esta expressão de  $\Delta$ , a sua introdução no integral acima dá-nos para  $W$ :

$$\begin{aligned}
 W(\vec{R})d\vec{R} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{1}{(2\pi)^3} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\left(\sum_j \vec{r}_j - \vec{R}\right) \cdot \vec{\eta}} d\vec{\eta} \right) d\vec{R} \right) \prod_{j=1}^N \tau(\vec{r}_j) d\vec{r}_j = \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\vec{\eta}} \left( \int_{\vec{r}} e^{i\sum_j \vec{r}_j \cdot \vec{\eta}} \prod_{j=1}^N \tau(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right) e^{-i\vec{R} \cdot \vec{\eta}} d\vec{\eta} = \left( \text{usando } \int \prod = \prod \int \right) = \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\vec{\eta}} \left( \int_{\vec{r}} \tau(\vec{r}) e^{i\sum_j \vec{r}_j \cdot \vec{\eta}} d\vec{r} \right)^N e^{-i\vec{R} \cdot \vec{\eta}} d\vec{\eta},
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

que é o resultado pretendido, com a definição acima indicada para  $A_N(\vec{\eta})$ .  $\square$

A finalizar, queremos referir que no caso de se considerarem distribuições  $\tau_j(\vec{r}_j)$  diferentes para cada deslocamento (ao contrário da hipótese dada na expressão (3.2)), a demonstração anterior pode transpor-se sem dificuldade<sup>2</sup> obtendo-se o seguinte

**Teorema 3.1 (teorema de Markov — forma generalizada).** *Para uma lei estatística  $\tau_j(\vec{r}_j)$ , tal como descrita no início desta secção, tem-se*

$$W_N(\vec{R}_N) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{\vec{\eta}} A_N(\vec{\eta}) e^{-i\vec{R}_N \cdot \vec{\eta}} d\vec{\eta}, \tag{3.22a}$$

com

$$A_N(\vec{\eta}) \equiv \prod_{j=1}^N \int_{\vec{r}_j} \tau_j(\vec{r}_j) e^{i\vec{r}_j \cdot \vec{\eta}} d\vec{r}_j \tag{3.22b}$$

as quais se reduzem às expressões (3.4) quando  $\tau_j(\vec{r}_j) \equiv \tau(\vec{r}_j) \forall j$ .

*Nota.* Deve realçar-se que no teorema de Markov não é indispensável que  $\vec{R} = \sum \vec{r}_j$  tenha o significado de uma posição, já que a demonstração se pode adaptar imediatamente para o caso de uma grandeza aditiva qualquer  $\vec{A} = \sum a_j$ , com a consequente transposição das hipóteses utilizadas.

## 3.2 Outra demonstração do teorema de Markov

As hipóteses e a notação são as mesmas da demonstração anterior (no caso geral  $\tau_j(\vec{r}_j)$  em que as distribuições variam com os deslocamentos) ou seja: a probabilidade para que no deslocamento número  $j$  a partícula sofra uma *alteração* da sua posição igual a  $\vec{r}_j$  a menos de  $d\vec{r}_j$  vem dada por  $\tau_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_j$ . Repare-se que pela própria definição é patente a completa independência da partícula relativamente à sua evolução anterior, característica dos fenómenos markovianos. Quanto a  $W_N(\vec{R}_N) d\vec{R}_N$ , designa a probabilidade para que, ao fim de  $N$  deslocamentos, a partícula (que parte da origem  $\vec{r} = 0$ ) tenha a sua posição igual a  $\vec{R}_N$  a menos de  $d\vec{R}_N$ .

<sup>2</sup>Exercício deixado ao cuidado do Leitor.

*Demonstração.* Partindo então de  $\vec{r} = 0$ , teremos ao fim do primeiro deslocamento

$$W_1(\vec{r}_1)d\vec{R}_1 = \tau_1(\vec{r}_1)d\vec{R}_1 \quad (3.23)$$

e ao fim do segundo<sup>3</sup>

$$\begin{aligned} W_2(\vec{R}_2)d\vec{R}_2 &= \int_{\substack{\vec{R}_1: \\ \vec{R}_1 + \vec{r}_2 = \vec{R}_2}} W_1(\vec{R}_1)d\vec{R}_1 \cdot \tau_2(\vec{r}_2)d\vec{R}_2 = \int_{\vec{R}_1} \tau_1(\vec{R}_1)d\vec{R}_1 \cdot \tau(\vec{r}_2 = \vec{R}_2 - \vec{R}_1)d\vec{R}_2 = \\ &= d\vec{R}_2 \int_{\vec{R}_1} \tau_2(\vec{R}_2 - \vec{R}_1) \cdot \tau_1(\vec{R}_1)d\vec{R}_1 \equiv d\vec{R}_2 \cdot (\tau_2 * \tau_1)_{\vec{R}_2} . \end{aligned} \quad (3.24)$$

Analogamente, ao fim do terceiro deslocamento tem-se

$$\begin{aligned} W_3(\vec{R}_3)d\vec{R}_3 &= \int_{\substack{\vec{R}_2: \\ \vec{R}_2 + \vec{r}_3 = \vec{R}_3}} W_2(\vec{R}_2)d\vec{R}_2 \cdot \tau_3(\vec{r}_3)d\vec{R}_3 = \int_{\vec{R}_2} d\vec{R}_2 \cdot (\tau_2 * \tau_1)_{\vec{R}_2} \cdot \tau_3(\vec{r}_3 = \vec{R}_3 - \vec{R}_2)d\vec{R}_3 = \\ &= d\vec{R}_3 \int_{\vec{R}_1} \tau_3(\vec{R}_3 - \vec{R}_2) \cdot (\tau_2 * \tau_1)_{\vec{R}_2} d\vec{R}_2 \equiv d\vec{R}_3 \cdot (\tau_3 * (\tau_2 * \tau_1))_{\vec{R}_3} \end{aligned} \quad (3.25)$$

e assim sucessivamente, obtendo-se ao fim de  $N$  deslocamentos (recordar a propriedade  $f * g = g * f$  da convolução<sup>3</sup>)

$$W_N(\vec{R}_N)d\vec{R}_N \equiv d\vec{R}_N \cdot (\tau_N * (\dots * \tau_3 * (\tau_2 * \tau_1)))_{\vec{R}_N} = (\tau_N * \tau_{N-1} * \dots * \tau_3 * \tau_2 * \tau_1) \cdot d\vec{R}_N \quad (3.26)$$

donde, aplicando a transformação de Fourier a ambos os membros<sup>1</sup>,

$$\text{FT}(W_N) = FT \tau_N * \tau_{N-1} * \dots * \tau_3 * \tau_2 * \tau_1 = \prod_{j=1}^N \text{FT}(\tau_j) . \quad (3.27)$$

As fórmulas de reciprocidade permitem então concluir que

$$W_N(\vec{R}_N) = \iiint \text{FT}(W_N)_{\vec{s}} e^{+2\pi i \vec{s} \cdot \vec{R}_N} d\vec{s} \quad \left( \dots = \iiint \text{FT}(W_N)_{\frac{1}{2\pi} \vec{s}} e^{+i \vec{s} \cdot \vec{R}_N} \frac{d\vec{s}}{(2\pi)^3} \right) \quad (3.28)$$

$$\text{FT}(W_N)_{\vec{s}} = \iiint \prod_{j=1}^N \tau_j(\vec{r}) e^{-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}} d\vec{r} = \prod_{j=1}^N \left( \iiint \tau_j(\vec{r}) e^{-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}} d\vec{r} \right) , \quad (3.29)$$

que constitui o resultado obtido acima, com

$$A_N(\vec{r}) \equiv \frac{1}{(2\pi)^3} \text{FT}(W_N)_{\frac{1}{2\pi} \vec{r}} .$$

□

<sup>3</sup> Recordar a definição de convolução de duas funções  $f(x)$  e  $g(x)$ , com  $x \in (-\infty, +\infty)$ :

$$(f * g)_{(y)} \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} f(y-x)g(x)dx = (g * f)_{(y)} .$$

### 3.3 Aplicações do teorema de Markov

No que se segue aplicaremos o teorema de Markov em dois casos particulares de que necessitaremos adiante. Recomenda-se a leitura prévia da secção B.5 em apêndice para relembrar algumas importantes propriedades da função de Gauss que necessitaremos a seguir.

#### 3.3.1 Forma gaussiana das distribuições $\tau_j$

Neste caso supõe-se conhecida a estrutura (gaussiana) de cada distribuição  $\tau_j$ , variando a sua forma específica em cada deslocamento, isto é, cada  $\tau_j$  tem a forma (normalizada)

$$\tau_j(\vec{r}) \equiv \frac{1}{\left(\frac{2}{3}l_j^2\pi\right)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\vec{r}^2}{\frac{2}{3}l_j^2}\right), \quad (3.30)$$

onde  $l_j^2$  designa o valor médio do quadrado do deslocamento número  $j$  (variável com  $j$ ). A expressão de  $W_N(\vec{R}_N)$  vem então dada pela forma generalizada do teorema de Markov:

$$\begin{aligned} A_N(\vec{\eta}) &\equiv \prod_{j=1}^N \int_{\vec{r}_j} \tau_j(\vec{r}_j) e^{+i\vec{r}_j \cdot \vec{\eta}} d\vec{r}_j = \prod_{j=1}^N \int \left( \frac{1}{\left(\frac{2}{3}l_j^2\pi\right)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\vec{r}_j^2}{\frac{2}{3}l_j^2}\right) \right) e^{+i\vec{r}_j \cdot \vec{\eta}} d\vec{r}_j = \\ &= \prod_{j=1}^N \left(\frac{2}{3}l_j^2\pi\right)^{-\frac{3}{2}} \int_{\vec{r}_j} \exp\left[+i\vec{r}_j \cdot \vec{\eta} - \frac{\vec{r}_j^2}{\frac{2}{3}l_j^2}\right] d\vec{r}_j. \end{aligned} \quad (3.31)$$

O integral presente nesta expressão vem igual a

$$\begin{aligned} &\int_{\vec{r}_j} \exp\left[+i\vec{r}_j \cdot \vec{\eta} - \frac{\vec{r}_j^2}{\frac{2}{3}l_j^2}\right] d\vec{r}_j = \\ &= \int_{x_j} \exp\left[+ix_j \cdot \eta_1 - \frac{x_j^2}{\frac{2}{3}l_j^2}\right] dx_j \cdot \int_{y_j} \exp\left[+iy_j \cdot \eta_2 - \frac{y_j^2}{\frac{2}{3}l_j^2}\right] dy_j \cdot \int_{z_j} \exp\left[+iz_j \cdot \eta_3 - \frac{z_j^2}{\frac{2}{3}l_j^2}\right] dz_j = \\ &= \dots = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{l_j} \exp\left[-(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) \cdot \frac{1}{6}l_j^2\right] \end{aligned} \quad (3.32)$$

onde se utilizou o resultado conhecido<sup>1</sup> (transformada de Fourier de uma função gaussiana):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2x^2} \cdot e^{-iyx} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2x^2} \cdot \cos xy dx = \frac{\sqrt{\pi}}{a} \exp\left(-\frac{y^2}{4a^2}\right). \quad (3.33)$$

Temos então

$$A_N(\vec{\eta}) = \prod_{j=1}^N \exp\left[-\frac{l_j^2}{6}\vec{\eta}^2\right] = \exp\left[-\frac{1}{6}\vec{\eta}^2 \sum_{j=1}^N l_j^2\right] = \exp\left[-\frac{N}{6}\vec{\eta}^2 \cdot \frac{\sum_{j=1}^N l_j^2}{N}\right], \quad (3.34)$$

donde, definindo o valor médio (ao longo dos  $N$  deslocamentos) do valor médio (em cada salto) do quadrado desses deslocamentos,

$$\bar{l}^2 \equiv \frac{\sum_{j=1}^N l_j^2}{N}, \quad (3.35a)$$

vem

$$A_N(\vec{\eta}) = \exp \left[ -\frac{N}{6} \bar{l}^2 \vec{\eta}^2 \right]. \quad (3.35b)$$

Introduzindo este resultado na expressão de  $W_N$  obtemos, através de um cálculo em tudo análogo ao anterior,

$$\begin{aligned} W_N(\vec{R}_N) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{\vec{\eta}} \exp \left[ -\frac{N}{6} \bar{l}^2 \vec{\eta}^2 - i\vec{R}_N \cdot \vec{\eta} \right] d\vec{\eta} = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\frac{N}{6} \bar{l}^2 \eta_1^2 - iX\eta_1 \right] d\eta_1 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\frac{N}{6} \bar{l}^2 \eta_2^2 - iY\eta_2 \right] d\eta_2 \cdot \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\frac{N}{6} \bar{l}^2 \eta_3^2 - iZ\eta_3 \right] d\eta_3 = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \left( \sqrt{\frac{\pi}{\frac{N}{6} \bar{l}^2}} \exp \left[ -\frac{X^2}{\frac{4N}{6} \bar{l}^2} \right] \right) \cdot \left( \sqrt{\frac{\pi}{\frac{N}{6} \bar{l}^2}} \exp \left[ -\frac{Y^2}{\frac{4N}{6} \bar{l}^2} \right] \right) \cdot \\ &\quad \cdot \left( \sqrt{\frac{\pi}{\frac{N}{6} \bar{l}^2}} \exp \left[ -\frac{Z^2}{\frac{4N}{6} \bar{l}^2} \right] \right) = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\pi^{3/2}}{\left(\frac{N}{6} \bar{l}^2\right)^{3/2}} \exp \left[ -\frac{3}{2N\bar{l}^2} (X^2 + Y^2 + Z^2) \right], \end{aligned} \quad (3.36)$$

donde

$$W_N(\vec{R}) = \frac{1}{\left(\frac{2}{3}N\bar{l}^2\pi\right)^{3/2}} \exp \left[ -\frac{1}{\frac{2}{3}N\bar{l}^2} \vec{R}^2 \right], \quad (3.37)$$

ou seja, uma gaussiana cuja expressão é a mesma de  $\tau_j(\vec{r}_j)$  (equação (3.30)) apenas com  $l_j^2$  substituído pela soma

$$\sum_{j=1}^N l_j^2 = N\bar{l}^2. \quad (3.38)$$

Este resultado será utilizado adiante — ver secção 3.5, equações (3.85) e (3.86).

### 3.3.2 Distribuições $\tau_j \equiv \tau$ , $\forall j$ , com simetria esférica e deslocamentos de muito pequena amplitude

Voltamos a considerar o enunciado do teorema de Markov no caso em que as distribuições dos diferentes deslocamentos têm todas a mesma forma. Sobre esta supomos apenas a



isotropia do espaço, ou seja,  $\tau(\vec{r})$  não depende da direcção mas apenas do módulo de  $\vec{r}$  (simetria esférica):

$$\tau(\vec{r}) = \tau(|\vec{r}|) = \tau(r) = \tau(r^2) . \quad (3.39)$$

Ora na expressão de  $A_N$ ,

$$A_N(\vec{\eta}) \equiv \left( \int_{\vec{r}} \tau(\vec{r}) e^{+i\vec{r} \cdot \vec{\eta}} d\vec{r} \right)^N = \left( \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{+i\vec{r} \cdot \vec{\eta}} \tau(r^2) d\vec{r} \right)^N , \quad (3.40)$$

o exponencial toma a forma

$$\begin{aligned} e^{+i\vec{r} \cdot \vec{\eta}} &= 1 + i\vec{r} \cdot \vec{\eta} + \frac{1}{2!} (i\vec{r} \cdot \vec{\eta})^2 + \dots = \\ &= 1 + i \underline{(x\eta_1 + y\eta_2 + z\eta_3)} - \\ &\quad - \frac{1}{2} \left[ \underline{x^2\eta_1^2 + y^2\eta_2^2 + z^2\eta_3^2} + 2 \underline{xy\eta_1\eta_2 + xz\eta_1\eta_3 + yz\eta_2\eta_3} \right] + \dots , \end{aligned} \quad (3.41)$$

sendo evidente, por razões de simetria, que os termos sublinhados dão um contributo nulo para o integral. Segue-se que

$$\begin{aligned} A_N(\vec{\eta}) &= \left( \iiint_{-\infty}^{+\infty} \left( 1 - \frac{1}{2} (x^2\eta_1^2 + y^2\eta_2^2 + z^2\eta_3^2) + \dots \right) \tau(r^2) d\vec{r} \right)^N = \\ &= \dots \equiv \left( 1 - \frac{1}{2} (\overline{x^2\eta_1^2} + \overline{y^2\eta_2^2} + \overline{z^2\eta_3^2}) + \dots \right)^N \end{aligned} \quad (3.42)$$

onde se definiram os valores médios (*num deslocamento qualquer*) de  $x^2$ ,  $y^2$  e  $z^2$ :

$$\overline{x^2} \equiv \iiint x^2 \tau(r^2) d\vec{r} , \quad \overline{y^2} \equiv \iiint y^2 \tau(r^2) d\vec{r} , \quad \overline{z^2} \equiv \iiint z^2 \tau(r^2) d\vec{r} . \quad (3.43)$$

Também por razões de simetria é imediato que estes três valores são iguais entre si, ou seja,

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = \frac{1}{3} \overline{r^2} , \quad (3.44a)$$

em que

$$\overline{r^2} = \overline{x^2 + y^2 + z^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} . \quad (3.44b)$$

Temos então

$$\begin{aligned} A_N(\vec{\eta}) &= \left( 1 - \frac{1}{2} (\tilde{x}^2\eta_1^2 + \tilde{y}^2\eta_2^2 + \tilde{z}^2\eta_3^2) + \dots \right)^N = \\ &= \left( 1 - \frac{\overline{r^2}}{6} (\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + \dots \right)^N = \left( 1 - \frac{\overline{r^2}}{6} \vec{\eta}^2 + \dots \right)^N . \end{aligned} \quad (3.45)$$

Fazemos agora intervir a última das três hipóteses acima referidas, segundo a qual os deslocamentos  $\vec{r}_j$  são muito pequenos. O mesmo acontecerá então com o valor médio do seu quadrado,  $\overline{r^2}$ , e, por maioria de razão, com os valores médios de termos de ordem

superior como  $x^2y$ ,  $x^2y^2$ ,  $x^3$ , etc., que intervêm na expressão anterior (alguns dos quais são até rigorosamente iguais a zero, por simetrias do cálculo). Os termos omissos no parêntesis são portanto ainda mais pequenos que os dois primeiros. Ao desenvolver o polinómio correspondente à potenciação em  $N$ , esses termos tenderão para zero com  $N$  muito grande. Temos assim

$$A_N(\vec{\eta}) \simeq 1 - \frac{N}{6} \overline{r^2} \eta^2 = (!) \simeq \exp\left(-\frac{N}{6} \overline{r^2} \eta^2\right). \quad (3.46)$$

Resta introduzir esta expressão de  $A_N$  em  $W_N$ , vindo então, por meio de um cálculo rigorosamente idêntico ao acima apresentado,

$$\begin{aligned} W_N(\vec{R}_N) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{\vec{\eta}} \exp\left[-\frac{N}{6} \overline{r^2} \eta^2 - i\vec{R}_N \cdot \vec{\eta}\right] d\vec{\eta} \implies \\ &\implies W_N(\vec{R}_N) = \frac{1}{\left(\frac{2}{3}N\overline{r^2}\pi\right)^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{\frac{2}{3}N\overline{r^2}} \vec{R}_N^2\right]. \end{aligned} \quad (3.47)$$

*Em resumo:* ao fim de um *grande número*  $N$  de deslocamentos *muito pequenos*  $\vec{r}_j$  (com  $j = 1, 2, \dots, N$ ), todos eles governados pela *mesma distribuição* estatística com simetria esférica  $\tau(\vec{r}) = \tau(r^2)$ , a partícula que partiu em  $\vec{r} = 0$  tem uma probabilidade  $W_N(\vec{R}_N)d\vec{R}_N$  de se encontrar em  $\vec{R}_N$  a menos de  $d\vec{R}_N$ , em que  $W_N$  tem a forma gaussiana dada pela expressão anterior, (3.47).

### 3.4 A equação de difusão

Até aqui não foi feita qualquer consideração e ordem temporal, limitando-nos apenas a numerar os deslocamentos sucessivos  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ , em que  $\vec{r}_j$  é o deslocamento que sucede a  $\vec{r}_{j-1}$  e que precede  $\vec{r}_{j+1}$ . A isto se tem reduzido a intervenção do tempo, permitindo simplesmente introduzir uma ordem de numeração. No que se segue essa intervenção será mais efectiva.

Segundo a concepção básica da teoria cinética qualquer meio fluido tem estrutura granular, constituída por partículas idênticas, de massa muito pequena e nimadas de movimento desordenado. O mesmo se passa aliás com qualquer meio, incluindo sólido, só que neste caso os movimentos de cada partícula estão limitados a uma pequena região localizada do espaço, da qual se não afastam significativamente. Qualquer partícula no seio do fluido (quer seja uma partícula do próprio fluido, quer seja uma partícula material estranha ao fluido — caso em que será designada por *micela*, para a distinguir das outras partículas (ver adiante o estudo do movimento browniano) — está constantemente sujeita a choques aleatórios e frequentes, pelo que a teoria anterior se lhe aplica com todo o cabimento.

*Admitimos então as hipóteses feitas na subsecção 3.3.2 e admitimos ainda* que na unidade de tempo e realiza um número *constante*  $n$  de deslocamentos (choques, transições, saltos, etc.). A teoria é susceptível de generalização de modo a incluir  $n = n(t)$  variando no tempo, mas não o faremos aqui.

Partindo então da origem  $\vec{r} = 0$  no instante inicial  $t = 0$ , a partícula terá sofrido  $N = nt$  deslocamentos ao fim de  $t$  unidades de tempo, pelo que a probabilidade para que

nesse instante  $t$  a partícula tenha a sua posição igual a  $\vec{R}$  a menos de  $d\vec{R}$  vem dada pela expressão

$$W_N(\vec{R}_N) = W_{N=nt}(\vec{R}_{nt}) \equiv W(\vec{R}, t),$$

calculada na subsecção anterior, com  $N = nt$ , isto é,

$$W(\vec{R}, t) = \frac{1}{\left(\frac{2}{3}ntr^2\pi\right)^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{\frac{2}{3}ntr^2}\vec{R}^2\right] \quad (3.48)$$

ou ainda,

$$W(\vec{R}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{4Dt}\vec{R}^2\right] \quad (3.49a)$$

definindo a constante

$$D \equiv \frac{1}{6}nr^2. \quad (3.49b)$$

*Nota.* A introdução de  $N = nt$  na expressão de  $W_N$  não é desprovida de alguma ambiguidade já que, como ficou patente na sua dedução,  $W_N$  é uma expressão assintótica, válida apenas para  $N(=nt) \rightarrow \infty$ . Ora é claro que para instantes de tempo suficientemente pequenos a partícula não pode, ‘strictu sensu’, sofrer um grande número de choques. É aqui que intervém uma hipótese fundamental, implícita em todas as teorias estocásticas deste tipo, a saber, que não existe intervalo de tempo fisicamente mensurável durante o qual não tenha lugar um número muito grande de choques — de modo a supôrmos a validade da expressão  $W$ . É aliás evidente que o que visamos são os processos de *difusão e agitação térmica*. Ora nestes qualquer partícula sofre normalmente um número de colisões da ordem de  $10^{20}$  por segundo! Quer isto dizer que mesmo durante um intervalo de tempo de  $10^{-13}$  segundos (que é o mais pequeno intervalo de tempo fisicamente identificável, abaixo do qual dois acontecimentos já não são temporalmente discerníveis) teremos ainda cerca de  $10^8$  (cem milhões!) de deslocamentos, um valor mais que suficiente para garantir a validade da expressão assintótica das distribuições utilizadas.

No que se segue vamos adoptar uma via oposta (ou antes, complementar, e sobretudo mais geral) à que seguimos acima ao fazermos a dedução directa da expressão de  $W(\vec{R}, t)$  que rege a probabilidade da posição da partícula. O nosso objectivo é agora deduzir uma equação (às derivadas parciais em  $x, y, z, t$ ) que rege a evolução temporal de  $W$  — e de que a expressão acima apresentada para  $W$  será necessariamente solução (mais precisamente, *uma certa solução*, correspondente a *certas condições* de domínio e fronteira).

Admitiremos então a existência de uma certa função  $\Psi = \Psi(\Delta\vec{R}, \Delta t)$  que dá a probabilidade para que a partícula num certo intervalo de tempo  $(t, t + \Delta t)$  tenha variado a sua posição de  $\Delta\vec{R}$ . É bem patente o carácter markoviano deste processo, traduzido pela independência de  $\Psi$  relativamente ao tempo  $t$  em que se processa a transição, bem como à posição que ocupa antes dessa transição:  $\Psi = \Psi(\Delta\vec{R}, \Delta t), \forall \vec{R}, t$ . É também evidente que  $\Psi$  vem dado pela expressão acima de  $W(\vec{R}, t)$  com  $\vec{R}, t$  substituídos por  $\Delta\vec{R}, \Delta t$ ,

$$\Psi(\Delta\vec{R}, \Delta t) = \frac{1}{(4\pi D\Delta t)^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{4D\Delta t}\Delta\vec{R}^2\right], \quad (3.50)$$

mas, como dissemos, não faremos por agora intervir o conhecimento da expressão de  $\Psi$ . Baseando-nos antes e apenas no seu significado físico de *probabilidade de transição com*

*simetria esférica*, um raciocínio clássico de composição de probabilidades permite então escrever

$$W(\vec{R}, t + \Delta t)d\vec{R} = \int_{\Delta\vec{R}=-\infty}^{\Delta\vec{R}=+\infty} W(\vec{R} - \Delta\vec{R}, t)d\vec{R} \cdot \Psi(\Delta\vec{R}, \Delta t)d(\Delta\vec{R}), \quad (3.51)$$

relacionando a probabilidade  $W(\vec{R}, t + \Delta t)d\vec{R}$  para que a partícula no instante  $t + \Delta t$  esteja situada em  $\vec{R}$  (a menos de  $d\vec{R}$ ) com a probabilidade para que essa partícula tenha a posição  $\vec{R} - \Delta\vec{R}$  (a menos de  $d\vec{R}$ ) no instante  $t$  e com a probabilidade para que, no intervalo  $(t, t + \Delta t)$  a partícula varie a sua posição de  $\Delta\vec{R}$  (passando assim de  $\vec{R} - \Delta\vec{R}$  para  $\vec{R} - \Delta\vec{R} + \Delta\vec{R} = \vec{R}$ ). O paradoxo de se ter  $\Delta\vec{R} \in (-\infty, +\infty)$  sendo  $\Delta\vec{R}$  muito pequeno explica-se pelo facto de que, independentemente da expressão precisa de  $\Psi$ , razões físicas evidentes implicam que esta função só pode tomar valores significativos numa região muito pequena situada na vizinhança de  $\Delta\vec{R} = 0$  — sem o que aliás se não poderia utilizar desenvolvimentos de Taylor, como passamos a fazer com  $W(\vec{R}, t + \Delta t)$  e  $W(\vec{R} - \Delta\vec{R}, t)$ :

$$\begin{aligned} W(\vec{R}, t + \Delta t) &= W(\vec{R}, t) + \Delta t \cdot \frac{\partial W}{\partial t}(\vec{R}, t) + o((\Delta t)^2) = \\ &= \int_{\Delta\vec{R}=-\infty}^{\Delta\vec{R}=+\infty} \Psi(\Delta\vec{R}, \Delta t) \times \left[ W(\vec{R}, t) - \Delta X \cdot \frac{\partial W}{\partial X}(\vec{R}, t) - \Delta Y \cdot \frac{\partial W}{\partial Y}(\vec{R}, t) - \Delta Z \cdot \frac{\partial W}{\partial Z}(\vec{R}, t) + \right. \\ &\quad + \frac{1}{2}(\Delta X)^2 \cdot \frac{\partial^2 W}{\partial X^2} + \frac{1}{2}(\Delta Y)^2 \cdot \frac{\partial^2 W}{\partial Y^2} + \frac{1}{2}(\Delta Z)^2 \cdot \frac{\partial^2 W}{\partial Z^2} + \\ &\quad \left. + (\Delta X \Delta Y) \cdot \frac{\partial^2 W}{\partial X \partial Y} + (\Delta X \Delta Z) \cdot \frac{\partial^2 W}{\partial X \partial Z} + (\Delta Y \Delta Z) \cdot \frac{\partial^2 W}{\partial Y \partial Z} + \dots \right] d(\Delta\vec{R}). \end{aligned} \quad (3.52a)$$

Continuando:

$$\begin{aligned} W(\vec{R}, t + \Delta t) &= \text{(equação (3.52a))} = \\ &= W(\vec{R}, t) \int_{\Delta\vec{R}} \Psi(\Delta\vec{R})d(\Delta\vec{R}) - \\ &\quad - \frac{\partial W}{\partial X}(\vec{R}, t) \int_{\Delta\vec{R}} \Delta X \cdot \Psi(\Delta\vec{R})d(\Delta\vec{R}) - \frac{\partial W}{\partial Y}(\vec{R}, t) \int_{\Delta\vec{R}} \Delta Y \cdot \Psi(\Delta\vec{R})d(\Delta\vec{R}) - \\ &\quad - \frac{\partial W}{\partial Z}(\vec{R}, t) \int_{\Delta\vec{R}} \Delta Z \cdot \Psi(\Delta\vec{R})d(\Delta\vec{R}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial X^2} \int_{\Delta\vec{R}} (\Delta X)^2 \Psi(\Delta\vec{R})d(\Delta\vec{R}) + \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial Y^2} \int_{\Delta\vec{R}} (\Delta Y)^2 \Psi(\Delta\vec{R})d(\Delta\vec{R}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial Z^2} \int_{\Delta\vec{R}} (\Delta Z)^2 \Psi(\Delta\vec{R})d(\Delta\vec{R}) + \\ &\quad + \frac{\partial^2 W}{\partial X \partial Y} \int_{\Delta\vec{R}} (\Delta X \Delta Y) \Psi(\Delta\vec{R})d(\Delta\vec{R}) + \frac{\partial^2 W}{\partial X \partial Z} \int_{\Delta\vec{R}} (\Delta X \Delta Z) \Psi(\Delta\vec{R})d(\Delta\vec{R}) + \\ &\quad + \frac{\partial^2 W}{\partial Y \partial Z} \int_{\Delta\vec{R}} (\Delta Y \Delta Z) \Psi(\Delta\vec{R})d(\Delta\vec{R}) + \dots \end{aligned} \quad (3.52b)$$

Ora a propriedade de simetria esférica de  $\Psi(\Delta\vec{R}, \Delta t)$  tem certas consequências para os valores de alguns momentos da probabilidade de transição  $\Psi$  para  $\Delta\vec{R}$ , sendo evidente que vêm nulos (os integrandos são ímpares e os intervalos de integração são simétricos em relação à origem) os primeiros momentos

$$\int_{\Delta\vec{R}} \Delta X \cdot \Psi(\Delta\vec{R}) d(\Delta\vec{R}), \quad \int_{\Delta\vec{R}} \Delta Y \cdot \Psi(\Delta\vec{R}) d(\Delta\vec{R}), \quad \int_{\Delta\vec{R}} \Delta Z \cdot \Psi(\Delta\vec{R}) d(\Delta\vec{R}), \quad (3.53a)$$

bem como os segundos momentos

$$\int_{\Delta\vec{R}} (\Delta X \Delta Y) \cdot \Psi(\Delta\vec{R}) d(\Delta\vec{R}), \quad \int_{\Delta\vec{R}} (\Delta X \Delta Z) \cdot \Psi(\Delta\vec{R}) d(\Delta\vec{R}), \quad \int_{\Delta\vec{R}} (\Delta Y \Delta Z) \cdot \Psi(\Delta\vec{R}) d(\Delta\vec{R}). \quad (3.53b)$$

Quanto aos restantes momentos (de segunda ordem), as propriedades de  $\Psi(\Delta\vec{R}, \Delta t)$  implicam que são todos iguais entre si e proporcionais a  $\Delta t$ . Definimos então  $a^2$  tal que

$$\begin{aligned} 2\Delta t a^2 &\equiv \int_{\Delta\vec{R}} (\Delta X)^2 \Psi(\Delta\vec{R}, \Delta t) d(\Delta\vec{R}) = \\ &= \int_{\Delta\vec{R}} (\Delta Y)^2 \Psi(\Delta\vec{R}, \Delta t) d(\Delta\vec{R}) = \int_{\Delta\vec{R}} (\Delta Z)^2 \Psi(\Delta\vec{R}, \Delta t) d(\Delta\vec{R}), \end{aligned} \quad (3.54a)$$

isto é,

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta\vec{R})^2} &\equiv \int_{\Delta\vec{R}} (\Delta\vec{R})^2 \Psi(\Delta\vec{R}, \Delta t) d(\Delta\vec{R}) = \int_{\Delta\vec{R}} (\Delta X^2 + \Delta Y^2 + \Delta Z^2) \Psi(\Delta\vec{R}, \Delta t) d(\Delta\vec{R}) = \\ &= 3 \times 2\Delta t a^2. \end{aligned} \quad (3.54b)$$

Donde, multiplicando e dividindo pelo número  $n$  de choques por unidade de tempo, a seguinte expressão para o coeficiente de difusão  $a^2$ :

$$a^2 = \frac{\overline{(\Delta\vec{R})^2}}{6\Delta t} = \frac{1}{6} n \frac{\overline{(\Delta\vec{R})^2}}{n\Delta t} = (!) = \frac{n}{6} \overline{\overline{(\Delta\vec{R})^2}}, \quad (3.55)$$

em que  $\overline{\overline{(\Delta\vec{R})^2}}$  designa o valor médio do quadrado da variação da posição num (em *um*!) choque ( $\overline{(\Delta\vec{R})^2}$  designa essa mesma grandeza mas relativa ao intervalo de tempo  $\Delta t$ , ou seja, a  $n\Delta t$  choques).

A equação toma então a forma

$$\begin{aligned} W(\vec{R}, t) + \Delta t \cdot \frac{\partial W}{\partial t}(\vec{R}, t) + o((\Delta t)^2) &= \\ = W(\vec{R}, t) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial X^2} \cdot 2\Delta t a^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial Y^2} \cdot 2\Delta t a^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial Z^2} \cdot 2\Delta t a^2 + o((\Delta t)^2), \end{aligned} \quad (3.56)$$

ou seja, dividindo por  $\Delta t$  e desprezando termos de ordem superior,

$$\frac{\partial W}{\partial t}(\vec{R}, t) = a^2 \left( \frac{\partial^2 W}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial Z^2} \right), \quad (3.57)$$

que é a equação de difusão.

*Nota.* Sobre os termos de ordem  $\circ((\Delta t)^2)$  no segundo membro da penúltima equação: os momentos de terceira ordem são todos nulos por razões de simetria. Os termos  $\circ((\Delta t)^2)$  são provenientes dos momentos de quarta ordem não nulos (alguns não nulos). Sem especificar mais a forma (as propriedades) de  $\Psi$  não é trivial afirmar que são proporcionais a  $(\Delta t)^2$ . Uma justificação poderia ser dada da seguinte maneira: utilizando o teorema da média para o integral do produto de duas funções, tem-se, considerando o seguinte momento de quarta ordem,

$$\int_{\Delta\vec{R}} (\Delta X)^2 (\Delta Y)^2 \Psi(\Delta\vec{R}, \Delta t) d(\Delta\vec{R}) = ((\Delta X)^2)^* \int_{\Delta\vec{R}} (\Delta Y)^2 \Psi(\Delta\vec{R}, \Delta t) d(\Delta\vec{R}) . \quad (3.58)$$

O integral do segundo membro é um momento de segunda ordem, portanto proporcional a  $\Delta t$ . quanto a  $((\Delta X)^2)^*$  é um certo valor de  $\Delta X$  da região onde se processa a integração a qual, embora teoricamente igual a  $(-\infty, +\infty)$  só numa pequena vizinhança de  $\Delta\vec{R} = 0$  contribui significativamente para o integral. E a dimensão dessa vizinhança é indicada pelos próprios valores dos momentos segundos de  $\Psi$ . Ou seja,  $\Delta X$  toma aí valores tais que  $(\Delta X)^2$  é da ordem dos momentos segundos. donde o produto da ordem de  $(\Delta t)^2$ , etc.

Naturalmente, quando se conhece a forma de  $\Psi$  (ver adiante) isso passa a ser uma consequência trivial do cálculo.

Esta dedução da equação de difusão num contexto estocástico deve ser comparada com a dedução clássica<sup>1</sup> (não estatística, em que o meio é contínuo). Em particular, devem pôr-se em paralelo *os dois significados distintos*, fornecidos por cada uma das teorias para *a mesma* constante de difusão  $D$  que intervém na (mesma) equação e que os métodos estatísticos aqui utilizados permitem concluir ser igual a (equação (3.55)):

$$a^2 = \frac{n}{6} \overline{(\Delta\vec{R})^2} . \quad (3.59)$$

Encontramos assim a identidade profunda entre o fenómeno macroscópico da difusão, bem conhecido muito antes de qualquer tentativa de descrição estatística dos fenómenos brownianos, e a evolução espacio-temporal de um conjunto de partículas submetidas a deslocamentos aleatórios obedecendo às hipóteses acima enunciadas.

Naturalmente que a estrutura da constante de difusão pode ser mais detalhada se admitirmos o conhecimento explícito da forma de  $\Psi$ , acima referido. Um cálculo mais simples dá então (ver equações (B.13) e (B.15), em apêndice):

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta\vec{R})^2} &\equiv 3 \times \int_{\Delta\vec{R}} (\Delta X)^2 \Psi(\Delta\vec{R}, \Delta t) d(\Delta\vec{R}) = 3 \times \int_{\Delta\vec{R}} \frac{1}{(4\pi D \Delta t)^{3/2}} e^{-\frac{1}{4D\Delta t} \Delta\vec{R}^2} d(\Delta\vec{R}) = \\ &= 3 \times \frac{1}{(4\pi D \Delta t)^{3/2}} \left( \int_{\Delta X} (\Delta X)^2 e^{-\frac{1}{4D\Delta t} \Delta X^2} d(\Delta X) \right) \cdot \\ &\quad \cdot \left( \int_{\Delta Y} (\Delta Y)^2 e^{-\frac{1}{4D\Delta t} \Delta Y^2} d(\Delta Y) \right) \cdot \left( \int_{\Delta Z} (\Delta Z)^2 e^{-\frac{1}{4D\Delta t} \Delta Z^2} d(\Delta Z) \right) , \end{aligned} \quad (3.60)$$

donde

$$a^2 = \frac{\overline{(\Delta\vec{R})^2}}{6\Delta t} = \frac{1}{6\Delta t} \cdot 6D\Delta t = D . \quad (3.61)$$

Recordemos que  $D$  intervém na expressão de  $\Psi$  e foi definido no início do presente parágrafo como  $D \equiv \frac{1}{6}n\bar{r}^2$ , em que  $\bar{r}^2$  é o valor médio do quadrado do deslocamento (em *um* deslocamento qualquer).

### 3.5 A equação de Langevin para a micela livre

Dá-se o nome de *movimento browniano* ao movimento executado num meio fluido por certo tipo de partículas (designadas por *micelas*, em oposição às *moléculas* ou *partículas* do próprio meio fluido, sempre que tivermos de levar em conta a sua microestrutura descontínua) cujas dimensões são suficientemente grandes para que a resistência ao seu movimento possa ignorar a estrutura granular do fluido — donde o termo de travagem fluida na equação de Langevin — sendo ao mesmo tempo a sua massa suficientemente pequena para que possa reagir aos choques incessantes, muito frequentes e desordenados das moléculas do fluido — donde o termo aleatório na mesma equação. Esta separação de dois níveis — micro e macroscópico — nos quais o meio circundante actua de modo diferente sobre a micela constitui, se bem que não totalmente ao abrigo de contradição, a base de toda a teoria de Langevin. Deste modo, uma micela livre (i.e., não submetida a outras forças além das que acabámos de referir) evolui no sei do fluido segundo a equação de Langevin:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\beta\vec{v} + \vec{A}(t) , \quad (3.62)$$

onde  $\vec{v}$  é a sua velocidade. Nesta equação a influência do meio vem traduzida por dois termos diferentes: um termo de travagem “fluida”,  $-\beta\vec{v}$  (admitindo que a micela é esférica, de raio  $a$  e massa  $m$ , a constante positiva vem dada pela fórmula de Stokes,

$$\beta = \frac{6\pi a\eta}{m} ,$$

onde  $\eta$  é o coeficiente de viscosidade do meio), e um termo aleatório  $\vec{A}(t)$  variando muito rapidamente (da ordem de  $10^{20}$  choques por segundo) acerca do qual admitiremos as seguintes hipóteses:

1.  $\vec{A}(t)$  é independente da velocidade da micela.
2. As variações de  $\vec{A}(t)$  são extremamente rápidas comparadas com as da velocidade da micela.

Mais precisamente, a hipótese 2 afirma a existência de intervalos de tempo de duração muito pequena  $\Delta t$  durante os quais  $\vec{v}$  permanece praticamente constante enquanto  $\vec{A}(t)$  sofre um número muito grande de modificações. Por outras palavras, enquanto  $\vec{v}(t)$  e  $\vec{v}(t + \Delta t)$  diferem muito pouco, entre  $\vec{A}(t)$  e  $\vec{A}(t + \Delta t)$  não existe qualquer correlação: são estatisticamente independentes. Tendo então em conta o que acima deixámos dito sobre fenómenos aleatórios, vemos que  $\vec{A}(t)$  define um processo markoviano.

Naturalmente que “determinar a solução” da equação de Langevin não deve ser entendido no sentido habitual da teoria das equações diferenciais:  $\vec{A}(t)$  é uma função aleatória (não admite derivada em nenhum ponto) e as propriedades que lhe podemos supôr são de

natureza exclusivamente estatística. Como tal, por “solução” da equação (3.62) queremos significar uma função densidade  $W(\vec{v}, t, \vec{v}_0)$  tal que

$$W(\vec{v}, t, \vec{v}_0) d\vec{v} \quad (3.63)$$

seja a *probabilidade* para que a micela, partindo com velocidade  $\vec{v}_0$  no instante inicial  $t = 0$ , tenha no instante  $t$  a velocidade  $\vec{v}$  a menos de  $d\vec{v}$ . Naturalmente terá de ser

$$\lim_{t \rightarrow 0} \int \vec{v} W(\vec{v}, t, \vec{v}_0) d\vec{v} = \vec{v}_0, \quad (3.64)$$

isto é,

$$\lim_{t \rightarrow 0} W(\vec{v}, t, \vec{v}_0) = \delta(\vec{v} - \vec{v}_0). \quad (3.65)$$

Por outro lado, ao fim de um certo tempo (e ‘a fortiori’ quando  $t \rightarrow \infty$ ) a micela terá de se encontrar no equilíbrio térmico imposto pela temperatura  $T$  do meio ambiente, ou seja,  $\vec{v}$  tende para a distribuição de Maxwell das velocidades independentemente da sua velocidade inicial  $\vec{v}_0$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} W(\vec{v}, t, \vec{v}_0) = \left( \frac{m}{\pi 2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[ -\frac{m}{2kT} \vec{v}^2 \right], \quad \forall \vec{v}_0. \quad (3.66)$$

Tornando então à equação de Langevin, a sua solução *formal* satisfazendo a condição inicial  $\vec{v}(t = 0) = \vec{v}_0$ , vem dada por<sup>1</sup>

$$\vec{v}(t) = \left( \vec{v}_0 + \int_{s=0}^t e^{\beta s} \vec{A}(s) ds \right) \cdot e^{-\beta t}, \quad (3.67)$$

donde

$$\vec{v}(t) - \vec{v}_0 e^{-\beta t} = e^{-\beta t} \cdot \int_{s=0}^t e^{\beta s} \vec{A}(s) ds. \quad (3.68)$$

Ora para  $t \rightarrow \infty$  o primeiro membro tende para  $\vec{v}(t = \infty)$  que sabemos ser estatisticamente regido pela distribuição de Maxwell. O mesmo deve portanto acontecer também com o segundo membro, e as suas propriedades estatísticas, quando  $t \rightarrow \infty$ , serão as da distribuição de Maxwell das velocidades.

Apliquemos então a hipótese markoviana acima enunciada: dado o intervalo de tempo finito qualquer  $(0, t)$  durante o qual as grandezas físicas essenciais (posição, velocidade, energia, etc.) variam significativamente, consideramos esse intervalo subdividido em intervalos de tempo sucessivos com a duração  $\Delta t$  (acima definida) durante os quais essas grandezas permanecem constantes enquanto  $\vec{A}(t)$  sofre grandes variações:

$$(0, \Delta t), (\Delta t, 2\Delta t), (2\Delta t, 3\Delta t), \dots, (j\Delta t, (j+1)\Delta t), \dots \quad (3.69)$$

Em  $\Delta t$  todas as grandezas dependentes do tempo são constantes, com excepção de  $\vec{A}(t)$ . O segundo membro de (3.68) escreve-se então

$$e^{-\beta t} \cdot \sum_j \left( \int_{j\Delta t}^{(j+1)\Delta t} e^{\beta s} \vec{A}(s) ds \right) = e^{-\beta t} \cdot \sum_j e^{\beta j\Delta t} \cdot \int_{j\Delta t}^{(j+1)\Delta t} e^{\beta s} \vec{A}(s) ds. \quad (3.70)$$



Como as propriedades estatísticas de  $\vec{A}(t)$  são as mesmas para todo o  $t$  podemos então escrever

$$\forall j \quad \int_{j\Delta t}^{(j+1)\Delta t} \vec{A}(s) ds = \int_t^{t+\Delta t} \vec{A}(s) ds \equiv \int_{(\Delta t)} \vec{A}(s) ds \quad \forall t, \quad (3.71)$$

pelo que adoptaremos a definição

$$\vec{B}(\Delta t) \equiv \int_{(\Delta t)} \vec{A}(s) ds. \quad (3.72)$$

A equação (3.68) toma então a forma

$$\begin{aligned} \vec{v}(t) - \vec{v}_0 e^{-\beta t} &= e^{-\beta t} \cdot \int_{s=0}^t e^{\beta s} \vec{A}(s) ds = \\ &= e^{-\beta t} \cdot \sum_j e^{\beta j \Delta t} \cdot \vec{B}(\Delta t) = \sum_j e^{\beta(j\Delta t - t)} \cdot \vec{B}(\Delta t). \end{aligned} \quad (3.73)$$

Vemos assim que as propriedades estatísticas da *velocidade* da micela estão intimamente relacionadas com as de  $\vec{B}(\Delta t)$ , às quais em última análise se reduzem. O mesmo acontecerá, como adiante veremos, com as propriedades da *posição*, pelo que se pode afirmar que *do conhecimento da distribuição estatística que rege  $\vec{B}(t)$  decorre toda a teoria* de Langevin para o movimento browniano. Essa distribuição deve portanto ser tal que implique, para a distribuição das velocidades uma forma cuja expressão assintótica (quando  $t \rightarrow \infty$ ) coincida com a lei de Maxwell. Acentue-se que, em virtude da sua definição,  $\vec{B}(\Delta t)$  mais não é que a *impulsão browniana total durante  $\Delta t$* , isto é, a impulsão sofrida pela micela devido aos choques aleatórios durante um (qualquer) intervalo de tempo  $\Delta t$ .

*Postulamos então* para a distribuição  $w(\vec{B}) = w(\vec{B}(\Delta t))$  que rege as propriedades estatísticas de  $\vec{B}(\Delta t)$  a *forma gaussiana* em  $\vec{B}(\Delta t)$ ,

$$w(\vec{B}) = \frac{1}{(\pi A)^{3/2}} \exp \left[ -\frac{1}{A} \vec{B}^2 \right], \quad (3.74)$$

em que a constante  $A$  virá fixada pela exigência assintótica acima referida. Antecipando o resultado final, a forma precisa será (ver adiante)

$$w(\vec{B}(\Delta t)) = \frac{1}{\left( \pi \frac{4kT\beta}{m} \Delta t \right)^{3/2}} \exp \left[ -\frac{m}{4kT\beta\Delta t} \vec{B}^2 \right]. \quad (3.75)$$

*Nota.* Apesar de postulada, a forma gaussiana para  $w$  pode, no essencial, ser justificada por meio das considerações feitas na secção 3.3. Pode com efeito adaptar-se a demonstração aqui apresentada, transpondo agora para a impulsão total  $\vec{A} = \sum \vec{a}_j$  as hipóteses ali assumidas sobre a posição final  $\vec{R} = \sum \vec{r}_j$  — exercício a cargo do Leitor.

Vamos então determinar a distribuição estatística que (3.74) implica para (3.73) e, uma vez calculada, faremos  $t \rightarrow \infty$  e igualamos a expressão obtida à lei de Maxwell das velocidades. Isso permitir-nos-á então determinar a constante  $A$ .

Começamos por demonstrar um teorema cuja aplicação tornará imediata a obtenção do resultado pretendido.

**Teorema 3.2.** Sendo (3.74) a distribuição estatística que rege a impulsão total no intervalo markoviano elementar,  $\vec{B}(\Delta t)$ , então a distribuição estatística que rege as propriedades da grandeza aleatória

$$\vec{R}(t) \equiv \int_0^t \Omega(s) \vec{A}(s) ds \quad (3.76)$$

(definida a partir da força browniana  $\vec{A}(t)$  e de uma função analítica — não aleatória — qualquer  $\Omega = \Omega(t)$ ) tem a forma

$$P(\vec{R}) = \frac{1}{\left(\pi \frac{A}{\Delta t} \int_0^t \Omega^2(s) ds\right)^{3/2}} \exp \left[ -\frac{1}{\frac{A}{\Delta t} \int_0^t \Omega^2(s) ds} \vec{R}^2 \right]. \quad (3.77)$$

Também aqui, antecipando sobre a determinação da constante  $A$  (adiante se verifica que  $A = \frac{4kT\beta}{m}$  — equação (3.91)), apresentamos já a forma final de  $P$ :

$$P(\vec{R}) = \frac{1}{\left(\pi \frac{4kT\beta}{m} \int_0^t \Omega^2(s) ds\right)^{3/2}} \exp \left[ -\frac{1}{\frac{4kT\beta}{m} \int_0^t \Omega^2(s) ds} \vec{R}^2 \right]. \quad (3.78)$$

*Demonstração do teorema 3.2.* Utilizando então a hipótese markoviana fundamental, repartimos o intervalo de integração  $(0, t)$  em intervalos  $\Delta t$ ,

$$(0, \Delta t), (\Delta t, 2\Delta t), (2\Delta t, 3\Delta t), \dots, (j\Delta t, (j+1)\Delta t), \dots \quad (3.79)$$

Como  $\Omega$  é uma função não aleatória, permanecerá sensivelmente constante em cada um desses intervalos, pelo que virá então

$$\begin{aligned} \vec{R}(t) &= \sum_j \int_{j\Delta t}^{(j+1)\Delta t} \Omega(s) \vec{A}(s) ds = (!) = \sum_j \Omega(j\Delta t) \int_{j\Delta t}^{(j+1)\Delta t} \vec{A}(s) ds = \\ &= \sum_j \Omega(j\Delta t) \int_t^{t+\Delta t} \vec{A}(s) ds = \sum_j \Omega(j\Delta t) \vec{B}(\Delta t), \end{aligned} \quad (3.80)$$

ou seja,

$$\vec{R}(t) = \sum_j \Omega(j\Delta t) \vec{B}(\Delta t) \equiv \sum_j \vec{r}_j. \quad (3.81)$$

Admitindo então que (3.74) nos dá a (densidade de) probabilidade de  $\vec{B}(\Delta t)$ , então a probabilidade de  $\vec{r}_j \equiv \Omega(j\Delta t) \vec{B}(\Delta t) = \text{cte} \cdot \vec{B}(\Delta t)$  virá dada por

$$\tau_j(\vec{r}_j) \propto \exp \left( -\frac{1}{A} \cdot \left| \frac{\vec{r}_j}{\Omega(j\Delta t)} \right| \right) = \exp \left( -\frac{1}{A\omega^2(j\Delta t)} \cdot |\vec{r}_j|^2 \right). \quad (3.82)$$

*Nota.* Quando uma grandeza  $G$ , regida por uma certa probabilidade  $P(g)$ , toma um certo valor  $g$ , a grandeza  $G' = kG$  toma o valor  $kg$ . A probabilidade de ocorrência dos dois factos é, pois, a mesma. A probabilidade de ocorrência de um certo valor  $g'$  de  $G' = kG$ , que designamos por  $P'(g')$ , é então dada por  $F(g = g'/k)$ .

Normalizando a probabilidade, obtemos

$$\tau(\vec{r}_j) = \frac{1}{(\pi A \Omega^2(j \Delta t))^{3/2}} \exp\left(-\frac{1}{A \Omega^2(j \Delta t)} \cdot |\vec{r}_j|^2\right) \quad (3.83)$$

ou ainda, definindo

$$l_j^2 \equiv \frac{3}{2} A \Omega^2(j \Delta t) \quad (3.84)$$

temos

$$\tau(\vec{r}_j) = \frac{1}{\left(\pi \frac{2}{3} l_j^2\right)^{3/2}} \exp\left(-\frac{1}{\frac{2}{3} l_j^2} \cdot |\vec{r}_j|^2\right). \quad (3.85)$$

Considerando então as equações (3.81)–(3.85) vemos que estamos numa situação como a que foi estudada na secção 3.3. Podemos então concluir que  $\vec{R} = \sum \vec{r}_j$  tem a distribuição de probabilidade

$$W(\vec{R}) = \frac{1}{\left(\pi \frac{2}{3} N \frac{\sum_j l_j^2}{N}\right)^{3/2}} \exp\left(-\frac{1}{\frac{2}{3} N \frac{\sum_j l_j^2}{N}} \cdot |\vec{R}|^2\right) \quad (3.86)$$

e como vem

$$\sum_j l_j^2 = \sum_j \frac{3}{2} A \Omega^2(j \Delta t) = (!) = \frac{3}{2} A \frac{1}{\Delta t} \sum_j \Omega^2(j \Delta t) \Delta t = (!) = \frac{3}{2} \frac{A}{\Delta t} \int_0^t \Omega^2(s) ds, \quad (3.87)$$

obtemos a forma procurada para  $W$ . □

Em consequência do teorema 3.2, o resultado acima enunciado obtém-se imediatamente, bastando apenas fazer  $\Omega(s) \equiv e^{\beta(s-t)}$ , ou seja,

$$\vec{R} \equiv \vec{v}(t) - \vec{v}_0 e^{-\beta t} = e^{-\beta t} \cdot \int_{s=0}^t e^{\beta s} \vec{A}(s) ds = \int_{s=0}^t e^{\beta(s-t)} \vec{A}(s) ds \equiv \int_{s=0}^t \Omega(s) \vec{A}(s) ds. \quad (3.88)$$

Se a distribuição de probabilidade de  $\vec{B}(\Delta t)$  vem então dada por (3.74), o teorema afirma que a distribuição de probabilidade que rege a expressão anterior vem dada por

$$\begin{aligned} W(\vec{v} - \vec{v}_0 e^{-\beta t}) &= (!! ) \equiv W(\vec{v}, \vec{v}_0, t) = \\ &= \frac{1}{\left(\pi \frac{A}{\Delta t} \int_0^t e^{2\beta(s-t)} ds\right)^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{\frac{A}{\Delta t} \int_0^t e^{2\beta(s-t)} ds} \left(\vec{v} - \vec{v}_0 e^{-\beta t}\right)^2\right], \quad (3.89) \end{aligned}$$

ou ainda, atendendo a que

$$\int_0^t e^{2\beta(s-t)} ds = \dots = \frac{1}{2\beta}(1 - e^{-2\beta t}),$$

vem

$$W(\vec{v}, \vec{v}_0, t) = \frac{1}{\left(\pi \frac{A}{\Delta t} \frac{1}{2\beta}(1 - e^{-2\beta t})\right)^{3/2}} \exp \left[ -\frac{1}{\frac{A}{\Delta t} \frac{1}{2\beta}(1 - e^{-2\beta t})} (\vec{v} - \vec{v}_0 e^{-\beta t})^2 \right]. \quad (3.90)$$

Exigindo então que a forma assintótica (para  $t \rightarrow \infty$ ) desta expressão coincida com a distribuição de Maxwell das velocidades, obteremos o valor procurado da constante  $A$ , ou seja,

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} W(\vec{v}, \vec{v}_0, t) &= \frac{1}{\left(\pi \frac{A}{\Delta t} \frac{1}{2\beta}\right)^{3/2}} \exp \left[ -\frac{1}{\frac{A}{\Delta t} \frac{1}{2\beta}} \vec{v}^2 \right] = \left(\frac{m}{\pi 2kT}\right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m\vec{v}^2}{2kT} \right] \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{m}{\pi 2kT} = \frac{\Delta t \cdot 2\beta}{A} \Rightarrow A = \frac{4kT\beta}{m} \Delta t. \end{aligned} \quad (3.91)$$

Introduzindo então este valor de  $A$  em (3.74), (3.77) e (3.90) obtemos (3.75) e (3.78) como anunciado, e a forma final para a distribuição estatística regendo as *velocidades* da micela browniana livre:

$$W(\vec{v}, \vec{v}_0, t) = \frac{1}{\left(\pi \frac{2kT}{m}(1 - e^{-2\beta t})\right)^{3/2}} \exp \left[ -\frac{1}{\frac{2kT}{m}(1 - e^{-2\beta t})} (\vec{v} - \vec{v}_0 e^{-\beta t})^2 \right]. \quad (3.92)$$

O estudo que precede pode aliás transpôr-se de modo a fornecer a distribuição para as *posições* da micela, bastando para tanto levar mais longe a “integração” da equação de Langevin e utilizar a forma agora conhecida da distribuição  $w(\vec{B}(\Delta t))$  que rege as propriedades estatísticas da impulsão browniana  $\vec{B}(\Delta t)$  sofrida pela micela durante um intervalo característico  $\Delta t$ .

Se a micela parte então de  $t = 0$  com posição e velocidade iniciais respectivamente  $\vec{r}_0$  e  $\vec{v}_0$ , vem naturalmente

$$\vec{r}(t) - \vec{r}_0 = \int_0^t \vec{v}(s) ds. \quad (3.93)$$

Ora a expressão da velocidade já foi acima determinada pela integração *formal* da equação de Langevin (3.68),

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 e^{-\beta t} + e^{-\beta t} \cdot \int_{s=0}^t e^{\beta s} \vec{A}(s) ds. \quad (3.94)$$

Donde, para a posição,

$$\begin{aligned} \vec{r}(t) - \vec{r}_0 &= \int_0^t \left[ \vec{v}_0 e^{-\beta s} + e^{-\beta s} \cdot \int_{r=0}^t e^{\beta r} \vec{A}(r) dr \right] ds = \\ &= \vec{v}_0 \int_0^t e^{-\beta s} ds + \int_0^t e^{-\beta s} \cdot \left( \int_{r=0}^s e^{\beta r} \vec{A}(r) dr \right) ds . \end{aligned} \quad (3.95)$$

E procedendo a integração por partes no segundo integral do terceiro membro

$$\begin{aligned} \vec{r}(t) - \vec{r}_0 &= \vec{v}_0 \left[ \frac{e^{-\beta s}}{-\beta} \right]_0^t + \left[ \frac{e^{-\beta s}}{-\beta} \cdot \left( \int_{r=0}^s e^{\beta r} \vec{A}(r) dr \right) \right]_0^t - \int_0^t \frac{e^{-\beta s}}{-\beta} \cdot e^{\beta s} \vec{A}(s) ds = \\ &= \frac{\vec{v}_0}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) + \frac{e^{-\beta t}}{-\beta} \cdot \left( \int_{r=0}^t e^{\beta r} \vec{A}(r) dr \right) + \frac{1}{\beta} \int_0^t \vec{A}(s) ds , \end{aligned} \quad (3.96)$$

ou seja,

$$\begin{aligned} \vec{R} \equiv r(t) - \vec{r}_0 - \frac{\vec{v}_0}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) &= \frac{1}{-\beta} \cdot \left( \int_{s=0}^t e^{\beta(s-t)} \vec{A}(s) ds \right) + \frac{1}{\beta} \int_0^t \vec{A}(s) ds = \\ &= \int_0^t \frac{1}{\beta} [1 - e^{\beta(s-t)}] \vec{A}(s) ds = (!) \equiv \int_0^t \Omega(s) \vec{A}(s) ds . \end{aligned} \quad (3.97)$$

Estamos portanto em condições de aplicar o teorema 3.2 — ver expressões (3.76) e (3.78) — agora com

$$\vec{R}(t) \equiv \vec{r}(t) - \vec{r}_0 - \frac{\vec{v}_0}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) \quad (3.98a)$$

e

$$\Omega(s) \equiv \frac{1}{\beta} [1 - e^{\beta(s-t)}] \vec{A}(s) . \quad (3.98b)$$

Como se tem

$$\int_0^t \Omega^2(s) ds = \int_0^t \frac{1}{\beta^2} [1 - e^{\beta(s-t)}]^2 ds = \dots = \frac{1}{2\beta^2} [2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t}] \equiv f(t) , \quad (3.99)$$

a distribuição pretendida vem então igual a

$$\begin{aligned}
 W\left(\vec{r}(t) - \vec{r}_0 - \frac{\vec{v}_0}{\beta}(1 - e^{-\beta t})\right) &= (!!) \equiv W(\vec{r}, \vec{r}_0, \vec{v}_0, t) = \\
 &= \frac{1}{\left(\pi \frac{4kT\beta}{m} \int_0^t \Omega^2(s) ds\right)^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{\left(\frac{4kT\beta}{m} \int_0^t \Omega^2(s) ds\right)^{3/2}}\right] = \\
 &= \frac{1}{\left(\pi \frac{4kT\beta}{m} f(t)\right)^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{\frac{4kT\beta}{m} f(t)} \left|\vec{r} - \vec{r}_0 - \frac{\vec{v}_0}{\beta}(1 - e^{-\beta t})\right|^2\right]. \quad (3.100)
 \end{aligned}$$

como  $f(t) \rightarrow +\infty$  para  $t \rightarrow \infty$ , é claro que  $W = 0$  para  $t \rightarrow \infty$ , o que tem um significado físico óbvio: a difusão browniana leva a micela a afastar-se da sua posição inicial, tendendo para a situação onde existe *igual* probabilidade de ocupar *qualquer* posição do espaço.

Mais interessante será considerar, em vez de  $t \rightarrow \infty$ , valores de  $t$  grandes *relativamente* a  $1/\beta$ . Isto implica que na expressão de  $f(t)$ , presente em  $W$ , se podem desprezar os exponenciais e o termo constante diante do termo  $2\beta t$ , ou seja,  $f(t) \simeq \beta^{-2}t$ . Acresce, como dissemos, que  $\vec{r}(t) - \vec{r}_0$  tende a aumentar indefinidamente com o tempo, pelo que no exponencial gaussiano esse valor é preponderante sobre o termo

$$(1 - e^{-\beta t}) \cdot \frac{\vec{v}_0}{\beta},$$

que se pode desprezar. Segue-se que  $W$  tomará a forma

$$W(\vec{r}, \vec{r}_0, \vec{v}_0, t) \simeq W(\vec{r}, \vec{r}_0, t) = \frac{1}{\left(\pi \frac{4kT}{m\beta} t\right)^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{\frac{4kT}{m\beta} t} |\vec{r} - \vec{r}_0|^2\right] \quad (3.101)$$

ou ainda

$$W(\vec{r}, \vec{r}_0, t) = \frac{1}{(\pi 4Dt)^{3/2}} \exp\left[-\frac{|\vec{r} - \vec{r}_0|^2}{4Dt}\right], \quad (3.102)$$

onde definimos o coeficiente de difusão

$$D \equiv \frac{kT}{m\beta}. \quad (3.103)$$

Esta é poratnto a densidade de probabilidade para que uma micela, partindo de  $\vec{r}_0$  no instante  $t = 0$ , esteja em  $\vec{r}$  no instante  $t$ , com

$$\frac{1}{\beta} \ll t < \infty. \quad (3.104)$$

As fórmulas (3.102) e (3.103) devem ser comparadas com as equações apresentadas no início deste parágrafo sobre a equação de difusão. *Este paralelo permite concluir que, para tempos  $t \gg \frac{1}{\beta}$ , o movimento de uma micela browniana é regido pelas mesmas leis estatísticas*

do problema dos deslocamentos aleatórios com simetria esférica para a probabilidade que rege cada choque. De novo podemos então afirmar a identidade física dos processos brownianos com os processos de difusão e concluir que (sob as restrições acima referidas) o movimento browniano é regido pela equação de difusão.

A partir de (3.103) é possível obter o resultado de Einstein dando o desvio médio quadrático da micela relativamente à sua posição inicial  $\vec{r}_0$ , ou seja, os três valores médios  $\overline{(x - x_0)^2}$ ,  $\overline{(y - y_0)^2}$ ,  $\overline{(z - z_0)^2}$ . Vem então

$$\begin{aligned} \overline{(x - x_0)^2} &= \iiint (x - x_0)^2 \frac{1}{(\pi 4Dt)^{3/2}} \exp \left[ -\frac{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2}{4Dt} \right] dx dy dz = \\ &= \frac{1}{(\pi 4Dt)^{3/2}} \int (x - x_0)^2 e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} dx \cdot \int e^{-\frac{(y-y_0)^2}{4Dt}} dy \cdot \int e^{-\frac{(z-z_0)^2}{4Dt}} dz = \\ &= \frac{1}{(\pi 4Dt)^{3/2}} \cdot \frac{1}{2\pi} (\pi 4Dt)^{3/2} \cdot (\pi 4Dt)^{1/2} \cdot (\pi 4Dt)^{1/2} . \end{aligned} \quad (3.105)$$

Como é fisicamente evidente, as outras duas expressões têm o mesmo valor. Donde

$$\overline{(x - x_0)^2} = \overline{(y - y_0)^2} = \overline{(z - z_0)^2} = 2Dt = \left[ D = \frac{kT}{m\beta}, \beta = \frac{6\pi a\eta}{m} \right] = \frac{kT}{3\pi a\eta} t \quad (3.106)$$

implica

$$\begin{aligned} \overline{|\vec{r} - \vec{r}_0|^2} &= \overline{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2} = \\ &= \overline{(x - x_0)^2} + \overline{(y - y_0)^2} + \overline{(z - z_0)^2} = 6Dt = \frac{6kT}{m\beta} t , \end{aligned} \quad (3.107)$$

com  $t \gg \beta^{-1}$ .

*Nota.* Foi este o resultado submetido à experiência de Perrin: a observação (sempre com  $t \gg \beta^{-1}$ ) permitia determinar  $\overline{|\vec{r} - \vec{r}_0|^2}$  e sendo conhecidos os valores de  $a$ ,  $T$  e  $\eta$ , obtinha-se o valor da constante de Boltzmann.

Naturalmente, a fórmula (3.100) fornece resultados mais gerais, válidos qualquer que seja o instante de tempo (portanto sem a restrição  $t \gg \beta^{-1}$ ). Um cálculo sem dificuldade conduz então a

$$\begin{aligned} \overline{(x - x_0)^2} &= \\ &= \iiint (x - x_0)^2 \cdot \frac{1}{\left( \pi \frac{4kT\beta}{m} f(t) \right)^{3/2}} \exp \left[ -\frac{1}{\frac{4kT\beta}{m} f(t)} \left| \vec{r} - \vec{r}_0 - \frac{\vec{v}_0}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) \right|^2 \right] dx dy dz = \\ &= \frac{1}{\left( \pi \frac{4kT\beta}{m} f(t) \right)^{3/2}} \cdot \int (x - x_0)^2 \exp \left[ -\frac{\left( x - x_0 - \frac{v_{0x}}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) \right)^2}{\frac{4kT\beta}{m} f(t)} \right] dx \times \\ &\quad \times \int \exp \left[ -\frac{\left( y - y_0 - \frac{v_{0y}}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) \right)^2}{\frac{4kT\beta}{m} f(t)} \right] dy \cdot \int \exp \left[ -\frac{\left( z - z_0 - \frac{v_{0z}}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) \right)^2}{\frac{4kT\beta}{m} f(t)} \right] dz , \end{aligned} \quad (3.108)$$

e fazendo

$$X \equiv x - x_0 - \frac{v_{0x}}{\beta}(1 - e^{-\beta t}), \quad Y \equiv y - y_0 - \frac{v_{0y}}{\beta}(1 - e^{-\beta t}), \quad Z \equiv z - z_0 - \frac{v_{0z}}{\beta}(1 - e^{-\beta t}), \quad (3.109)$$

portanto

$$(x - x_0)^2 = \underline{X^2 + 2\frac{v_{0x}}{\beta}(1 - e^{-\beta t})X + \left(\frac{v_{0x}}{\beta}\right)^2 (1 - e^{-\beta t})^2}, \quad (3.110)$$

vem (o termo sublinhado não contribui para o integral por razões de simetria)

$$\begin{aligned} \overline{(x - x_0)^2} &= \frac{1}{\left(\pi \frac{4kT\beta}{m} f(t)\right)^{3/2}} \cdot \int \left( X^2 + \left(\frac{v_{0x}}{\beta}\right)^2 (1 - e^{-\beta t})^2 \right) \exp \left[ -\frac{X^2}{\frac{4kT\beta}{m} f(t)} \right] dx \times \\ &\quad \times \int \exp \left[ -\frac{Y^2}{\frac{4kT\beta}{m} f(t)} \right] dy \cdot \int \exp \left[ -\frac{Z^2}{\frac{4kT\beta}{m} f(t)} \right] dz = \dots = \\ &= \frac{2kT\beta}{m} f(t) + \left(\frac{v_{0x}}{\beta}\right)^2 (1 - e^{-\beta t})^2. \end{aligned} \quad (3.111)$$

As outras expressões são evidentemente iguais, pelo que

$$\begin{aligned} \overline{|\vec{r} - \vec{r}_0|^2} &= \overline{(x - x_0)^2} + \overline{(y - y_0)^2} + \overline{(z - z_0)^2} = \frac{6kT\beta}{m} f(t) + (1 - e^{-\beta t})^2 \frac{\vec{v}_0^2}{\beta^2} = \\ &= \frac{3kT}{m\beta^2} [2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t}] + (1 - e^{-\beta t})^2 \frac{\vec{v}_0^2}{\beta^2}. \end{aligned} \quad (3.112)$$

Este resultado depende naturalmente do valor da velocidade inicial da micela,  $\vec{v}_0$ . Suponhamos então que em vez de uma só micela temos um grande número de micelas idênticas partindo todas em  $t = 0$  da mesma posição inicial  $\vec{r}_0$ . Essas micelas são supostas estar termalizadas à mesma temperatura  $T$  do meio ambiente, pelo que o valor médio da sua energia cinética é igual a  $3 \times \frac{1}{2}kT$  ( $\frac{1}{2}kT$  por cada um dos três graus de liberdade). Calculemos então a média da expressão anterior sobre todos os valores possíveis da velocidade:

$$\begin{aligned} \overline{|\vec{r} - \vec{r}_0|^2}^{(\vec{v})} &= \frac{6kT\beta}{m} f(t) + (1 - e^{-\beta t})^2 \frac{1}{\beta^2} \overline{\vec{v}_0^2} = \frac{6kT\beta}{m} f(t) + (1 - e^{-\beta t})^2 \frac{1}{\beta^2} \cdot \frac{2}{m} \frac{3}{2} kT = \\ &= \frac{3kT}{m\beta^2} [2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t}] + \frac{3kT}{m\beta^2} (1 - e^{-\beta t})^2, \end{aligned} \quad (3.113)$$

ou seja,

$$\overline{|\vec{r} - \vec{r}_0|^2}^{(\vec{v})} = \frac{6kT}{m\beta^2} [\beta t - 1 + e^{-\beta t}], \quad (3.114)$$

resultado que, para  $t \gg \beta^{-1}$  (desprezando o exponencial e o termo constante no parêntesis) coincide com a fórmula (3.107) acima:

$$t \gg \frac{1}{\beta} \implies \overline{|\vec{r} - \vec{r}_0|^2}^{(\vec{v})} \simeq \frac{6kT}{m\beta} t = 6Dt. \quad (3.115)$$



Inversamente, para valores muito pequenos de  $t$ , vem

$$\overline{|\vec{v} - \vec{v}_0|^2} = \frac{6kT}{m\beta^2} [\beta t - 1 + e^{-\beta t}] = \frac{6kT}{m\beta^2} \left[ \beta t - 1 + \left( 1 - \beta t + \frac{\beta^2 t^2}{2!} - \dots \right) \right], \quad (3.116)$$

isto é,

$$t \ll 1 \implies \overline{|\vec{r} - \vec{r}_0|^2} = \frac{3kT}{m} t^2. \quad (3.117)$$

As duas fórmulas assim obtidas traduzem comportamentos muito diferentes consoante a micela se encontra no intervalo de tempo  $(0, \beta^{-1})$  ou para além dele: no primeiro caso a difusão é mais rápida e não depende directamente das características físicas do meio (traduzidas pelo coeficiente de atrito  $\beta$ ). A partir de  $t \simeq \beta^{-1}$  a difusão é mais lenta.

### 3.6 A equação de Fokker–Planck

Acima ficou exposta a maneira como se podia obter a solução do problema dos deslocamentos aleatórios a partir de uma equação às derivadas parciais, ou seja, a maneira como um problema de probabilidades podia ser reduzido a um problema com condições aos limites<sup>1</sup>. Deste modo a teoria do movimento browniano identificava-se com a da difusão (do calor), conhecida muito antes daquela.

Recordemos que a hipótese essencial a este ‘modus faciendi’ era a existência de certos intervalos de tempo característicos de duração  $\Delta t$ , suficientemente *grandes* para que durante eles a partícula tenha sofrido um grande número de deslocamentos (impactos), mas suficientemente *pequenos* para que durante  $\Delta t$  a posição tenha variado muito pouco ( $\Delta \vec{R}$ , ou o valor médio do seu quadrado,  $(\Delta \vec{R})^2$ , muito pequenos).

Nesta secção vamos obter um resultado semelhante em teoria do movimento browniano com base na equação de Langevin. Partindo desta equação determinámos acima as distribuições estatísticas no instante  $t$  para a posição e velocidade,  $\vec{r}, \vec{v}$ , em função das condições iniciais. É então lícito esperar que também aqui seja possível determinar uma equação às derivadas parciais que conduza a um resultado idêntico, já que também aqui se admite a existência do intervalo de tempo característico  $\Delta t$ .

No que se segue consideramos o caso da micela livre (adiante será tratado o caso geral com forças exteriores) e estudamos a distribuição das suas velocidades,  $W(\vec{v}, t)$ . O raciocínio de partida (uma composição/convolução de probabilidades) é idêntico ao utilizado no caso dos deslocamentos aleatórios, conduzindo à equação evidente

$$W(\vec{v}, t + \Delta t) = \int W(\vec{v} - \Delta \vec{v}, t) \cdot \Psi(\vec{v}, \Delta \vec{v}, \Delta t) d(\Delta \vec{v}), \quad (3.118)$$

relacionando a probabilidade de ocorrência do valor  $\vec{v}$  da velocidade no instante  $t + \Delta t$ , com a do seu valor  $\vec{v} - \Delta v$  em  $t$  e com a probabilidade  $\Psi(\vec{v}, \Delta \vec{v}, \Delta t)$  de que a micela sofra, durante  $(t, t + \Delta t)$ , uma variação  $\Delta v$  da sua velocidade (transição de  $\vec{v}$  para  $\vec{v} + \Delta \vec{v}$ ).

Para calcular esta probabilidade de transição  $\Psi$  começamos por recordar que a distribuição estatística a que obedece

$$\vec{B}(\Delta t) \equiv \int_t^{t+\Delta t} \vec{A}(s) ds \quad (\forall t) \quad (3.119)$$

tem a forma

$$w(\vec{B}(\Delta t)) = \left( \frac{1}{\pi \cdot 4\aleph \Delta t} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{|\vec{B}(\Delta t)|^2}{4\aleph \Delta t} \right), \quad (3.120)$$

em que

$$\aleph \equiv \frac{\beta k T}{m}.$$

Ora da equação de Langevin para a micela livre,

$$d\vec{v} = -\beta \vec{v} dt + \vec{A}(t) dt, \quad (3.121)$$

obtém-se, atendendo às propriedades do intervalo  $\Delta t$ ,

$$\begin{aligned} \int d\vec{v} &= -\beta \int \vec{v} dt + \int_t^{t+\Delta t} \vec{A}(s) ds \implies \left[ \int_t^{t+\Delta t} \right] \implies \\ \implies \Delta \vec{v} &= -\beta \vec{v} \Delta t + \int_{(\Delta t)} \vec{A}(s) ds \equiv -\beta \vec{v} \Delta t + \vec{B}(\Delta t) \implies \Delta \vec{v} + \beta \vec{v} \Delta t = \vec{B}(\Delta t). \end{aligned} \quad (3.122)$$

Segue-se que a probabilidade para que no intervalo  $\Delta t$  a micela sofra uma variação  $\Delta \vec{v}$  da sua velocidade — que é a probabilidade de transição  $\Psi(\vec{v}, \Delta \vec{v}, \Delta t)$  — é então a mesma para que ocorra este valor (3.122). Em consequência, ela vem dada por (3.120) apenas com  $\vec{B}(\Delta t)$  substituído por  $\Delta \vec{v} + \beta \vec{v} \Delta t$ :

$$\Psi(\vec{v}, \Delta \vec{v}, \Delta t) = \left( \frac{1}{\pi \cdot 4\aleph \Delta t} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{|\Delta \vec{v} + \beta \vec{v} \Delta t|^2}{4\aleph \cdot \Delta t} \right). \quad (3.123)$$

Voltando a (3.118) obtemos, com desenvolvimentos de Taylor para as funções  $W(\vec{v}, t + \Delta t)$ ,  $W(\vec{v} - \Delta \vec{v}, t)$  e  $\Psi(\vec{v} - \Delta \vec{v}, \Delta \vec{v}, \Delta t)$ :

$$\begin{aligned} W(\vec{v}, t + \Delta t) &= \\ &= W(\vec{v}, t) + \frac{\partial W}{\partial t}(\vec{v}, t) + o((\Delta t)^2) = \int W(\vec{v} - \Delta \vec{v}, t) \cdot \Psi(\vec{v} - \Delta \vec{v}, \Delta \vec{v}, \Delta t) d(\Delta \vec{v}) = \\ &= \int \left[ W(\vec{v}, t) - \sum_k \frac{\partial W}{\partial v_k} \Delta v_k + \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial^2 W}{\partial v_k^2} \cdot (\Delta v_k)^2 + \sum_{k < j} \frac{\partial^2 W}{\partial v_k \partial v_j} \Delta v_k \cdot \Delta v_j + \dots \right] \times \\ &\quad \times \left[ \Psi(\vec{v}, \Delta \vec{v}) - \sum_k \frac{\partial \Psi}{\partial v_k} \Delta v_k + \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v_k^2} \cdot (\Delta v_k)^2 + \sum_{k < j} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v_k \partial v_j} \Delta v_k \cdot \Delta v_j + \dots \right] d(\Delta \vec{v}). \end{aligned} \quad (3.124a)$$

Continuando:

$$\begin{aligned}
 W(\vec{v}, t + \Delta t) &= (\text{equação (3.124a)}) = \\
 &= W \int \Psi(\vec{v}, \Delta \vec{v}) d(\Delta \vec{v}) - \sum_k \frac{\partial W}{\partial v_k} \int \Psi \Delta v_k d(\Delta \vec{v}) + \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial^2 W}{\partial v_k^2} \cdot \int (\Delta v_k)^2 \Psi d(\Delta \vec{v}) + \\
 &+ \sum_{k < j} \frac{\partial^2 W}{\partial v_k \partial v_j} \int \Delta v_k \cdot \Delta v_j \Psi d(\Delta \vec{v}) - W \sum_k \int \frac{\partial \Psi}{\partial v_k} \Delta v_k d(\Delta \vec{v}) + \\
 &+ \sum_k \frac{\partial W}{\partial v_k} \int \frac{\partial \Psi}{\partial v_k} (\Delta v_k)^2 d(\Delta \vec{v}) + \sum_{j \neq k} \frac{\partial W}{\partial v_k} \int \frac{\partial \Psi}{\partial v_j} \Delta v_j \Delta v_k d(\Delta \vec{v}) + \\
 &+ \frac{1}{2} W \sum_k \int \frac{\partial^2 W}{\partial v_k^2} (\Delta v_k)^2 + W \sum_{k < j} \int \frac{\partial^2 W}{\partial v_k \partial v_j} \Delta v_k \cdot \Delta v_j d(\Delta \vec{v}) + o((\Delta v^3)) .
 \end{aligned} \tag{3.124b}$$

*Nota.* Repare-se que:

1. Só  $\Psi$  depende de  $\Delta \vec{v} \equiv \Delta v_k$ , não  $W$ !
2. Normalização:  $\int \Psi(\vec{v}, \Delta \vec{v}) d(\Delta \vec{v}) = 1$ .
3. Os integrais onde intervêm derivadas parciais de  $\Psi$  em ordem aos  $\vec{r} \equiv v_k$  vêm, por exemplo,

$$\int \frac{\partial \Psi(\vec{v}, \Delta \vec{v})}{\partial v_k} \cdot \Delta v_k \cdot d(\Delta \vec{v}) = \frac{\partial}{\partial v_k} \int \Psi(\vec{v}, \Delta v) \Delta v_k d(\Delta \vec{v}) , \tag{3.125a}$$

$$\int \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v_k \partial v_j} \Delta v_k \cdot \Delta v_j \cdot d(\Delta \vec{v}) = \frac{\partial^2}{\partial v_k \partial v_j} \int \Psi(\vec{v}, \Delta \vec{v}) \cdot \Delta v_k \cdot \Delta v_j \cdot d(\Delta \vec{v}) , \quad \text{etc.} \tag{3.125b}$$

Definindo então os momentos da distribuição  $\Psi(\vec{v}, \Delta \vec{v})$

$$\overline{\Delta v_k} \equiv \int \Delta v_k \Psi(\vec{v}, \Delta \vec{v}) d(\Delta \vec{v}) , \tag{3.126a}$$

$$\overline{(\Delta v_k)^2} \equiv \int (\Delta v_k)^2 \Psi(\vec{v}, \Delta \vec{v}) \Psi(\vec{v}, \Delta \vec{v}) d(\Delta \vec{v}) , \tag{3.126b}$$

$$\overline{\Delta v_k \cdot \Delta v_j} \equiv \int \Delta v_k \cdot \Delta v_j \cdot \Psi(\vec{v}, \Delta \vec{v}) \cdot d(\Delta \vec{v}) , \tag{3.126c}$$

a equação toma a forma

$$\begin{aligned}
 W + \frac{\partial W}{\partial t} \Delta t + o((\Delta t)^2) &= \\
 &= W(\vec{v}, t) - \sum_k \frac{\partial W}{\partial v_k} \overline{\Delta v_k} + \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial^2 W}{\partial v_k^2} \cdot \overline{(\Delta v_k)^2} + \sum_{k < j} \frac{\partial^2 W}{\partial v_k \partial v_j} \cdot \overline{\Delta v_k \cdot \Delta v_j} - \\
 &- W \sum_k \frac{\partial}{\partial v_k} (\overline{\Delta v_k}) + \sum_k \frac{\partial W}{\partial v_k} \frac{\partial}{\partial v_k} (\overline{(\Delta v_k)^2}) + \sum_{j \neq k} \frac{\partial W}{\partial v_k} \cdot \frac{\partial}{\partial v_j} (\overline{\Delta v_k \cdot \Delta v_j}) + \tag{3.127} \\
 &+ \frac{1}{2} W \sum_k \frac{\partial^2}{\partial v_k^2} (\overline{(\Delta v_k)^2}) + W \sum_{k < j} \frac{\partial^2}{\partial v_k \partial v_j} (\overline{\Delta v_k \cdot \Delta v_j}) + o((\Delta v^2)) .
 \end{aligned}$$

Ora,

$$\frac{d^2}{dx^2}(AB) = \frac{d^2A}{dx^2} \cdot B + 2 \frac{dA}{dx} \frac{dB}{dx} + A \cdot \frac{d^2B}{dx^2} \quad (3.128a)$$

e

$$\sum_{j \neq k} \frac{\partial W}{\partial v_k} \cdot \frac{\partial}{\partial v_j} (\overline{\Delta v_k \cdot \Delta v_j}) = \sum_{j < k} \frac{\partial W}{\partial v_k} \cdot \frac{\partial}{\partial v_j} (\overline{\Delta v_k \cdot \Delta v_j}) + \sum_{k < j} \frac{\partial W}{\partial v_k} \cdot \frac{\partial}{\partial v_j} (\overline{\Delta v_k \cdot \Delta v_j}) , \quad (3.128b)$$

donde

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} \Delta t + o((\Delta t)^2) &= \\ &= - \sum_k \frac{\partial}{\partial v_k} (W \cdot \overline{\Delta v_k}) + \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial^2}{\partial v_k^2} (W \cdot \overline{(\Delta v_k)^2}) + \sum_{k < j} \frac{\partial^2}{\partial v_k \partial v_j} (W \cdot \overline{\Delta v_k \cdot \Delta v_j}) . \end{aligned} \quad (3.129)$$

Os momentos (3.126) calculam-se facilmente utilizando a distribuição (3.123):

$$\begin{aligned} \overline{\Delta v_x} &= \left( \frac{1}{\pi \cdot 4\aleph \cdot \Delta t} \right)^{\frac{3}{2}} \iiint \Delta v_x \cdot \exp \left( - \frac{|\Delta \vec{v} + \beta \vec{v} \Delta t|^2}{4\aleph \cdot \Delta t} \right) d(\Delta v_x) d(\Delta v_y) d(\Delta v_z) = \\ &= \left( \frac{1}{\pi \cdot 4\aleph \cdot \Delta t} \right)^{\frac{3}{2}} \int \Delta v_x \cdot e^{-\frac{|\Delta v_x + \beta v_x \Delta t|^2}{4\aleph \cdot \Delta t}} d(\Delta v_x) \cdot \int \Delta v_y \cdot e^{-\frac{|\Delta v_y + \beta v_y \Delta t|^2}{4\aleph \cdot \Delta t}} d(\Delta v_y) \cdot \\ &\quad \cdot \int \Delta v_z \cdot e^{-\frac{|\Delta v_z + \beta v_z \Delta t|^2}{4\aleph \cdot \Delta t}} d(\Delta v_z) = \\ &= \dots = -\beta v_x kT , \end{aligned} \quad (3.130)$$

e analogamente para  $y$  e  $z$ , donde:

$$\overline{\Delta v_k} = -\beta v_k \Delta t , \quad (k = x, y, z) . \quad (3.131)$$

Quanto aos momentos de segunda ordem, vem:

$$\overline{(\Delta v_x)^2} = \frac{2\beta kT}{m} \Delta t + o((\Delta t)^2) = \overline{(\Delta v_y)^2} = \overline{(\Delta v_z)^2} , \quad (3.132)$$

$$\overline{\Delta v_k \cdot \Delta v_j} = o((\Delta t)^2) , \quad (k, j = x, y, z) . \quad (3.133)$$

*Exercício 14.* Provar as equações (3.132) e (3.133).

Introduzindo as expressões (3.132) e (3.133), dividindo por  $\Delta t$  e desprezando termos de ordem superior, obtemos

$$\frac{\partial W}{\partial t} = - \sum_k \frac{\partial}{\partial v_k} (W \cdot (-\beta v_k)) + \sum_k \frac{\partial^2}{\partial v_k^2} \left( W \cdot \left( \frac{\beta kT}{m} \right) \right) , \quad (3.134)$$

ou seja,

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \beta \operatorname{div}_{(\vec{v})} (W \vec{v}) + \frac{\beta kT}{m} \Delta_{(\vec{v})} W , \quad (3.135)$$

que é a equação de Fokker–Planck.

### 3.7 A equação de Fokker–Planck generalizada

Além das condições presentes na dedução acima da equação de Fokker–Planck, supomos agora a existência de um campo de forças exterior  $\vec{\Gamma}$ . Este campo é suposto variar muito pouco à escala browniana ou, mais exactamente,  $\vec{\Gamma}$  permanece constante em regiões do espaço da ordem de  $\Delta\vec{r} = \vec{v}\Delta t$ , sendo  $\Delta t$  o intervalo de tempo característico acima definido e ingrediente capital em toda a teoria. Em consequência, a “integração” da equação de Langevin

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\beta\vec{v} + \vec{\Gamma} + \vec{A}(t) \quad (3.136)$$

( $\vec{\Gamma}$  é a força por unidade de massa) conduz agora a

$$\int d\vec{v} = \int (-\beta\vec{v} + \vec{\Gamma}) dt + \int_t^{t+\Delta t} \vec{A}(s) ds \implies \left[ \int_t^{t+\Delta t} \right] \implies \Delta\vec{v} = (-\beta\vec{v} + \vec{\Gamma}) \Delta t + \int_{(\Delta t)} \vec{A}(s) ds, \quad (3.137)$$

donde a expressão da variação da velocidade e da posição durante  $\Delta t$ :

$$\Delta\vec{v} = (-\beta\vec{v} + \vec{\Gamma}) \Delta t + \vec{B}(\Delta t), \quad \text{com } \Delta\vec{r} = \vec{v}\Delta t. \quad (3.138)$$

Aplicando de novo o raciocínio utilizado na dedução da equação de Fokker–Planck (para a micela livre) e considerando agora a distribuição  $W$  definida não apenas nas velocidades mas incluindo igualmente as posições, vem

$$W(\vec{r}, \vec{v}, t + \Delta t) = \iint W(\vec{r} - \Delta\vec{r}, \vec{v} - \Delta\vec{v}, t) \cdot \Psi(\vec{r} - \Delta\vec{r}, \vec{v} - \Delta\vec{v}, \Delta t) d(\Delta\vec{v}) d(\Delta\vec{r}), \quad (3.139)$$

onde  $\Psi(\vec{r} - \Delta\vec{r}, \vec{v} - \Delta\vec{v}, \Delta t)$  designa a probabilidade das transições  $\vec{r} - \Delta\vec{r} \mapsto \vec{r}$  e  $\vec{v} - \Delta\vec{v} \mapsto \vec{v}$  durante o intervalo  $(t, t + \Delta t)$ . Ora é óbvio que a variação  $\Delta\vec{r} = \vec{v}\Delta t$  fica completamente determinada pelo valor de  $\vec{v}$  e pelo intervalo característico (não é portanto independente), pelo que

$$\Psi(\vec{r}, \vec{v}, \Delta\vec{r}, \Delta\vec{v}, \Delta t) \equiv \psi(\vec{r}, \vec{v}, \Delta\vec{v}, \Delta t) \cdot \delta^{(3)}(\Delta\vec{r} - \vec{v}\Delta t). \quad (3.140)$$

Em consequência, a equação (3.139) toma a forma

$$W(\vec{r}, \vec{v}, t + \Delta t) = \int W(\vec{r} - \Delta\vec{v} = \vec{r} - \vec{v}\Delta t, \vec{v} - \Delta\vec{v}, t) \cdot \psi(\vec{r} - \Delta\vec{r} = \vec{r} - \vec{v}\Delta t, \vec{v} - \Delta\vec{v}, \Delta t) d(\Delta\vec{v}), \quad (3.141)$$

isto é,

$$W(\vec{r} + \vec{v}\Delta t, \vec{v}, t + \Delta t) = \int W(\vec{r}, \vec{v} - \Delta\vec{v}, t) \cdot \psi(\vec{r}, \vec{v} - \Delta\vec{v}, \Delta t) d(\Delta\vec{v}). \quad (3.142)$$

Ora em virtude de (3.138) a probabilidade para que no intervalo  $\Delta t$  a micela sofra uma variação  $\Delta\vec{v}$  da sua velocidade é a mesma para que ocorra o valor  $\Delta\vec{v} + (\beta\vec{v} - \vec{\Gamma}) \Delta t = \vec{B}(\Delta t)$ , ou seja (ver acima)

$$\psi(\vec{v}, \Delta\vec{v}, \Delta t) = \left( \frac{1}{\pi \cdot 4\aleph \cdot \Delta t} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( - \frac{|\Delta\vec{v} + (\beta\vec{v} - \vec{\Gamma}) \Delta t|^2}{4\aleph \cdot \Delta t} \right). \quad (3.143)$$

O resto do cálculo, que se recomenda como exercício para o Leitor, prossegue nos moldes habituais, fazendo intervir desenvolvimentos de Taylor e tomando as devidas ordens de aproximação. Os momentos são definidos da mesma maneira utilizando a distribuição (3.143), vindo agora

$$\overline{\Delta v_k} \equiv \int \Delta v_k \psi(\vec{v}, \Delta \vec{v}) d(\Delta \vec{v}) = \dots = -(\beta v_k - \Gamma_k) \Delta t, \quad (3.144a)$$

$$\overline{(\Delta v_k)^2} \equiv \int (\Delta v_k)^2 \psi(\vec{v}, \Delta \vec{v}) d(\Delta \vec{v}) = \dots = \frac{2\beta kT}{m} \Delta t + o((\Delta t)^2), \quad (3.144b)$$

$$\overline{\Delta v_k \cdot \Delta v_j} \equiv \int \Delta v_k \cdot \Delta v_j \cdot \psi(\vec{v}, \Delta \vec{v}) \cdot d(\Delta \vec{v}) = \dots = o((\Delta t)^2), \quad (k, j, = x, y, z). \quad (3.144c)$$

E encontramos a equação final,

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad}_{(\vec{r})} W + \vec{\Gamma} \cdot \text{grad}_{(\vec{v})} W = \beta \text{div}_{(\vec{v})} (W \vec{v}) + \frac{\beta kT}{m} \Delta_{(\vec{v})} W. \quad (3.145)$$

Como se vê, a diferença relativamente à forma não generalizada, equação (3.135), reside na substituição de  $\frac{\partial W}{\partial t}$  pela derivada total ( $\vec{\Gamma}$  é a força por unidade de massa):

$$\frac{d}{dt} W \equiv \frac{\partial W}{\partial t} + \text{grad}_{(\vec{r})} W \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} + \text{grad}_{(\vec{v})} W \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\partial W}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad}_{(\vec{r})} W + \vec{\Gamma} \cdot \text{grad}_{(\vec{v})} W. \quad (3.146)$$

### 3.8 A equação de Smoluchovski

No segundo membro da equação de Fokker-Planck generalizada, (3.145),

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \beta \text{div}_{(\vec{v})} (W \vec{v}) + \frac{\beta kT}{m} \Delta_{(\vec{v})} W - \vec{\Gamma} \cdot \text{grad}_{(\vec{v})} W - \vec{v} \cdot \text{grad}_{(\vec{r})} W, \quad (3.147)$$

somamos e subtraímos os seguintes termos:

$$\pm \frac{1}{\beta} \text{div}_{(\vec{r})} (W \vec{\Gamma}), \quad (3.148a)$$

$$\pm \frac{kT}{\beta m} \text{div}_{(\vec{r})} \text{grad}_{(\vec{r})} W \quad (3.148b)$$

e

$$\pm \frac{kT}{m} \text{div}_{(\vec{v})} \text{grad}_{(\vec{r})} W = \pm \frac{kT}{m} \sum_n \frac{\partial}{\partial v_n} \left( \frac{\partial W}{\partial x_n} \right) = \pm \frac{kT}{m} \text{div}_{(\vec{r})} \text{grad}_{(\vec{v})} W. \quad (3.148c)$$

Atendendo a que  $\vec{\Gamma}$  não depende de  $\vec{v}$ , e que  $\vec{v}$  e  $\vec{r}$  são independentes, ou seja,

$$\text{div}_{(\vec{v})} (W \vec{\Gamma}) = \vec{\Gamma} \cdot \text{grad}_{(\vec{v})} W, \quad (3.149a)$$

$$\text{div}_{(\vec{r})} (W \vec{v}) = \vec{v} \cdot \text{grad}_{(\vec{r})} W, \quad (3.149b)$$

a equação pode escrever-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} = & \beta \operatorname{div}_{(\vec{v})} (W\vec{v}) + \frac{\beta kT}{m} \Delta_{(\vec{v})} W - \operatorname{div}_{(\vec{v})} (W\vec{\Gamma}) + \frac{kT}{m} \operatorname{div}_{(\vec{v})} \operatorname{grad}_{(\vec{r})} W - \\ & - \operatorname{div}_{(\vec{r})} (W\vec{v}) - \frac{kT}{m} \operatorname{div}_{(\vec{r})} \operatorname{grad}_{(\vec{v})} W + \frac{1}{\beta} \operatorname{div}_{(\vec{r})} (W\vec{\Gamma}) - \frac{kT}{\beta m} \operatorname{div}_{(\vec{r})} \operatorname{grad}_{(\vec{r})} W + \\ & + \frac{kT}{\beta m} \operatorname{div}_{(\vec{r})} \operatorname{grad}_{(\vec{r})} W - \frac{1}{\beta} \operatorname{div}_{(\vec{r})} (W\vec{\Gamma}) , \end{aligned} \quad (3.150)$$

isto é,

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} = & \beta \operatorname{div}_{(\vec{v})} \left[ W\vec{v} + \frac{kT}{m} \operatorname{grad}_{(\vec{v})} W - \frac{1}{\beta} W\vec{\Gamma} + \frac{kT}{\beta m} \operatorname{grad}_{(\vec{r})} W \right] - \\ & - \operatorname{div}_{(\vec{v})} \left[ W\vec{v} + \frac{kT}{m} \operatorname{grad}_{(\vec{v})} W - \frac{1}{\beta} W\vec{\Gamma} + \frac{kT}{\beta m} \operatorname{grad}_{(\vec{r})} W \right] + \\ & + \operatorname{div}_{(\vec{r})} \left[ \frac{kT}{\beta m} \operatorname{grad}_{(\vec{r})} W - \frac{1}{\beta} W\vec{\Gamma} \right] . \end{aligned} \quad (3.151)$$

Donde a forma equivalente da equação de Fokker–Planck:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} = & (\beta \operatorname{div}_{(\vec{v})} - \operatorname{div}_{(\vec{v})}) \left[ W\vec{v} + \frac{kT}{m} \operatorname{grad}_{(\vec{v})} W - \frac{1}{\beta} W\vec{\Gamma} + \frac{kT}{\beta m} \operatorname{grad}_{(\vec{r})} W \right] + \\ & + \operatorname{div}_{(\vec{r})} \left[ \frac{kT}{\beta m} \operatorname{grad}_{(\vec{r})} W - \frac{1}{\beta} W\vec{\Gamma} \right] . \end{aligned} \quad (3.152)$$

O nosso objectivo é deduzir, a partir da equação de Fokker–Planck (válida para qualquer instante de tempo e fazendo intervir grandezas com uma variação espacial sem outra restrição que a existência das suas derivadas) uma forma simplificada, válida apenas para instantes de tempo superiores a  $\beta^{-1}$  e em que as grandezas intervenientes são supostas não variarem significativamente em distâncias da ordem de

$$\sqrt{\frac{kT}{m\beta^2}} . \quad (3.153)$$

Para isso vamos integrar a equação anterior (válida em todo o domínio das variáveis independentes  $\vec{v}$  e  $\vec{r}$ ) na região unidimensional  $\vec{r} - \beta^{-1}\vec{v} = \vec{r}_0 (\equiv \text{cte})$ . Sobre este recta tem-se evidentemente

$$x_n - \beta^{-1}v_n = x_{n0} \implies \left[ \frac{\partial}{\partial v_n} = \frac{\partial}{\partial x_n} \frac{dx_n}{dv_n} = \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial x_n} \right] \implies \operatorname{div}_{(\vec{r})} = \beta^{-1} \operatorname{div}_{(\vec{v})} , \quad (3.154)$$

pelo que a integração vem dada por

$$\int_{\vec{r}-\beta^{-1}\vec{v}=\vec{r}_0} \frac{\partial W}{\partial t} d\vec{v} = \frac{d}{dt} \left( \int_{\vec{r}-\beta^{-1}\vec{v}=\vec{r}_0} W d\vec{v} \right) = \int_{\vec{r}-\beta^{-1}\vec{v}=\vec{r}_0} \operatorname{div}_{(\vec{r})} \left[ \frac{kT}{\beta m} \operatorname{grad}_{(\vec{r})} W - \frac{1}{\beta} W\vec{\Gamma} \right] d\vec{v} . \quad (3.155)$$

Vimos acima no caso particular em que os intervalos de tempo considerados são superiores a  $\beta^{-1}$  a distribuição maxwelliana das velocidades já está atingida, independentemente da distribuição de velocidades inicial, pelo que se pode escrever

$$t > \beta^{-1} \implies W(\vec{r}, \vec{v}, t) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2kT}\right) \cdot w(\vec{r}, t), \quad (3.156)$$

onde o factor  $w(\vec{r}, t)$  designa a densidade de probabilidade unicamente dependente das posições. Como se sabe, a forma gaussiana da dependência nas velocidades só tem valores significativos num pequena região situada em  $\vec{v} = 0$  e da ordem de

$$|\vec{v}| \lesssim \sqrt{\frac{kT}{m}}.$$

Acresce que nesta região de valores de  $\vec{v}$ , a *variação* de  $\vec{r}$  sobre a recta considerada na integração ( $\vec{r} = \vec{r}_0 + \beta^{-1}\vec{v}$ ) é da ordem de (3.153), valor muito pequeno comparado com as distâncias em que  $w(\vec{r}, t)$  e  $\vec{\Gamma}$  variam significativamente. Os integrandos só serão portanto diferentes de zero numa vizinhança de  $\vec{r}$  centrada em  $\vec{r}_0$  e de amplitude

$$\sqrt{\frac{kT}{m\beta^2}} \ll 1,$$

vindo então

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \text{div}_{(\vec{r}_0)} \left[ \frac{kT}{\beta m} \text{grad}_{(\vec{r}_0)} w - \frac{1}{\beta} w \vec{\Gamma} \right] \quad (3.157)$$

ou ainda, abstraindo do índice, já que  $\vec{r}_0$  é qualquer,

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \text{div}_{(\vec{r}_0)} \left[ \frac{kT}{\beta m} \text{grad}_{(\vec{r})} w - \frac{1}{\beta} w \vec{\Gamma} \right], \quad (3.158)$$

que é equação de Smoluchovski. Acentue-se mais uma vez que esta equação não é válida para instantes de tempo inferiores a  $\beta^{-1}$  nem para dimensões espaciais inferiores a (3.153).

*Nota.* Mais detalhadamente, a dedução de (3.157) a partir de (3.155) faz-se do modo que se descreve a seguir. Considerando o primeiro membro, a integração sobre a recta ( $\vec{r} = \vec{r}_0 + \beta^{-1}\vec{v}$ ) pode escrever-se sob qualquer das formas

$$\int_{\vec{r}-\beta^{-1}\vec{v}=\vec{r}_0} W(\vec{r}, \vec{v}, t) = \int_{\vec{r}-\beta^{-1}\vec{v}=\vec{r}_0} W(\vec{r} = \vec{r}_0 + \beta^{-1}\vec{v}, \vec{v}, t) d\vec{v} = \int_{\vec{r}-\beta^{-1}\vec{v}=\vec{r}_0} W(\vec{r}, \vec{v} = \beta(\vec{r} - \vec{r}_0), t) d\vec{r}. \quad (3.159)$$

Tomando, por exemplo, a primeira forma e introduzindo a expressão de  $W$  válida para  $t > \beta^{-1}$ , vem

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\vec{r}-t>\beta^{-1}\vec{v}=\vec{r}_0} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2kT}\right) \cdot w(\vec{r} = \vec{r}_0 + \beta^{-1}\vec{v}, t) d\vec{v} \right). \quad (3.160)$$

A probabilidade gaussiana unidimensional,

$$\left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv,$$



só tem valores significativos numa vizinhança  $|v| \leq \sqrt{kT/m}$  de  $v = 0$ . A três dimensões, segue-se que

$$\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2kT}\right) d\vec{v}$$

se pode aproximar pelo seu valor em  $\vec{v} = 0$  — que é  $(\frac{m}{2\pi kT})^{3/2}$  — numa vizinhança de medida  $(kT/m)^{3/2}$  e pelo valor aproximadamente igual a zero fora dessa vizinhança. Como além disto, nessa vizinhança de  $\vec{v} = 0$ , a posição permanece praticamente constante, podemos tomar  $\vec{r} = \vec{r}_0 + \beta^{-1}\vec{v} \simeq \vec{r}_0$ . Donde

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \left(\frac{kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} w(\vec{r} \simeq \vec{r}_0, t) \right] = \left(\frac{kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\partial}{\partial t} w(\vec{r}_0, t). \quad (3.161)$$

O mesmo tipo de raciocínio conduziria ao segundo membro de (3.157) a menos da mesma constante multiplicativa anterior.

## Capítulo 4

# Física Estatística Quântica

### 4.1 Distribuição canónica

Consideremos um sistema quântico com  $N$  graus de liberdade, com valores possíveis  $E = E_k$  para a sua energia, e com a degenerescência  $g_k$  para o nível de energia  $E_k$ . Em contacto com um sistema “muito grande” (termostato) a probabilidade de ocorrência do nível  $E_k$  vem, como vimos, dada por

$$P_s \equiv \Pr(E = E_s) = \text{cte} \cdot h^N \cdot g_s \exp\left(-\frac{E_s}{\aleph}\right) = \text{cte} \cdot g_s \exp\left(-\frac{E_s}{\aleph}\right) \quad (4.1)$$

(absorvendo na constante a medida da célula de extensão em fase). A definição da soma de estados é análoga à que foi dada no caso clássico, apenas com a diferença do coeficiente de degenerescência:

$$Z \equiv \sum_s g_s \exp\left(-\frac{E_s}{\aleph}\right) . \quad (4.2)$$

A condição de normalização toma a forma

$$1 = \sum_s P_s = \text{cte} \sum_s g_s \exp\left(-\frac{E_s}{\aleph}\right) = \text{cte} \cdot Z \implies \text{cte} = Z^{-1} , \quad (4.3)$$

donde

$$P_s = Z^{-1} \cdot g_s \exp\left(-\frac{E_s}{\aleph}\right) = g_s \exp\left(\frac{-\aleph \log Z - E_s}{\aleph}\right) , \quad (4.4)$$

ou seja,

$$P_s = g_s \exp\left(\frac{\psi(\aleph, a) - E_s(a)}{\aleph}\right) , \quad (4.5)$$

com a definição

$$\psi(\aleph, a) \equiv -\aleph \log Z(\aleph, a) . \quad (4.6)$$

Podemos agora transpôr o raciocínio feito no caso clássico, conducente a identificar  $\aleph$  com  $kT$  e  $\psi \equiv -kT \log Z$  com a energia livre. As diferenças residem apenas na quantificação

dos níveis  $E = E_k$  e na sua degenerescência  $g_k$ . Também aqui se parte da condição de normalização da probabilidade,

$$1 = \sum_s g_s \exp \left( \frac{\psi(N, a) - E_s(a)}{N} \right), \quad (4.7)$$

que derivamos em ordem ao parâmetro  $a$ :

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_s g_s \exp \left( \frac{\psi(N, a) - E_s(a)}{N} \right) \frac{1}{N} \left( \frac{\partial \psi}{\partial a} - \frac{\partial E_s}{\partial a} \right) = \\ &= \frac{1}{N} \frac{\partial \psi}{\partial a} - \frac{1}{N} \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial a} g_s \exp \left( -\frac{\psi - E_s}{N} \right). \end{aligned} \quad (4.8)$$

*Exercício 15.* Verificar que a degenerescência é independente de  $a$  e de  $T$ ! Por exemplo, tem-se  $g_s = g(E_s(a)) = g(E_s(a'))$ , etc. Isto é capital nas demonstrações de invariância adiabática em Mecânica Quântica. Por outro lado, também se admite que às temperaturas consideradas a degenerescência de cada nível de energia não varia com a temperatura — o que pode não suceder para  $T$  elevado, etc.

A equação de Schrödinger fornece uma expressão para  $\frac{\partial E_s}{\partial a}$ . Com efeito, derivando a equação

$$H(a)\Psi_s(a) = E_s(a)\Psi_s(a) \quad (4.9)$$

em ordem a  $a$  dá

$$\frac{\partial H}{\partial a} \cdot \Psi_s + H \cdot \frac{\partial \Psi_s}{\partial a} = \frac{\partial E_s}{\partial a} \cdot \Psi_s + E_s \cdot \frac{\partial \Psi_s}{\partial a} \quad (4.10)$$

Multiplicando por  $\Psi_s^*$  e integrando no espaço (das fases) vem então

$$\int \Psi_s^* \frac{\partial H}{\partial a} \cdot \Psi_s + \int \Psi_s^* H \cdot \frac{\partial \Psi_s}{\partial a} = \frac{\partial E_s}{\partial a} \cdot \int \Psi_s^* \Psi_s + E_s \int \Psi_s^* \frac{\partial \Psi_s}{\partial a} = \frac{\partial E_s}{\partial a} + E_s \int \Psi_s^* \frac{\partial \Psi_s}{\partial a}, \quad (4.11)$$

tendo em conta a normalização das funções de onda. Ora os dois integrais são nulos. O primeiro escreve-se

$$\int \Psi_s^* H \cdot \frac{\partial \Psi_s}{\partial a} = (\text{hermiticidade}) = \int \frac{\partial \Psi_s^*}{\partial a} \cdot H \Psi_s = \int \frac{\partial \Psi_s^*}{\partial a} \cdot E_s \Psi_s = E_s \int \frac{\partial \Psi_s^*}{\partial a} \cdot \Psi_s \quad (4.12)$$

(que é o complexo conjugado do segundo) e este vem nulo pois que

$$\begin{aligned} 1 &= \int \Psi_s^*(a)\Psi_s(a) \implies (\text{derivando em ordem a } a) \implies \\ &\implies 0 = \int \frac{\partial \Psi_s^*(a)}{\partial a} \cdot \Psi_s(a) + \int \Psi_s^*(a) \cdot \frac{\partial \Psi_s(a)}{\partial a} = (\text{hermiticidade}) = 2 \int \Psi_s^* \cdot \frac{\partial \Psi_s}{\partial a}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Em resumo, vem

$$\frac{\partial E_s}{\partial a} = \int \Psi_s^* \frac{\partial H}{\partial a} \cdot \Psi_s \equiv \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle_{(s)} \quad (4.14)$$

(valor médio de  $\frac{\partial H}{\partial a}$  no estado quântico caracterizado pela função de estado  $\Psi_s$  de energia  $E_s$ ). Introduzindo este resultado na equação acima, obtemos

$$0 = \frac{1}{\aleph} \frac{\partial \psi}{\partial a} - \frac{1}{\aleph} \sum_s \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle_{(s)} g_s \exp \left( -\frac{\psi - E_s}{\aleph} \right) = (!) = \frac{1}{\aleph} \frac{\partial \psi}{\partial a} - \frac{1}{\aleph} \overline{\left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle} = (!!)= \\ = \frac{1}{\aleph} \frac{\partial \psi}{\partial a} - \frac{1}{\aleph} \bar{A}, \quad (4.15)$$

onde  $A$  designa a força conjugada do parâmetro  $a$ <sup>1</sup>. O resto do cálculo segue como no caso clássico. Derivamos agora em ordem a  $\aleph$  a mesma condição de normalização.

$$0 = \sum_s g_s \exp \left( \frac{\psi(\aleph, a) - E_s(a)}{\aleph} \right) \frac{\frac{\partial \psi}{\partial \aleph} \aleph - (\psi - E_s)}{\aleph^2} = \frac{1}{\aleph} \frac{\partial \psi}{\partial \aleph} - \frac{1}{\aleph^2} (\psi - \bar{E}), \quad (4.16)$$

donde

$$\frac{\partial \psi}{\partial \aleph} = \frac{1}{\aleph} (\psi - \bar{E}). \quad (4.17)$$

Diferenciando esta expressão e introduzindo-a no próprio resultado, vem

$$d \left( \frac{\partial \psi}{\partial \aleph} \right) = \frac{d(\psi - \bar{E})\aleph - (\psi - \bar{E})d\aleph}{\aleph^2} = \\ = \frac{1}{\aleph^2} \left( \aleph \left( \frac{\partial \psi}{\partial \aleph} d\aleph + \frac{\partial \psi}{\partial a} da - d\bar{E} \right) - (\psi - \bar{E})d\aleph \right) = \downarrow = \frac{1}{\aleph} \left( \frac{\partial \psi}{\partial a} da - d\bar{E} \right). \quad (4.18)$$

Substituindo  $\frac{\partial \psi}{\partial a}$  pela expressão acima encontrada, vem

$$\aleph d \left( \frac{\partial \psi}{\partial \aleph} \right) = -d\bar{E} + \bar{A} da. \quad (4.19)$$

Tal como no caso clássico, a identificação das duas fórmulas (4.17) e (4.19) com fórmulas idênticas da termodinâmica,

$$\aleph d \left( -\frac{\partial \psi}{\partial \aleph} \right) = d\bar{E} - \bar{A} da \quad \Leftrightarrow \quad T d \left( -\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right) = dE - B db \quad (4.20a)$$

$$\frac{1}{\aleph} (\bar{E} - \psi) = -\frac{\partial \psi}{\partial \aleph} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{T} (E - \Psi) = -\frac{\partial \Psi}{\partial T} \quad (4.20b)$$

faz-se então postulando que

$$\aleph \propto T \quad (4.21a)$$

$$\psi \equiv \Psi. \quad (4.21b)$$

<sup>1</sup>Em termodinâmica fenomenológica designa-se por *força conjugada* com um certo parâmetro  $b$  a derivada  $\frac{\partial H}{\partial b}$ , vindo então para a variação da energia por efeito da variação  $db$  de  $b$  a expressão  $dH = \frac{\partial H}{\partial b} db \equiv B db$ .

*Nota.*  $E$  designa a energia de um sistema macroscópico em equilíbrio,  $S$  a entropia,  $T$  a temperatura,  $\Psi \equiv E - TS$  a energia livre,  $b$  um parâmetro qualquer caracterizando o sistema e  $B$  a respectiva força conjugada. Os resultados experimentais permitem concluir que a proporcionalidade entre  $\aleph$  e  $T$  é estabelecida pela constante de Boltzmann. Donde a expressão final da distribuição canónica toma a forma

$$P_s = \Pr(E = E_s) = Z^{-1} g_s \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) = g_s \exp\left(\frac{\Psi - E_s}{kT}\right). \quad (4.22)$$

“Podemos verificar que esta fórmula é exacta se admitirmos que, sobre a influência de certas perturbações, a degenerescência desaparece visto que os níveis se decompõem e neste caso esta fórmula deve reduzir-se a  $P_s = \exp\left(\frac{\Psi - E_s}{kT}\right)$ .”

Y. Terletski [3, p. 228]

A energia livre, entropia, a energia total e a soma de estados vêm então dadas por

$$\Psi = E - TS = -kT \log Z, \quad (4.23)$$

$$S = \frac{\partial}{\partial T}(kT \log Z) = -\frac{\partial \Psi}{\partial T}, \quad (4.24)$$

$$E = \Psi + TS = \Psi - T \frac{\partial \Psi}{\partial T} = \dots = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log Z, \quad (4.25)$$

$$Z = Z(a, T) = \sum_s g_s \exp\left(-\frac{E_s(a)}{kT}\right). \quad (4.26)$$

*Nota.* O caso não degenerescente obtém-se com  $g_s = 1$ .

## 4.2 Sistema de partículas e distribuição mais provável (canónica)

Seja um dado estado quântico, por exemplo, uma partícula, a qual admite (quando isolada) certos níveis discretos de energia  $\epsilon_j$ . Supômos também que para cada nível de energia a partícula se pode ainda encontrar em diferentes estados, havendo ao todo  $c_j$  estados correspondendo ao mesmo valor  $\epsilon_j$  da energia. Esta é uma situação típica da Mecânica Quântica, tal como acontece no caso da quantificação dos níveis de energia no átomo de hidrogénio:  $E = E_{n_1 n_2 n_3}$ .

Consideremos agora um conjunto de  $N$  partículas idênticas a esta, em equilíbrio à temperatura  $T$ . Assumimos que um estado “macroscópico” do conjunto de  $N$  partículas é identificado pelo conhecimento do número  $n_j$  de partículas que estão no nível de energia  $\epsilon_j$ . Dada então uma certa distribuição macroscópica com  $n_j$  partículas no nível de energia  $\epsilon_j$ , a sua energia tem o valor  $E = \sum n_j \epsilon_j$ . Segue-se que a probabilidade desta distribuição  $(n_1, n_2, \dots)$  vem dada pela distribuição canónica,

$$\Pr(n_1, n_2, \dots) = \text{cte} \cdot g(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (4.27)$$

onde  $g(E)$  é o número de diferentes estados do sistema (conjunto de  $N$  partículas) apresentando  $n_j$  partículas no nível  $\epsilon_j$  — tendo naturalmente em conta a maneira como as  $n_j$  partículas de cada nível se podem distribuir pelos  $c_j$  estados possíveis desse nível. Ora no âmbito da Mecânica Quântica cabe distinguir dois casos, apresentados a seguir.

**Estatística de Bose–Einstein.** As partículas às quais se aplica esta estatística (ditas bosões) podem apresentar-se em qualquer número num dado estado. Segue-se que  $c_j$  pode tomar todos os valores  $0, 1, 2, 3, \dots$ , isto é, não existe limitação para o número de partículas ocupando cada estado. Ora se um dado nível de energia  $\epsilon_j$  tem  $c_j$  estados possíveis, então o número de maneiras como as  $n_j$  partículas se podem distribuir por esses  $c_j$  estados é igual a<sup>2</sup>

$$\frac{(n_j + c_j - 1)!}{n_j!(c_j - 1)!}.$$

Considerando todos os níveis de energia, vem então para o número de configurações correspondente a uma colecção de valores para os  $n_j$ :

$$g\left(E = \sum_j n_j \epsilon_j\right) = g(n_1, n_2, \dots) = \prod_j \frac{(n_j + c_j - 1)!}{n_j!(c_j - 1)!}. \quad (4.28)$$

No que segue pretendemos então determinar, dentre as distribuições possíveis das partículas pelos seus níveis de energia  $(n_1, n_2, \dots)$ , aquela que maximiza a probabilidade (4.27) (logo, o seu logaritmo), com  $g(E)$  dado pela expressão (4.28):

$$\Pr(n_1, n_2, \dots) = \text{cte} \cdot g(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \text{cte} \cdot \prod_j \frac{(n_j + c_j - 1)!}{n_j!(c_j - 1)!} \cdot \exp\left(-\frac{1}{kT} \sum_j n_j \epsilon_j\right). \quad (4.29)$$

Donde

$$\begin{aligned} I(n_1, n_2, n_3, \dots) &\equiv \log \Pr(n_1, n_2, \dots) = \\ &= \log \text{cte} + \sum_j \log(n_j + c_j - 1)! - \sum_j \log n_j! - \sum_j \log(c_j - 1)! - \frac{1}{kT} \sum_j n_j \epsilon_j \simeq \\ &\simeq \log \text{cte} + \sum_j \log_j(n_j + c_j)! - \sum_j \log n_j! - \sum_j \log c_j! - \frac{1}{kT} \sum_j n_j \epsilon_j = \uparrow \simeq \\ &\simeq \log \text{cte} + \sum_j [(n_j + c_j) \log(n_j + c_j) - (n_j + c_j)] - \sum_j [n_j \log n_j - n_j] - \sum_j [c_j \log c_j - c_j] - \\ &\quad - \frac{1}{kT} \sum_j n_j \epsilon_j = \\ &= \log \text{cte} + \sum_j [(n_j + c_j) \log(n_j + c_j)] - \sum_j [n_j \log n_j] - \sum_j [c_j \log c_j] - \frac{1}{kT} \sum_j n_j \epsilon_j, \end{aligned} \quad (4.30)$$

onde utilizámos a aproximação de Stirling (1.354). Deve também notar-se que esta maximização é condicionada pelo “integral” do número constante de partículas presente, ou

<sup>2</sup>Lembrar que o número de maneiras de distribuir  $M$  bolas por  $N$  caixas (eventualmente com repetição) é dado em Análise Combinatória por

$$W(N, M) \equiv \frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!}.$$

seja,

$$I_1(n_1, n_2, \dots) \equiv \sum_j n_j = N = \text{cte} . \quad (4.31)$$

*Nota.* É claro que nas condições em que estamos a considerar o sistema (distribuição) canónico, o “integral da energia”  $I_2(n_1, n_2, \dots) \equiv \sum_j n_j \epsilon_j = E = \text{cte}$  não é válido! (Comparar com a dedução correspondente no caso microcanónico.)

As equações de Euler dão então

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial I}{\partial n_s} - \lambda \frac{\partial I_1}{\partial n_s} = \\ &= \log(n_s + c_s) + (n_s + c_s) \cdot \frac{1}{n_s + c_s} - \left( \log n_s + n_s \cdot \frac{1}{n_s} \right) - \lambda \cdot 1 - \frac{1}{kT} \epsilon_s = \\ &= \log(n_s + c_s) - \log n_s - \lambda - \frac{1}{kT} \epsilon_s = ! = \\ &= -\log \frac{n_s}{n_s + c_s} - \lambda - \frac{1}{kT} \epsilon_s = 0 . \end{aligned} \quad (4.32)$$

Isto é:

$$\begin{aligned} \frac{n_s}{n_s + c_s} = e^{-\lambda - \frac{1}{kT} \epsilon_s} &\implies n_s = (n_s + c_s) e^{-\lambda - \frac{1}{kT} \epsilon_s} \implies \\ &\implies n_s \left( 1 - e^{-\lambda - \frac{1}{kT} \epsilon_s} \right) = c_s \cdot e^{-\lambda - \frac{1}{kT} \epsilon_s} \implies n_s = c_s \cdot \frac{e^{-\lambda - \frac{1}{kT} \epsilon_s}}{1 - e^{-\lambda - \frac{1}{kT} \epsilon_s}} . \end{aligned} \quad (4.33)$$

Em resumo, a distribuição mais provável no caso da distribuição de Bose–Einstein (BE) vem dada por

$$n_s = c_s \cdot \frac{1}{e^{+\lambda + \frac{1}{kT} \epsilon_s} - 1} . \quad (4.34)$$

O coeficiente  $\lambda$  depende naturalmente dos níveis  $\epsilon_j$  e da própria distribuição mais provável. Adiante designaremos este coeficiente por  $-\frac{\mu}{kT}$ , pelo que a distribuição de Bose–Einstein toma a forma

$$n_s = c_s \cdot \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_s - \mu}{kT}} - 1} . \quad (4.35)$$

**Estatística de Fermi–Dirac.** Neste caso cada nível de energia pode quando muito estar ocupado por uma partícula. Para estas partículas (designadas por fermiões) vem então  $c_j = 0, 1$ , ou seja, em cada nível de energia  $\epsilon_j$  as  $n_j$  partículas repartem-se pelos  $c_j$  estados, mas sem repetição (não é permitida a existência de duas partículas no mesmo estado). O número de maneiras como as  $n_j$  partículas se podem distribuir por esses  $c_j$  estados é então igual a<sup>3</sup>

$$\frac{c_j!}{n_j!(c_j - n_j)!} .$$

<sup>3</sup>O número de maneiras de distribuir  $M$  bolas por  $N$  caixas sem repetição é dado em Análise Combinatória por

$$W(N, M) \equiv \frac{N!}{M!(N - M)!} .$$

Considerando todos os níveis de energia, vem então para o número de configurações correspondente a uma certa colecção de valores para os  $n_j$ :

$$g\left(E = \sum_j n_j \epsilon_j\right) = g(n_1, n_2, \dots) = \prod_j \frac{c_j!}{n_j!(c_j - n_j)!} . \quad (4.36)$$

Resta apenas transpôr aqui o raciocínio acima exposto para a distribuição de Bose–Einstein. Trata-se agora de determinar a distribuição  $(n_1, n_2, n_3, \dots)$  que maximiza

$$\Pr(n_1, n_2, \dots) = \text{cte} \cdot g(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \text{cte} \prod_j \frac{c_j!}{n_j!(c_j - n_j)!} \cdot \exp\left(-\frac{1}{kT} \sum_j n_j \epsilon_j\right) \quad (4.37)$$

ou, equivalentemente, o seu logaritmo

$$\begin{aligned} I(n_1, n_2, n_3, \dots) &\equiv \log \Pr(n_1, n_2, \dots) = \\ &= \log \text{cte} + \sum_j \log c_j! - \sum_j \log n_j! - \sum_j \log(c_j - n_j)! - \frac{1}{kT} \sum_j n_j \epsilon_j = \downarrow \simeq \\ &\simeq \log \text{cte} + \sum_j [c_j \log c_j - c_j] - \sum_j [n_j \log n_j - n_j] - \sum_j [(c_j - n_j) \log(c_j - n_j) - (c_j - n_j)] - \\ &\quad - \frac{1}{kT} \sum_j n_j \epsilon_j \simeq \\ &\simeq \log \text{cte} + \sum_j [c_j \log c_j] - \sum_j [n_j \log n_j] - \sum_j [(c_j - n_j) \log(c_j - n_j)] - \frac{1}{kT} \sum_j n_j \epsilon_j , \end{aligned} \quad (4.38)$$

sempre com a condição de conservação do número  $N$  de partículas,

$$I_1(n_1, n_2, \dots) \equiv \sum_j n_j = N = \text{cte} . \quad (4.39)$$

As equações de Euler tomam agora a forma

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial I}{\partial n_s} - \lambda \frac{\partial I_1}{\partial n_s} = \\ &= -\log n_s - n_s \cdot \frac{1}{n_s} - \left( -\log(c_s - n_s) + (c_s - n_s) \cdot \frac{-1}{c_s - n_s} \right) - \lambda \cdot 1 - \frac{1}{kT} \epsilon_s = \\ &= -\log n_s + \log(c_s - n_s) - \lambda \cdot 1 - \frac{1}{kT} \epsilon_s = ! = \\ &= -\log \frac{n_s}{c_s - n_s} - \lambda - \frac{1}{kT} \epsilon_s = 0 \end{aligned} \quad (4.40)$$

ou seja,

$$\begin{aligned} \frac{n_s}{c_s - n_s} &= e^{-\lambda - \frac{1}{kT} \epsilon_s} \implies n_s = (c_s - n_s) e^{-\lambda - \frac{1}{kT} \epsilon_s} \implies \\ &\implies n_s (1 + e^{-\lambda - \frac{1}{kT} \epsilon_s}) = c_s \cdot e^{-\lambda - \frac{1}{kT} \epsilon_s} \implies n_s = c_s \cdot \frac{e^{-\lambda - \frac{1}{kT} \epsilon_s}}{1 + e^{-\lambda - \frac{1}{kT} \epsilon_s}} . \end{aligned} \quad (4.41)$$



E fazendo, como acima se disse,  $\lambda \equiv -\frac{\mu}{kT}$ , segue-se a forma final da distribuição mais provável no caso da distribuição de Fermi–Dirac (FD):

$$n_s = c_s \cdot \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_s - \mu}{kT}} + 1} . \quad (4.42)$$

*Exercício 16.* Obter os mesmos resultados utilizando a distribuição microcanónica.

### 4.3 Aplicações da distribuição canónica quântica

#### 4.3.1 Oscilador harmónico

O estudo deste sistema, já abordado no fim da parte clássica deste curso, pode agora fazer-se de modo mais sistemático. Partindo da expressão do hamiltoniano clássico de um oscilador unidimensional com pulsação  $\omega \equiv \sqrt{K/m}$  (massa  $m$ , força  $f = -Kx$ ,  $q = x$ )

$$H(q, p) = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}Kq^2 \implies \ddot{q} + \frac{K}{m}q \equiv \ddot{q} + \omega^2q = 0 \quad (4.43)$$

o cálculo quântico [14, p. 166] permite concluir que os valores possíveis da energia são os da forma

$$E = E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar\omega , \quad n = 0, 1, 2, \dots . \quad (4.44)$$

A soma de estados vem então

$$\begin{aligned} Z &\equiv \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = \sum_n e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}\left(n + \frac{1}{2}\right)} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} \sum_n e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}n} = \\ &= e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} \sum_n \left(e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)^n = \left[e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} < 1\right] = e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} . \end{aligned} \quad (4.45)$$

Desta expressão de  $Z$ ,

$$Z = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} \quad (4.46)$$

decorre todo o formalismo estatístico. Assim para a energia média

$$\begin{aligned} \bar{E} &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log Z = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( -\frac{\hbar\omega}{2kT} - \log \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right) \right) = \\ &= kT^2 \left( +\frac{\hbar\omega}{2kT^2} - \frac{-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} \left( +\frac{\hbar\omega}{kT^2} \right) \right) = +\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} \cdot \hbar\omega . \end{aligned} \quad (4.47)$$

Isto é<sup>4</sup>:

$$\bar{E} = +\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{+\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} = \uparrow = \frac{\hbar\omega}{2} \cdot \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} . \quad (4.48)$$

<sup>4</sup>A cotangente hiperbólica de  $x$  é dada por

$$\coth x = \frac{\cosh x}{\sinh x} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} = \frac{e^{2x} + 1}{e^{2x} - 1} = ! = \frac{e^{2x} - 1 + 2}{e^{2x} - 1} = 1 + \frac{2}{e^{2x} - 1} .$$

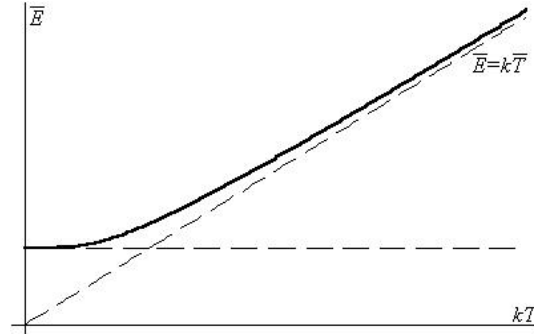


Figura 4.1: Variação da energia média do oscilador harmônico com a temperatura.

Pode então ver-se que para altas temperaturas ou baixas frequências (mais precisamente, quando  $kT \gg \hbar\omega$ ), este valor médio da energia (quântica) coincide com o valor médio fornecido pela teoria clássica<sup>5</sup> (equipartição):

$$\bar{E} = +\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\left[1 + \frac{\hbar\omega}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 + \dots\right] - 1} \simeq +\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\frac{\hbar\omega}{kT}} = \frac{\hbar\omega}{2} + kT \simeq kT. \quad (4.49)$$

Inversamente, se for  $kT \ll \hbar\omega$  (baixas temperaturas/altas frequências) vem

$$\bar{E} = +\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{+\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \simeq \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (4.50)$$

Para baixas temperaturas,  $\bar{E}$  não depende portanto da temperatura, vindo então nulo o calor específico:

$$C_v \equiv \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 0. \quad (4.51)$$

### 4.3.2 Calor específico do corpo sólido

O melhoramento natural introduzido pela mecânica quântica (relativamente à mecânica clássica) na teoria dos calores específicos consiste em adoptar o valor médio da energia do oscilador quântico em vez do valor clássico  $kT$ , mantendo todo o resto do raciocínio com modos normais. Vem então para a energia total de um sistema com  $N$  partículas ( $3N$  graus de liberdade), em vez de  $E = 3N \cdot kT$ ,

$$E = 3N \cdot \bar{E} = +\frac{3}{2}N\hbar\omega + \frac{3N\hbar\omega}{e^{+\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} = ! = E_0 + E_1(T). \quad (4.52)$$

Para baixas temperaturas, vem

$$E \simeq \frac{3}{2}N\hbar\omega + \frac{3N\hbar\omega}{e^{+\frac{\hbar\omega}{kT}}}, \quad (4.53)$$

<sup>5</sup>Altas temperaturas correspondem a grandes amplitudes de vibração, que por sua vez correspondem a grandes números quânticos, que por sua vez conduzem à física clássica.

donde

$$C_v \equiv \frac{\partial E}{\partial T} = 3N\hbar\omega \cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \cdot \left( \frac{\hbar\omega}{kT^2} \right) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad (4.54)$$

expressão que tende efectivamente para zero com  $T$ , em acordo com a experiência. Este modelo, contudo, não dá conta do facto experimental segundo o qual  $C_v$  tende para zero com  $T^3$  — ver problema 5 (página 210) sobre a teoria do calor específico de Debye.

### 4.3.3 Espectro de frequências da radiação electromagnética em equilíbrio

Vimos no estudo clássico (não quântico) deste problema que o número de osciladores (em que se decompõe o campo) com frequência compreendida entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$  é dado por

$$dN_\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu = [\omega = 2\pi\nu] = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = dN_\omega \quad (4.55)$$

( $V$  é o volume do recipiente). Mantemos então a estrutura do modelo, com a única diferença de atribuímos à energia média de cada oscilador não o valor clássico  $kT$  (conducente à lei de Rayleigh), mas o valor quântico acima encontrado. Em consequência temos para a energia do campo no intervalo de pulsação entre  $\omega$  e  $\omega + d\omega$ ,

$$E_\omega d\omega = dN_\omega \cdot \bar{E}_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \cdot \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right). \quad (4.56)$$

Para valores elevados da temperatura, ou para baixas frequências (isto é, para  $kT \gg \hbar\omega$ ) esta fórmula reduz-se à de Rayleigh:

$$\begin{aligned} E_\omega d\omega &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \cdot \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\left(1 + \frac{\hbar\omega}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 + \dots\right) - 1} \right) \simeq \\ &\simeq \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \cdot \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\frac{\hbar\omega}{kT}} \right) \simeq \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \cdot kT. \end{aligned} \quad (4.57)$$

No caso oposto,  $kT \ll \hbar\omega$ , obtemos (a menos de um termo residual, independente da temperatura!) a lei de Wien, válida na região das altas frequências:

$$\begin{aligned} E_\omega d\omega &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \cdot \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right) \simeq \\ &\simeq \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \cdot \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}} \right) \equiv E_0 + \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} d\omega. \end{aligned} \quad (4.58)$$

Integrando sobre todas as frequências (e tomando apenas a parte não residual!) a fórmula de Planck permite obter a lei de Stefan–Boltzmann sobre a energia total por unidade de volume:

$$\begin{aligned} \frac{E}{V} &= \frac{1}{V} \int_{(\omega)} E_\omega d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \cdot \int_{\omega=0}^{\infty} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega = \left[ \omega \mapsto s \right] = \\ &= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^4 \int_{s=0}^{\infty} \frac{s^3}{e^s - 1} ds \propto T^4. \end{aligned} \quad (4.59)$$

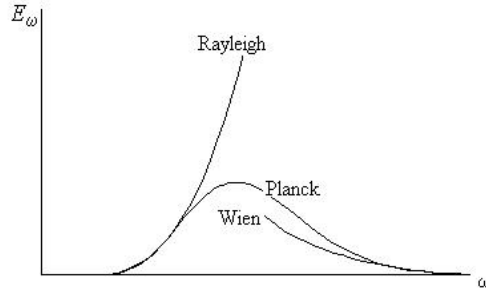


Figura 4.2: Gráficos das diferentes leis de variação da energia com a frequência da radiação electromagnética.

*Exercício 17.* Quanto ao integral do último membro, procedemos da seguinte maneira.

$$s \in (0, +\infty) \implies e^{-s} < 1 \implies \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-s})^n = \frac{1}{1 - e^{-s}} \implies ! \implies \frac{e^s}{e^s - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-sn}, \quad (4.60)$$

donde

$$\frac{1}{e^s - 1} = e^{-s} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} e^{-sn}. \quad (4.61)$$

Introduzindo esta expressão no integral, vem

$$\begin{aligned} \int_{s=0}^{\infty} \frac{s^3}{e^s - 1} ds &= \int_{s=0}^{\infty} s^3 \cdot e^{-s} \cdot \left( \sum_{n=0}^{\infty} e^{-sn} \right) ds = \int_{s=0}^{\infty} s^3 \cdot \left( \sum_{n=0}^{\infty} e^{-s(s+1)} \right) ds = \\ &= [j \equiv n + 1] = \int_{s=0}^{\infty} s^3 \cdot \left( \sum_{j=1}^{\infty} e^{-sj} \right) ds = ! = \sum_{j=1}^{\infty} \int_{s=0}^{\infty} s^3 \cdot e^{-sj} ds. \end{aligned} \quad (4.62)$$

Ora tem-se (integrando por partes)

$$\begin{aligned} \int_{s=0}^{\infty} s^3 \cdot e^{-sj} ds &= \left[ \frac{e^{-sj}}{-j} s^3 \right]_{s=0}^{s=\infty} - \int_{s=0}^{\infty} \frac{e^{-sj}}{-j} \cdot 3s^2 ds = + \frac{3}{j} \int_{s=0}^{\infty} e^{-sj} \cdot s^2 ds = \\ &= (\text{integrando por partes}) = + \frac{3}{j} \left\{ \left[ \frac{e^{-sj}}{-j} s^2 \right]_{s=0}^{s=\infty} - \int_{s=0}^{\infty} \frac{e^{-sj}}{-j} \cdot 2s ds \right\} = \\ &= \frac{6}{j^2} \int_{s=0}^{\infty} e^{-sj} \cdot s ds = (\text{integrando por partes}) = \\ &= \frac{6}{j^2} \left\{ \left[ \frac{e^{-sj}}{-j} s \right]_{s=0}^{s=\infty} - \int_{s=0}^{\infty} \frac{e^{-sj}}{-j} ds \right\} = \frac{6}{j^3} \int_{s=0}^{\infty} e^{-sj} ds = \frac{6}{j^3} \left[ \frac{e^{-sj}}{-j} \right]_{s=0}^{s=\infty} = \frac{6}{j^4}. \end{aligned} \quad (4.63)$$

Introduzindo na expressão acima<sup>6</sup>,

$$\int_{s=0}^{\infty} \frac{s^3}{e^s - 1} ds = 6 \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^4} = (\text{série de Fourier}) = 6 \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}, \quad (4.64)$$

donde a forma final da lei de Stefan–Boltzmann:

$$\frac{E}{V} = \frac{\hbar\pi}{15\pi^2 c^3} \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^4. \quad (4.65)$$

*Nota.* Naturalmente, em tudo o que precede fizemos abstracção do termo residual da lei de Planck. Se este fosse incluído nas integrações, os valores finais iriam divergir!

#### 4.4 Sistema de partículas idênticas em Mecânica Quântica

Seja um conjunto de partículas idênticas, isto é, que reagem todas da mesma maneira às acções externas. Têm, portanto, em particular, as mesmas constantes físicas características — massa, carga eléctrica, spin, etc. Para simplificar designaremos por  $q_k$  o conjunto das coordenadas da partícula número  $k$ . Supondo a existência de um campo exterior derivando de potencial,  $V(x, y, z, t)$ , a partícula  $k$  terá a energia potencial  $V(q_k, t)$ . Quanto à energia de interacção entre as partículas, função exclusiva da distância entre as partículas, terá a forma

$$\sum_{\substack{r,s=1 \\ r \neq s}}^N U(\vec{q}_r, \vec{q}_s) = \sum_{\substack{r,s=1 \\ r \neq s}}^N U(|\vec{q}_r - \vec{q}_s|), \quad (4.66)$$

onde  $U$  é uma certa função das coordenadas de duas partículas. A energia total do conjunto de  $N$  partículas vem então

$$H(q, p, t) = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2m} p_k^2 + \sum_{k=1}^N V(q_k, t) + \sum_{\substack{r,s=1 \\ r \neq s}}^N U(q_r, q_s), \quad (4.67)$$

donde o operador hamiltoniano (sendo  $\mathbf{p} \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k}$ ) é

$$\mathbf{H} = \sum_{k=1}^N \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_{(k)} + V(q_k, t) \right] + \sum_{\substack{r,s=1 \\ r \neq s}}^N U(q_r, q_s), \quad (4.68)$$

em que

$$\Delta_{(k)} \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}$$

designa o laplaciano nas coordenadas  $q_k$ . Em Mecânica Quântica admite-se que a identidade das partículas se deve traduzir pela indiferença nas previsões da teoria relativamente à troca das coordenadas de qualquer par de partículas. Em consequência, a expressão

<sup>6</sup>Ver a teoria das séries de Fourier — por exemplo, no curso de Métodos Matemáticos da Física I.

do hamiltoniano deve permanecer insensível a estas trocas — o que é aliás patente nas expressões anteriores:

$$H(q_1, \dots, q_r, \dots, q_s, \dots, q_N) = H(q_1, \dots, q_s, \dots, q_r, \dots, q_N). \quad (4.69)$$

Cabe então definir o seguinte.

**Definição 4.1 (operador de troca).** É o operador  $P_{rs}$  tal que, para as duas partículas  $r$  e  $s$ , verifica

$$P_{rs}f(q_1, \dots, q_r, \dots, q_s, \dots, q_N) = f(q_1, \dots, q_s, \dots, q_r, \dots, q_N). \quad (4.70)$$

*Exercício 18.* É imediato verificar que  $P_{rs}$  é linear e hermítico.

*Exercício 19.* Também é imediato verificar que  $P_{rs}$  comuta com qualquer operador que permaneça insensível à troca das coordenadas de qualquer par de partículas o que é, como dissemos acima, o caso do hamiltoniano:

$$P_{rs}H = HP_{rs} \quad \forall r, s. \quad (4.71)$$

Segue-se imediatamente que se  $\Psi(q_1, \dots, q_r, \dots, q_s, \dots, q_N)$  é solução da equação de Schrödinger para o sistema de partículas,  $\Psi(q_1, \dots, q_s, \dots, q_r, \dots, q_N)$  também o será.

*Demonstração.*

$$\begin{aligned} H(q_1, \dots, q_s, \dots, q_r, \dots, q_N)\Psi(q_1, \dots, q_s, \dots, q_r, \dots, q_N, t) &= \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q_1, \dots, q_s, \dots, q_r, \dots, q_N, t) \implies \\ \implies H(q_1, \dots, q_s, \dots, q_r, \dots, q_N)P_{rs}\Psi(q_1, \dots, q_s, \dots, q_r, \dots, q_N, t) &= \downarrow = \\ &= P_{rs}H(q_1, \dots, q_s, \dots, q_r, \dots, q_N)\Psi(q_1, \dots, q_s, \dots, q_r, \dots, q_N, t) = \downarrow = \\ &= P_{rs}i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q_1, \dots, q_s, \dots, q_r, \dots, q_N, t) = \quad (4.72) \\ &= i\hbar \frac{d}{dt} P_{rs}\Psi(q_1, \dots, q_s, \dots, q_r, \dots, q_N, t), \end{aligned}$$

pelo que  $P_{rs}\Psi(q_1, \dots, q_s, \dots, q_r, \dots, q_N, t)$  é também solução da equação de Schrödinger.  $\square$

Dado portanto um certo estado do sistema, descrito por uma certa função  $\Psi(q_1, \dots, q_r, \dots, q_s, \dots, t)$ , qualquer função que se obtenha desta por troca de um par qualquer de partículas é também solução. Temos assim  $N!$  funções obtidas de  $\Psi(q_1, \dots, q_r, \dots, q_s, \dots, t)$  por permutação das  $N$  partículas, todas elas solução da equação de Schrödinger. Ora, como consequência da indiscernibilidade das partículas<sup>7</sup>, a Mecânica Quântica afirma que esses  $N!$  estados (do sistema de  $N$  partículas) não se distinguem, ou seja:

**Proposição 4.1.** *Num conjunto de  $N$  partículas idênticas só se realizam os estados que não são alterados por uma troca das coordenadas de quaisquer partículas. Em particular, a probabilidade para que a medida de uma certa grandeza, realizada sobre o sistema de  $N$  partículas, dê um certo valor, não é alterada se as coordenadas das partículas forem trocadas entre si.*

<sup>7</sup>Cf., por exemplo, o livro de Blokhintsev [14, p. 464 e seg.].

Pode contudo ir-se mais além na especificação das propriedades destes estados, e ver imediatamente que os estados possíveis de um conjunto de  $N$  partículas são traduzidos por funções de apenas dois tipos:

- as funções *simétricas*, que não são alteradas por troca de coordenadas de quaisquer partículas; e
- as funções *anti-simétricas*, que mudam de sinal numa troca de coordenadas de qualquer partículas.

Com efeito, se as funções  $\Psi(\dots, q_r, \dots, q_s, \dots, t)$  e  $\Psi(\dots, q_r, \dots, q_s, \dots, t) = P_{rs}\Psi(\dots, q_r, \dots, q_s, \dots, t)$  descrevem o mesmo estado, têm de diferir por uma constante multiplicativa:

$$P_{rs}\Psi(\dots, q_r, \dots, q_s, \dots, t) \equiv \lambda\Psi(\dots, q_r, \dots, q_s, \dots, t) .$$

Ora esta é a equação aos valores próprios do operador  $P_{rs}$  o qual, como se disse, é hermitico (logo tem valores próprios reais). Vem então, aplicando de novo  $P_{rs}$ ,

$$\begin{aligned} P_{rs}^2\Psi(\dots, q_r, \dots, q_s, \dots, t) &\equiv \lambda P_{rs}\Psi(\dots, q_r, \dots, q_s, \dots, t) = \\ &= \lambda^2\Psi(\dots, q_r, \dots, q_s, \dots, t) . \end{aligned} \quad (4.73)$$

Mas como a aplicação por duas vezes do operador de troca reconstitui a função inicial, vem que  $\lambda^2 = 1 \implies \lambda = \pm 1$ .

Por outro lado, é também claro que não podem existir funções de onda para o conjunto de partículas que seja simétricas para certas partículas do sistema e anti-simétricas para as restantes e inversamente.

*Demonstração.* Com efeito, se  $\Psi$  é simétrica para todos os pares de partículas com excepção de um certo par  $r', s'$ , par o qual é anti-simétrico, é evidente que se pode realizar a troca de  $r'$  com  $s'$  recorrendo apenas a trocas com pares de partículas simétricas, deixando sempre a função invariante, o que resulta em contradição.  $\square$

Acresce que estes dois tipos de estados possíveis são rigorosamente separados, isto é: na sua evolução ao longo do tempo segundo a equação de Schrödinger, não existe qualquer possibilidade de um estado simétrico mudar para um estado anti-simétrico ou inversamente. Por outras palavras, uma função de estado de um sistema de partículas idênticas que é simétrico num dado instante, continuará indefinidamente simétrico ao longo do tempo.

*Demonstração.* Para o vermos, basta provar que se assim fôr num dado instante  $t$ , o mesmo sucederá no instante imediatamente contíguo  $t + dt$ . Com efeito,

$$H\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi \implies \Psi(t + dt) \simeq \Psi(t) + \frac{\partial}{\partial t}\Psi \cdot dt = \downarrow = \Psi(t) + \frac{1}{i\hbar}dt \cdot H\Psi . \quad (4.74)$$

E supondo que  $\Psi(t)$  é anti-simétrica,  $\Psi(t + dt)$  também o será, pois que

$$P_{rs}H(r, s)\Psi(r, s) = H(s, r)\Psi(s, r) = \downarrow = H(s, r)\Psi(s, r) = \downarrow = H(s, r)(-\Psi(s, r)) . \quad (4.75)$$

$\square$

Em resumo: temos apenas dois casos possíveis para uma função de onda de um conjunto de partículas idênticas, a saber, as funções  $\Psi(\dots, q_r, \dots, q_s, \dots, t)$  tais que

$$\begin{aligned} P_{rs}\Psi(\dots, q_r, \dots, q_s, \dots, t) &= \Psi(\dots, q_s, \dots, q_r, \dots, t) = \\ &= \begin{cases} +\Psi(\dots, q_r, \dots, q_s, \dots, t) & \text{(simétrica)} \\ -\Psi(\dots, q_r, \dots, q_s, \dots, t) & \text{(anti-simétrica)} \end{cases}, \end{aligned} \quad (4.76)$$

para todos os  $r, s = 1, 2, \dots, N$ .

Resta ainda o problema de saber quais os tipos de partículas que são descritas por funções de estado simétricas e quais os que o são por funções de estado anti-simétricas. A resposta a esta questão foi dada por certos resultados experimentais e tem a ver com o spin das partículas.

- Para partículas de spin inteiro (com valores iguais a múltiplos inteiros de  $\hbar$ :  $s = n\hbar$ , com  $n = 0, 1, 2, \dots$ ) tem-se sempre *estado simétrico*. São os chamados *bosões* — fóton (spin 1), mesão  $\pi$ , mesão K, etc.
- Para partículas de spin semi-inteiro (com valores iguais a múltiplos semi-inteiros de  $\hbar$ :  $s = \frac{2n+1}{2}\hbar$ , com  $n = 0, 1, 2, \dots$ ) tem-se sempre *estado anti-simétrico*. São os chamados *fermiões* — electrão, próton, neutrão, neutrino, etc.

## 4.5 Função de onda de um conjunto de fermiões

Começamos por considerar o caso de dois fermiões. A função de onda do sistema formado pela duas partículas muda de sinal com a troca das suas coordenadas:  $\Psi(q_1, q_2) = -\Psi(q_2, q_1)$ . Escrevendo então essa função de onda utilizando a base dos produtos de funções de onda  $\psi_{n_i}(q_i)$  associadas a cada um dos fermiões de variáveis  $q_i$ , vem

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \sum_{n_1, n_2} c_{n_1 n_2}(t) \cdot \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2). \quad (4.77)$$

Segue-se que a igualdade acima se escreve

$$\begin{aligned} \sum_{n_1, n_2} c_{n_1 n_2}(t) \cdot \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) &= - \sum_{n_1, n_2} c_{n_1 n_2}(t) \cdot \psi_{n_1}(q_2) \psi_{n_2}(q_1) = \\ &= (\text{troca de índices mudos}) = - \sum_{n_1, n_2} c_{n_2 n_1}(t) \psi_{n_2}(q_2) \psi_{n_1}(q_1). \end{aligned} \quad (4.78)$$

Comparando as expressões dos primeiro e último membros, e tendo em conta que o que precede deve ser válido para todo o  $\Psi$ , conclui-se que

$$c_{n_1 n_2} = -c_{n_2 n_1}. \quad (4.79)$$

Em particular, tem-se que

**Proposição 4.2 (princípio de Pauli).** *Dois fermiões não podem estar no mesmo estado, ou seja,*

$$c_{n_1 n_1} = 0. \quad (4.80)$$



Os resultados anteriores generalizam-se para um número qualquer de partículas.

*Exercício 20.* Demonstrar o princípio de Pauli para um sistema de  $N$  fermiões.

Como a função de onda de um conjunto de  $N$  fermiões muda de sinal com a troca (permuta) de quaisquer duas partículas, vem

$$\Psi(q_1, \dots, q_r, \dots, q_s, \dots) = -\Psi(q_1, \dots, q_r, \dots, q_s, \dots) . \quad (4.81)$$

Escrevemos então essa função de onda utilizando a base dos produtos de funções de onda  $\psi_{n_i}(q_i)$  associadas a cada um dos fermiões de variáveis  $q_i$ :

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, \dots, q_r, \dots, q_s, \dots, q_N) &= \\ &= \sum_{\substack{n_1, \dots, n_r, \dots, \\ \dots, n_s, \dots, n_N}} c_{n_1 \dots n_r \dots n_s \dots n_N} \cdot \psi_{n_1}(q_1) \dots \psi_{n_r}(q_r) \dots \psi_{n_s}(q_s) \dots \psi_{n_N}(q_N) . \end{aligned} \quad (4.82)$$

Segue-se para a igualdade anterior

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{n_1, \dots, n_r, \dots, \\ \dots, n_s, \dots, n_N}} c_{n_1 \dots n_r \dots n_s \dots n_N} \cdot \psi_{n_1}(q_1) \dots \psi_{n_r}(q_r) \dots \psi_{n_s}(q_s) \dots \psi_{n_N}(q_N) &= \\ &= - \sum_{\substack{n_1, \dots, n_r, \dots, \\ \dots, n_s, \dots, n_N}} c_{n_1 \dots n_r \dots n_s \dots n_N} \cdot \psi_{n_1}(q_1) \dots \psi_{n_r}(q_s) \dots \psi_{n_s}(q_r) \dots \psi_{n_N}(q_N) \end{aligned} \quad (4.83)$$

e trocando no somatório do segundo membro os índices mudos  $n_r$  e  $n_s$  obtemos

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{n_1, \dots, n_r, \dots, \\ \dots, n_s, \dots, n_N}} c_{n_1 \dots n_r \dots n_s \dots n_N} \cdot \psi_{n_1}(q_1) \dots \psi_{n_r}(q_r) \dots \psi_{n_s}(q_s) \dots \psi_{n_N}(q_N) &= \text{(equação (4.83))} = \\ &= - \sum_{\substack{n_1, \dots, n_r, \dots, \\ \dots, n_s, \dots, n_N}} c_{n_1 \dots n_s \dots n_r \dots n_N} \cdot \psi_{n_1}(q_1) \dots \psi_{n_s}(q_s) \dots \psi_{n_r}(q_r) \dots \psi_{n_N}(q_N) = \\ &= - \sum_{\substack{n_1, \dots, n_r, \dots, \\ \dots, n_s, \dots, n_N}} c_{n_1 \dots n_s \dots n_r \dots n_N} \cdot \psi_{n_1}(q_1) \dots \psi_{n_r}(q_r) \dots \psi_{n_s}(q_s) \dots \psi_{n_N}(q_N) . \end{aligned} \quad (4.84)$$

Comparando então com a expressão do primeiro membro e tendo em conta que o que precede deve ser válido para todo o  $\Psi$ , conclui-se que

$$c_{n_1 \dots n_r \dots n_s \dots n_N} = c_{n_1 \dots n_s \dots n_r \dots n_N} \quad (4.85)$$

que é a forma pretendida do princípio de Pauli. Em particular, tem-se

$$c_{n_1 \dots n_r \dots n_r \dots n_N} = 0 , \quad (4.86)$$

que exprime a impossibilidade de dois quaisquer fermiões do conjunto estarem no mesmo estado.

*Exercício 21.* Determinar a forma da função de onda para um sistema de três fermiões.

Utilizando a notação (e as conclusões) do exercício anterior, temos

$$\Psi(q_1, q_2, q_3) = \sum_{\substack{n_1, n_2, n_3 \\ \text{todos } \neq s}} c_{n_1 n_2 n_3} \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \psi_{n_3}(q_3) . \quad (4.87)$$

Tendo em conta os valores possíveis dos três índices o somatório reparte-se em seis somatórios da forma seguinte:

$$\begin{aligned}
\Psi(q_1, q_2, q_3) &= (\text{equação (4.87)}) = \\
&= \sum_{n_1 < n_2 < n_3} c_{n_1 n_2 n_3} \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \psi_{n_3}(q_3) + \sum_{n_1 < n_3 < n_2} c_{n_1 n_2 n_3} \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \psi_{n_3}(q_3) + \\
&+ \sum_{n_2 < n_1 < n_3} c_{n_1 n_2 n_3} \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \psi_{n_3}(q_3) + \sum_{n_3 < n_1 < n_2} c_{n_1 n_2 n_3} \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \psi_{n_3}(q_3) + \\
&+ \sum_{n_2 < n_3 < n_1} c_{n_1 n_2 n_3} \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \psi_{n_3}(q_3) + \sum_{n_3 < n_2 < n_1} c_{n_1 n_2 n_3} \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \psi_{n_3}(q_3) .
\end{aligned} \tag{4.88}$$

Procedendo então a trocas adequadas dos índices mudos em cada um dos somatórios (de modo a vir  $n_1 < n_2 < n_3$  em todos eles!), vem

$$\begin{aligned}
\Psi(q_1, q_2, q_3) &= (\text{equação (4.88)}) = \\
&= \sum_{n_1 < n_2 < n_3} c_{n_1 n_2 n_3} \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \psi_{n_3}(q_3) + \sum_{n_1 < n_2 < n_3} c_{n_1 n_3 n_2} \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_3}(q_2) \psi_{n_2}(q_3) + \\
&+ \sum_{n_1 < n_2 < n_3} c_{n_2 n_1 n_3} \psi_{n_2}(q_1) \psi_{n_1}(q_2) \psi_{n_3}(q_3) + \dots .
\end{aligned} \tag{4.89}$$

E utilizando a fórmula (4.85) para levar todos os coeficientes à mesma forma  $c_{n_1 n_2 n_3}$ ,

$$\begin{aligned}
\Psi(q_1, q_2, q_3) &= (\text{equação (4.89)}) = \\
&= \sum_{n_1 < n_2 < n_3} c_{n_1 n_2 n_3} \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \psi_{n_3}(q_3) - \sum_{n_1 < n_2 < n_3} c_{n_1 n_2 n_3} \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_3}(q_2) \psi_{n_2}(q_3) - \\
&- \sum_{n_1 < n_2 < n_3} c_{n_1 n_2 n_3} \psi_{n_2}(q_1) \psi_{n_1}(q_2) \psi_{n_3}(q_3) + \dots = \\
&= \sum_{n_1 < n_2 < n_3} c_{n_1 n_2 n_3} [\psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \psi_{n_3}(q_3) - \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_3}(q_2) \psi_{n_2}(q_3) - \\
&- \psi_{n_2}(q_1) \psi_{n_1}(q_2) \psi_{n_3}(q_3) + \dots] = (\dots) = (!) = \\
&= \sum_{n_1 < n_2 < n_3} c_{n_1 n_2 n_3} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(q_1) & \psi_{n_2}(q_1) & \psi_{n_3}(q_1) \\ \psi_{n_1}(q_2) & \psi_{n_2}(q_2) & \psi_{n_3}(q_2) \\ \psi_{n_1}(q_3) & \psi_{n_2}(q_3) & \psi_{n_3}(q_3) \end{vmatrix} .
\end{aligned} \tag{4.90}$$

A generalização para  $N$  fermiões é imediata e vem

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t) = \sum_{n_1 < n_2 < \dots < n_N} c_{n_1 n_2 \dots n_N}(t) \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(q_1) & \psi_{n_2}(q_1) & \dots & \psi_{n_N}(q_1) \\ \psi_{n_1}(q_2) & \psi_{n_2}(q_2) & \dots & \psi_{n_N}(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_1}(q_N) & \psi_{n_2}(q_N) & \dots & \psi_{n_N}(q_N) \end{vmatrix} . \tag{4.91}$$

Tendo presente a definição de determinante, esta expressão pode ainda escrever-se

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t) = \sum_{n_1 < n_2 < \dots < n_N} c_{n_1 n_2 \dots n_N}(t) \sum_P^{N!} (\pm) P \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \dots \psi_{n_N}(q_N), \quad (4.92)$$

onde o somatório em  $P$  se faz sobre todas as  $N!$  permutações dos  $N$  argumentos  $q$ , tomando-se o sinal  $+$  ou  $-$  consoante a ordem desses argumentos na permutação considerada se obtenha da ordem-“base”  $q_1, q_2, \dots, q_N$  por meio de um número par ou ímpar de trocas (binárias).

Consideremos de novo o caso de um sistema formado por dois fermiões, cuja função de onda tem a forma geral

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \sum_{n_1 < n_2} c_{n_1 n_2}(t) \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(q_1) & \psi_{n_2}(q_1) \\ \psi_{n_1}(q_2) & \psi_{n_2}(q_2) \end{vmatrix}, \quad (4.93)$$

onde os  $\psi_{n_i}(q_j)$  designam as funções próprias (estados estacionários) de cada fermião tomado isoladamente. *Considerando o caso particular em que a interacção entre os dois se pode desprezar*, então o estado de cada um deles vem traduzido por uma dessas funções, não se encontrando perturbado pelo estado do outro. Como tal, o fermião 1 estará num certo estado  $n'_1$  e o fermião estará num estado  $n'_2$ . Segue-se que na expressão de  $\Psi(q_1, q_2, t)$  todos os coeficientes  $c$  serão nulos com excepção de  $n_1 = n'_1$  e  $n_2 = n'_2$ , e a função de onda do sistema toma a forma

$$\Psi(q_1, q_2) = c_{n'_1 n'_2} \begin{vmatrix} \psi_{n'_1}(q_1) & \psi_{n'_2}(q_1) \\ \psi_{n'_1}(q_2) & \psi_{n'_2}(q_2) \end{vmatrix}. \quad (4.94)$$

E, incorporando a constante  $c_{n'_1 n'_2}$  na expressão das funções (normadas)  $\psi_{n_i}(q_j)$ ,

$$\Psi(q_1, q_2) = \sum_P (\pm) P \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2). \quad (4.95)$$

Sempre no *caso de não existência de interacção*, a generalização para  $N$  fermiões dá, naturalmente,

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \sum_P (\pm) P \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \dots \psi_{n_N}(q_N). \quad (4.96)$$

## 4.6 Função de onda de um conjunto de bosões

Consideramos agora um sistema de  $N$  bosões, e escrevemos a função de onda desse sistema na base dos produtos de funções de onda  $\psi_{n_i}(q_i)$  associadas a cada um dos bosões (isolados) de variáveis  $q_i$ ,

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, \dots, q_r, \dots, q_s, \dots, q_N) &= \\ &= \sum_{\substack{n_1, \dots, n_r, \dots, \\ \dots, n_s, \dots, n_N}} c_{n_1 \dots n_r \dots n_s \dots n_N} \cdot \psi_{n_1}(q_1) \dots \psi_{n_r}(q_r) \dots \psi_{n_s}(q_s) \dots \psi_{n_N}(q_N). \end{aligned} \quad (4.97)$$

Sabemos que a troca dos argumentos de dois quaisquer dos  $N$  bosões,  $q_r$  e  $q_s$ , deixa inalterada a função de onda do sistema:

$$\Psi(q_1, \dots, q_r, \dots, q_s, \dots, q_N) = \Psi(q_1, \dots, q_s, \dots, q_r, \dots, q_N), \quad (4.98)$$

ou seja,

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{n_1, \dots, n_r, \dots, \\ \dots, n_s, \dots, n_N}} c_{n_1 \dots n_r \dots n_s \dots n_N} \cdot \psi_{n_1}(q_1) \dots \psi_{n_r}(q_r) \dots \psi_{n_s}(q_s) \dots \psi_{n_N}(q_N) = \\ &= \sum_{\substack{n_1, \dots, n_r, \dots, \\ \dots, n_s, \dots, n_N}} c_{n_1 \dots n_r \dots n_s \dots n_N} \cdot \psi_{n_1}(q_1) \dots \psi_{n_r}(\underline{q_s}) \dots \psi_{n_s}(\underline{q_r}) \dots \psi_{n_N}(q_N) = [n_r \leftrightarrow n_s] = \\ &= \sum_{\substack{n_1, \dots, n_r, \dots, \\ \dots, n_s, \dots, n_N}} c_{n_1 \dots n_s \dots n_r \dots n_N} \cdot \psi_{n_1}(q_1) \dots \psi_{n_s}(q_s) \dots \psi_{n_r}(q_r) \dots \psi_{n_N}(q_N). \end{aligned} \quad (4.99)$$

Subtraindo o primeiro e último membros, vem

$$\sum_{\substack{n_1, \dots, n_r, \dots, \\ \dots, n_s, \dots, n_N}} [c_{n_1 \dots n_r \dots n_s \dots n_N} - c_{n_1 \dots n_s \dots n_r \dots n_N}] \cdot \psi_{n_1}(q_1) \dots \psi_{n_r}(q_r) \dots \psi_{n_s}(q_s) \dots \psi_{n_N}(q_N) = 0. \quad (4.100)$$

E como os produtos dos  $\psi_{n_i}(q_i)$  constituem uma base, tem-se que

$$c_{n_1 \dots n_r \dots n_s \dots n_N} = c_{n_1 \dots n_s \dots n_r \dots n_N}. \quad (4.101)$$

Podemos agora retomar a dedução acima exposta para uma função de onda de um sistema de fermiões. A única diferença é que agora a troca dos argumentos de quaisquer duas partículas não é acompanhada de qualquer troca de sinal para a função de onda. Em consequência, na expressão final a que agora se chega as permutações não vêm afectadas de + ou -, mas são todas do mesmo sinal +:

$$\Psi(q_1, \dots, q_r, \dots, q_s, \dots, q_N, t) = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} c_{n_1 n_2 \dots n_N}(t) \sum_{\text{P}} (+) \text{P} \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \dots \psi_{n_N}(q_N). \quad (4.102)$$

E no caso de se desprezar a interacção, vem

$$\Psi(q_1, \dots, q_r, \dots, q_s, \dots, q_N) = \sum_{\text{P}} (+) \text{P} \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \dots \psi_{n_N}(q_N), \quad (4.103)$$

onde o somatório designa a soma sobre todas as  $N!$  permutações das coordenadas das partículas.

## 4.7 Energia de um sistema de partículas em fraca interacção

Tendo em conta as fórmulas que precedem, passamos a determinar a probabilidade para que um conjunto de  $N$  partículas idênticas em equilíbrio à temperatura  $T$  tenham um certo valor

$$E = E_k = \sum_s n_s \epsilon_s$$

da sua energia total ( $n_s$  designa o número de partículas que têm a sua energia igual a  $\epsilon_s$ ). Para isso utilizamos a expressão da distribuição canónica

$$\Pr(E = E_k) = g_k \cdot \exp\left(\frac{\Psi - \sum_s n_s \epsilon_s}{kT}\right) \quad (4.104)$$

ou, no caso de o reservatório total de partículas não ser constante (sistema em contacto com um “reservatório” de partículas do mesmo tipo), a distribuição gran-canónica

$$\Pr(E = E_k, N) = \frac{1}{N!} \cdot g_k \cdot \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - \sum_s n_s \epsilon_s}{kT}\right), \quad (4.105)$$

sendo

$$N = \sum_s n_s \quad \text{e} \quad E_k = \sum_s n_s \epsilon_s .$$

Naturalmente que a expressão da probabilidade varia consoante as hipóteses utilizadas, nomeadamente, a invariabilidade do número total de partículas (donde a distribuição canónica ou gran-canónica), a indiscernibilidade das partículas, as propriedades de simetria da função de onda do sistema total (estados simétricos ou anti-simétricos, relacionados com os valores do spin), etc.

*Nota.* No que segue, e por razões de maior generalidade, consideraremos quase sempre a distribuição gran-canónica. Convém a este propósito ter presentes as relações fundamentais deduzidas em Física Estatística Clássica sobre a distribuição, nomeadamente as fórmulas

$$\Omega = \Psi - \bar{N}\mu, \quad (4.106a)$$

$$\bar{N} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}, \quad (4.106b)$$

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}. \quad (4.106c)$$

Comecemos por considerar o caso *clássico*, em que não há qualquer tipo de consideração sobre a simetria do sistema total. Se admitirmos que as partículas são discerníveis, então qualquer troca (e, por consequência, qualquer permutação) das coordenadas das partículas componentes originará uma situação distinta para o conjunto. Haverá então no total  $N!$  estados possíveis diferentes todos com a mesma energia  $E = E_s$ , pelo que tal seria o valor de  $g_s$ .

Se, pelo contrário, as partículas são supostas *indiscerníveis*, então de cada uma delas apenas podemos afirmar o valor  $\epsilon_k$  da sua energia, mas não individualizá-la de entre as  $n_k$  partículas que têm igualmente esse valor da energia. Segue-se que qualquer troca (ou permutação) que afecte as coordenadas de quaisquer partículas dentro desse nível (isto é, que tenham o mesmo valor  $\epsilon_k$  da energia) não origina um novo estado para o sistema total. Resulta daqui que para obter  $g_k$  (número de estados do sistema com o mesmo valor  $E = E_k$  da energia total) há que dividir  $N!$  pelas permutações “no interior” de cada número de ocupação, ou seja:

$$g_k = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} .$$

Donde:

$$\Pr(n_1, n_2, \dots) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \cdot \exp \left[ \frac{\Psi - \sum_s n_s \epsilon_s}{kT} \right] \cdot \delta_{N, \sum_s n_s} \quad (4.107)$$

$$\Pr(n_1, n_2, \dots) = \frac{1}{n_1! n_2! \dots} \cdot \exp \left[ \frac{\Omega + \mu N - \sum_s n_s \epsilon_s}{kT} \right] = \frac{1}{n_1! n_2! \dots} \cdot \left[ \frac{\Omega + \sum_s (\mu - \epsilon_s) n_s}{kT} \right]. \quad (4.108)$$

O factor em  $\delta$  presente na expressão (4.107) da distribuição canónica serve para traduzir a constância de  $N$ , tornando nula a probabilidade de um estado em que  $\sum_s n_s \neq N$ .

Passando ao caso *quântico*, têm agora cabimento as considerações de simetria sobre o sistema de partículas as quais, como se disse, são de dois tipos distintos — bosões ou fermiões. Para os primeiros, não há qualquer limite para os valores dos números de ocupação:  $n_s = 0, 1, 2, \dots$ . Para os segundos tem-se como valores possíveis apenas  $n_s = 0, 1$ . Como acima se viu, tal implica para a função de onda do sistema total as formas simétrica e anti-simétrica, respectivamente:

$$\sum_{\text{P}} \text{P} \psi_{n_1} \psi_{n_2} \dots, \quad (4.109)$$

$$\sum_{\text{P}} \pm \text{P} \psi_{n_1} \psi_{n_2} \dots. \quad (4.110)$$

Qualquer troca de coordenadas das partículas operada nestas expressões deixa-as invariantes: a indescernibilidade já está assim assegurada à partida, não se tornando necessária a divisão por  $N!$  ao utilizar a distribuição gran-canónica. Há portanto um só estado para o sistema total com a energia total  $E = E_k$  descrito pela função de onda (4.109) ou (4.110), donde  $g_k = 1$  em ambos os casos. *Mais precisamente*, para o caso (4.109) a distribuição canónica tem a mesma forma que no caso clássico (ver acima), agora com  $g_k = 1$

$$\Pr(n_1, n_2, \dots) = \exp \left( \frac{\Psi - \sum_s n_s \epsilon_s}{kT} \right) \delta_{N, \sum_s n_s}, \quad (4.111)$$

$$\Pr(n_1, n_2, \dots) = \exp \left( \frac{\Omega + \mu N - \sum_s n_s \epsilon_s}{kT} \right) \quad (4.112)$$

(que são, respectivamente, as distribuições de Bose–Einstein canónica e gran-canónica). Contudo, no caso (4.110), há que ter em conta o princípio de Pauli, que proíbe um nível de ocupação superior a 1 em qualquer nível de energia  $\epsilon_s$ . Quando tal não acontecer, vem  $g_k = 0$ . Ora uma maneira simples de traduzir esta imposição consiste em multiplicar as distribuições de Bose (expressões (4.111) e (4.112)) pelo factor

$$\prod_{s=1}^N (\delta_{0, n_s} + \delta_{1, n_s}).$$

Donde, para a distribuição (4.110) de Fermi–Dirac nos formalismos canônico e gran-canônico tem-se, respectivamente,

$$\Pr(n_1, n_2, \dots) = \exp\left(\frac{\Psi - \sum_s n_s \epsilon_s}{kT}\right) \cdot \delta_{N, \sum_s n_s \epsilon_s} \cdot \prod_s (\delta_{0, n_s} + \delta_{1, n_s}), \quad (4.113)$$

$$\Pr(n_1, n_2, \dots) = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - \sum_s n_s \epsilon_s}{kT}\right) \cdot \prod_s (\delta_{0, n_s} + \delta_{1, n_s}). \quad (4.114)$$

Os três tipos de estatística podem, aliás, resumir-se do seguinte modo (e considerando apenas o caso mais geral da distribuição gran-canônica, já que o caso de um sistema material isolado se pode obter fazendo  $\mu = 0$ ):

$$\Pr(n_1, n_2, \dots) = \mathcal{V}(n_1, n_2, \dots) \cdot \exp\left(\frac{\Omega + \sum_s (\mu - \epsilon_s) n_s}{kT}\right), \quad (4.115a)$$

em que

$$\mathcal{V}(n_1, n_2, \dots) \equiv \begin{cases} \frac{1}{n_1! n_2! \dots} & \text{(clássico)} \\ 1 & \text{(BE)} \\ \prod_s (\delta_{0, n_s} + \delta_{1, n_s}) & \text{(FD)} \end{cases}. \quad (4.115b)$$

## 4.8 Aplicação do formalismo geral. Resultados fundamentais

Um artifício de cálculo muito útil para o que se segue consiste em fazer nas fórmulas anteriores  $\mu = \mu_s$  (ou seja, supomos que no somatório presente no exponencial,  $\mu$  não é o mesmo para todo o  $s$ ), e tomar, no final dos cálculos, todos esses  $\mu_s$  iguais ao valor comum do potencial  $\mu$  do início. Partimos assim de

$$\begin{aligned} \Pr(n_1, n_2, \dots) &= \mathcal{V}(n_1, n_2, \dots) \cdot \exp\left(\frac{\Omega + \sum_s (\underline{\mu}_s - \epsilon_s) n_s}{kT}\right) \Bigg|_{\text{todos os } \underline{\mu}_s \equiv \mu} \equiv \\ &\equiv Z_{GC}^{-1} \cdot \mathcal{V}(n_1, n_2, \dots) \cdot \exp\left(\frac{\sum_s (\underline{\mu}_s - \epsilon_s) n_s}{kT}\right) \Bigg|_{\text{todos os } \underline{\mu}_s \equiv \mu}, \end{aligned} \quad (4.116)$$

com

$$\Omega = -kT \log Z_{GC}. \quad (4.117)$$

Da condição de normalização, vem que

$$1 = \sum_{n_1, n_2, \dots} \Pr(n_1, n_2, \dots) \implies Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} \mathcal{V}(n_1, n_2, \dots) \cdot e^{\frac{1}{kT} \sum_s (\mu_s - \epsilon_s) n_s}, \quad (4.118)$$

donde

$$Z^{-1} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \mu_j} = \left( Z^{-1} \cdot \sum_{(n)} \mathcal{V}(n) \cdot e^{\frac{1}{kT} \sum_s (\mu_s - \epsilon_s) n_s} \right) \cdot \frac{n_j}{kT} = \frac{1}{kT} \bar{n}_j . \quad (4.119)$$

Temos portanto que

$$\bar{n}_j = kT \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \mu_j} = \frac{\partial}{\partial \mu_j} (kT \log Z) = \downarrow = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu_j} . \quad (4.120)$$

Fazendo então, como se disse, todos os  $\mu_j \equiv \mu$ , vem a fórmula pretendida para o valor médio do número de ocupação  $j$ , isto é, o número médio do número de ocupação  $j$ , isto é, o número médio de partículas com energia  $\epsilon_j$ ,

$$\bar{n}_j = \left[ - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu_j} \right]_{\mu_j = \mu} . \quad (4.121)$$

Comparar com a fórmula de termodinâmica clássica (ver adiante)

$$N = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} .$$

Temos portanto de calcular para cada um dos três tipos de estatística a expressão de  $\Omega$  (ou equivalentemente, de  $Z \equiv e^{-\frac{\Omega}{kT}}$ ). Começando pelo caso clássico, vem

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \mathcal{V}(n_1, n_2, \dots) \cdot e^{\frac{1}{kT} \sum_s (\mu_s - \epsilon_s) n_s} = \downarrow = \sum_{(n)} \frac{1}{n_1! n_2! \dots} e^{\frac{1}{kT} \sum_s (\mu_s - \epsilon_s) n_s} = ! = \\ &= \sum_{(n)} \prod_s \frac{1}{n_s!} e^{\frac{1}{kT} (\mu_s - \epsilon_s) n_s} = \prod_s \sum_{n_s=1,2,\dots} \frac{\left( e^{\frac{1}{kT} (\mu_s - \epsilon_s)} \right)^{n_s}}{n_s!} , \quad (4.122) \end{aligned}$$

ou seja,

$$Z = \prod_s \exp \left( \exp \frac{\mu_s - \epsilon_s}{kT} \right) . \quad (4.123)$$

Segue-se que

$$\Omega = kT \log Z = -kT \log \prod_s \exp \left( \exp \frac{\mu_s - \epsilon_s}{kT} \right) , \quad (4.124)$$

donde

$$\Omega = -kT \sum_s \exp \frac{\mu_s - \epsilon_s}{kT} , \quad (4.125)$$

pelo que

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_j} = -kT \cdot \exp \frac{\mu_j - \epsilon_j}{kT} \cdot \frac{1}{kT} . \quad (4.126)$$

O método acima referido dá-nos então a ocupação média,

$$\bar{n}_j = \left[ - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu_j} \right]_{\mu_j = \mu} = \exp \frac{\mu - \epsilon_j}{kT} . \quad (4.127)$$



Passando ao caso da distribuição de Bose–Einstein, temos

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \mathcal{V}(n_1, n_2, \dots) \cdot e^{\frac{1}{kT} \sum_s (\mu_s - \epsilon_s) n_s} = \downarrow = \sum_{(n)} e^{\frac{1}{kT} \sum_s (\mu_s - \epsilon_s) n_s} = \sum_{n_s} \prod_s \left( e^{\frac{1}{kT} (\mu_s - \epsilon_s)} \right)^{n_s} = \\
 &= \prod_s \sum_{n_s=1,2,\dots} \left( e^{\frac{1}{kT} (\mu_s - \epsilon_s)} \right)^{n_s} = \left[ |a| < 1 \implies \sum_{n=1}^{\infty} a^n = \frac{1}{1-a} \right] = \prod_s \frac{1}{1 - e^{\frac{1}{kT} (\mu_s - \epsilon_s)}} ,
 \end{aligned} \tag{4.128}$$

donde

$$Z = \prod_s \frac{1}{1 - e^{\frac{1}{kT} (\mu_s - \epsilon_s)}} , \tag{4.129}$$

$$\Omega = -kT \log Z = \downarrow = +kT \sum_s \log \left( 1 - e^{\frac{1}{kT} (\mu_s - \epsilon_s)} \right) . \tag{4.130}$$

Vem então

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_j} = kT \cdot \frac{-e^{\frac{1}{kT} (\mu_j - \epsilon_j)}}{1 - e^{\frac{1}{kT} (\mu_j - \epsilon_j)}} \cdot \frac{1}{kT} . \tag{4.131}$$

Aplicando o método acima descrito, obtemos então

$$\bar{n}_j = \left[ -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_j} \right]_{\mu_j = \mu} = \frac{e^{\frac{1}{kT} (\mu - \epsilon_j)}}{1 - e^{\frac{1}{kT} (\mu - \epsilon_j)}} = \frac{1}{e^{\frac{1}{kT} (\epsilon_j - \mu)} - 1} . \tag{4.132}$$

Finalmente, para o caso da distribuição de Fermi–dirac, vem

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \mathcal{V}(n_1, n_2, \dots) \cdot e^{\frac{1}{kT} \sum_s (\mu_s - \epsilon_s) n_s} = \downarrow = \sum_{(n)} \prod_s (\delta_{0, n_s} + \delta_{1, n_s}) \cdot e^{\frac{1}{kT} \sum_s (\mu_s - \epsilon_s) n_s} = \uparrow = \\
 &= \sum_{\underline{n_s=0,1}} \prod_s e^{\frac{1}{kT} (\mu_s - \epsilon_s) n_s} = \prod_s \sum_{\underline{n_s=0,1}} e^{\frac{1}{kT} (\mu_s - \epsilon_s) n_s} = \prod_s \left( 1 + e^{\frac{1}{kT} (\mu_s - \epsilon_s)} \right) ,
 \end{aligned} \tag{4.133}$$

donde as fórmulas

$$Z = \prod_s \left( 1 + e^{\frac{1}{kT} (\mu_s - \epsilon_s)} \right) , \tag{4.134}$$

$$\Omega = -kT \log Z = -kT \sum_{s=1,2,\dots} \log \left( 1 + e^{\frac{1}{kT} (\mu_s - \epsilon_s)} \right) . \tag{4.135}$$

Segue-se que

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_j} = -kT \cdot \frac{e^{\frac{1}{kT} (\mu_j - \epsilon_j)}}{1 + e^{\frac{1}{kT} (\mu_j - \epsilon_j)}} \cdot \frac{1}{kT} = -\frac{1}{e^{\frac{1}{kT} (\epsilon_j - \mu_j)} + 1} \tag{4.136}$$

donde, pelo processo acima seguido,

$$\bar{n}_j = \left[ -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_j} \right]_{\mu_j = \mu} = \frac{1}{e^{\frac{1}{kT} (\epsilon_j - \mu)} + 1} . \tag{4.137}$$

Resumindo, temos

$$\bar{n}_j = \left[ -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_j} \right]_{\mu_j = \mu} = \begin{cases} e^{\frac{\mu - \epsilon_j}{kT}} & \text{(clássico)} \\ \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_j - \mu}{kT}} \mp 1} & \begin{pmatrix} \text{BE} \\ \text{FD} \end{pmatrix} \end{cases} \quad (4.138)$$

ou ainda, explicitando a expressão dos níveis de energia,

$$\mu - \epsilon_j = \begin{cases} +kT \log \bar{n}_j & \text{(clássico)} \\ -kT \log \frac{1 \pm \bar{n}_j}{\bar{n}_j} & \begin{pmatrix} \text{BE} \\ \text{FD} \end{pmatrix} \end{cases} . \quad (4.139)$$

Como é evidente, as duas distribuições — Bose–Einstein (BE) e Fermi–Dirac (FD) — reduzem-se ao caso clássico para  $\frac{\epsilon_j - \mu}{kT} \gg 1$ :

$$\bar{n}_j \begin{pmatrix} \text{BE} \\ \text{FD} \end{pmatrix} = \frac{1}{e^{\frac{1}{kT}(\epsilon_j - \mu_j)} \mp 1} \simeq \frac{1}{e^{\frac{1}{kT}(\epsilon_j - \mu_j)}} = \bar{n}_j \text{(clássico)} . \quad (4.140)$$

Referimos também as expressões (4.125), (4.130) e (4.135) de  $\Omega$  quando todos os  $\mu_j \equiv \mu$ .

$$\Omega = \begin{cases} -kT \sum_s \exp \frac{\mu - \epsilon_s}{kT} & \text{(clássico)} \\ \pm kT \sum_s \log \left( 1 \mp e^{\frac{1}{kT}(\mu - \epsilon_s)} \right) & \begin{pmatrix} \text{BE} \\ \text{FD} \end{pmatrix} \end{cases} . \quad (4.141)$$

Em consequência de (4.138), vem para o valor médio da energia total e do número total de partículas:

$$\bar{N} = \sum_j \bar{n}_j = \begin{cases} \sum_j e^{\frac{\mu - \epsilon_j}{kT}} & \text{(clássico)} \\ \sum_j \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_j - \mu}{kT}} \mp 1} & \begin{pmatrix} \text{BE} \\ \text{FD} \end{pmatrix} \end{cases} , \quad (4.142)$$

$$\bar{E} = \sum_j \epsilon_j \bar{n}_j = \begin{cases} \sum_j \epsilon_j \cdot e^{\frac{\mu - \epsilon_j}{kT}} & \text{(clássico)} \\ \sum_j \frac{\epsilon_j}{e^{\frac{\epsilon_j - \mu}{kT}} \mp 1} & \begin{pmatrix} \text{BE} \\ \text{FD} \end{pmatrix} \end{cases} . \quad (4.143)$$

Aliás, partindo de (4.141) e utilizando (4.142), é imediato ver que se tem (agora com todos os  $\mu_s \equiv \mu$ )

$$\bar{N} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} . \quad (4.144)$$

Finalmente, utilizando (4.141) e a fórmula (4.106c), obtemos no caso clássico

$$\begin{aligned} S_{\text{(clássico)}} &= -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \left( -kT \sum_s e^{\frac{\mu - \epsilon_s}{kT}} \right) = \\ &= +k \sum_s e^{\frac{\mu - \epsilon_s}{kT}} + kT \sum_s e^{\frac{\mu - \epsilon_s}{kT}} \left( -\frac{\mu - \epsilon_s}{kT^2} \right) = \downarrow = +k \sum_s \bar{n}_s - \sum_s \frac{\mu - \epsilon_s}{T} \cdot \bar{n}_s = \\ &= +k \sum_s \bar{n}_s - \frac{\mu}{T} \sum_s \bar{n}_s + \frac{1}{T} \sum_s \epsilon_s \bar{n}_s = +k\bar{N} - \frac{\mu}{T}\bar{N} + \frac{1}{T}\bar{E} , \end{aligned} \quad (4.145)$$

ou seja,

$$S_{(\text{clássico})} = + \left( k - \frac{\mu}{T} \right) \bar{N} + \frac{\bar{E}}{T}. \quad (4.146)$$

E comparando com fórmula

$$S = \frac{E - \Psi}{T} = \frac{E - (E - TS)}{T}, \quad (4.147)$$

tirada da termodinâmica, vem

$$\Psi = (\text{clássico}) = (\mu - kT) \bar{N} \quad (4.148)$$

donde, tendo em conta que  $\Psi = \Omega + \bar{N}\mu$ , se obtém a relação  $\Omega = -kT\bar{N}$  (clássico) — o que decorre efectivamente de (4.141) e (4.142).

De notar que a expressão sublinhada em (4.145) permite dar ainda outra forma à expressão da entropia em função dos números de ocupação:

$$\begin{aligned} S_{(\text{clássico})} &= + k \sum_s \exp \frac{\mu - \epsilon_s}{kT} + kT \sum_s \exp \frac{\mu - \epsilon_s}{kT} \cdot \left( -\frac{\mu - \epsilon_s}{kT^2} \right) = \\ &= + k \sum_s \exp \frac{\mu - \epsilon_s}{kT} - k \sum_s \exp \frac{\mu - \epsilon_s}{kT} \cdot \left( \frac{\mu - \epsilon_s}{kT} \right) = \downarrow = \\ &= + k \sum_s \bar{n}_s - k \sum_s \bar{n}_s \cdot \log \bar{n}_s, \end{aligned} \quad (4.149)$$

isto é,

$$S_{(\text{clássico})} = -k \sum_s \bar{n}_s \cdot \log \bar{n}_s + k \sum_s \bar{n}_s. \quad (4.150)$$

Para as distribuições de Bose–Einstein e de Fermi–Dirac vem

$$\begin{aligned} S_{\left(\begin{smallmatrix} \text{BE} \\ \text{FD} \end{smallmatrix}\right)} &= - \frac{\partial \Omega}{\partial T} = - \frac{\partial}{\partial T} \left( \pm kT \sum_s \log \left( 1 \mp e^{\frac{1}{kT}(\mu - \epsilon_s)} \right) \right) = \\ &= \mp k \sum_s \log \left( 1 \mp e^{\frac{1}{kT}(\mu - \epsilon_s)} \right) \mp kT \sum_s \frac{\mp e^{\frac{1}{kT}(\mu - \epsilon_s)}}{1 \mp e^{\frac{1}{kT}(\mu - \epsilon_s)}} \cdot \left( -\frac{\mu - \epsilon_s}{kT^2} \right) = \\ &= \mp k \sum_s \log \left( 1 \mp e^{\frac{1}{kT}(\mu - \epsilon_s)} \right) - \frac{1}{T} \sum_s (\mu - \epsilon_s) \frac{1}{e^{\frac{1}{kT}(\epsilon_s - \mu)} \mp 1} = \downarrow \downarrow = \\ &= - \frac{\Omega}{T} - \frac{\mu}{T} \bar{N} + \frac{1}{T} \bar{E}. \end{aligned} \quad (4.151)$$

Ou seja, a mesma expressão para as distribuições de Bose–Einstein e de Fermi–Dirac é:

$$S_{\left(\begin{smallmatrix} \text{BE} \\ \text{FD} \end{smallmatrix}\right)} = -\frac{1}{T}(\Omega + \mu\bar{N}) + \frac{\bar{E}}{T}. \quad (4.152)$$

E comparando com a expressão da termodinâmica (4.147) reencontramos a fórmula conhecida (ver acima)

$$\Psi = \Omega + \mu\bar{N} \quad \left(\begin{smallmatrix} \text{BE} \\ \text{FD} \end{smallmatrix}\right). \quad (4.153)$$

Também aqui a expressão sublinhada em (4.151) permite escrever para  $S$ :

$$\begin{aligned}
S_{\left(\begin{smallmatrix} \text{BE} \\ \text{FD} \end{smallmatrix}\right)} &= \mp k \sum_s \log \left( 1 \mp e^{\frac{1}{kT}(\mu - \epsilon_s)} \right) - k \sum_s \frac{\frac{\mu - \epsilon_s}{kT}}{e^{\frac{1}{kT}(\epsilon_s - \mu)} \mp 1} = (4.139) =!! = \\
&= \mp k \sum_s \log \left( 1 \mp \frac{\bar{n}_s}{1 \pm \bar{n}_s} \right) - k \sum_s \frac{\log \frac{\bar{n}_s}{1 \pm \bar{n}_s}}{\frac{1 \pm \bar{n}_s}{\bar{n}_s} \mp 1} = \\
&= \mp k \sum_s \log \left( \frac{1 \pm \bar{n}_s \pm \bar{n}_s}{1 \pm \bar{n}_s} \right) - k \sum_s \frac{\log \frac{\bar{n}_s}{1 \pm \bar{n}_s}}{\frac{1 \pm \bar{n}_s \mp \bar{n}_s}{\bar{n}_s}} = \tag{4.154} \\
&= \pm k \sum_s \log(1 \pm \bar{n}_s) - k \sum_s \bar{n}_s \cdot \log \bar{n}_s + k \sum_s \bar{n}_s \cdot \log(1 \pm \bar{n}_s) = \\
&= k \sum_s (\pm 1 + \bar{n}_s) \log(1 \pm \bar{n}_s) - k \sum_s \bar{n}_s \cdot \log \bar{n}_s =!! = \\
&= \pm k \sum_s (1 \pm \bar{n}_s) \log(1 \pm \bar{n}_s) - k \sum_s \bar{n}_s \cdot \log \bar{n}_s .
\end{aligned}$$

donde

$$S_{\left(\begin{smallmatrix} \text{BE} \\ \text{FD} \end{smallmatrix}\right)} = -k \sum_s \bar{n}_s \cdot \log \bar{n}_s \pm k \sum_s (1 \pm \bar{n}_s) \log(1 \pm \bar{n}_s) . \tag{4.155}$$

Refira-se ainda a expressão da energia livre (ver acima)  $\Psi \equiv \Omega + \mu \bar{N}$  que se pode escrever nos três casos utilizando as fórmulas (4.141) e (4.142) que dão  $\Omega$  e  $\bar{N}$  respectivamente:

$$\Psi = \Omega + \mu \bar{N} = \begin{cases} \mu \bar{N} - kT \sum_s \exp \frac{\mu - \epsilon_s}{kT} & \text{(clássico)} \\ \mu \bar{N} \pm kT \sum_s \log \left( 1 \mp e^{\frac{1}{kT}(\mu - \epsilon_s)} \right) & \left(\begin{smallmatrix} \text{BE} \\ \text{FD} \end{smallmatrix}\right) \end{cases} . \tag{4.156}$$

## 4.9 A estatística de Fermi–Dirac

Recapitemos as fórmulas fundamentais acima encontradas para a estatística de Fermi de um sistema de  $N$  fermiões em fraca interacção, fornecendo o valor médio dos números de ocupação, do número total de partículas, da energia total, bem como a expressão da energia livre:

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_j - \mu}{kT}} + 1} , \tag{4.157}$$

$$\bar{N} = \sum_j \bar{n}_j = \sum_j \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_j - \mu}{kT}} + 1} , \tag{4.158}$$

$$\bar{E} = \sum_j \epsilon_j \bar{n}_j = \sum_j \frac{\epsilon_j}{e^{\frac{\epsilon_j - \mu}{kT}} + 1} , \tag{4.159}$$

$$\Psi = \mu \bar{N} - kT \sum_s \log \left( 1 + e^{\frac{1}{kT}(\mu - \epsilon_s)} \right) . \tag{4.160}$$

*Nota.* O potencial químico  $\mu$  é também designado por “potencial de Fermi” ou “nível de Fermi”.

As fórmulas anteriores, válidas para sistemas com níveis discretos da energia  $E = \epsilon_j$ , transpõem-se imediatamente para o caso em que os níveis de energia se distribuem continuamente (é geralmente o que acontece em problemas de quantificação quando se faz tender para infinito a dimensão do domínio). Nestas condições, o “número” de níveis e energia vem substituído por uma certa densidade. Mais precisamente,  $D(\epsilon)d\epsilon$  designa o número de níveis existindo num certo intervalo infinitesimal de energia  $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ . Vem então

$$\text{N}^\circ \text{ médio de partículas com energia em } (\epsilon, \epsilon + d\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} + 1} \cdot D(\epsilon)d\epsilon \equiv F(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon \quad (4.161)$$

$$\text{Valor médio do número total de partículas} = \int \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} + 1} \cdot D(\epsilon)d\epsilon \equiv \int F(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon \quad (4.162)$$

$$\text{Valor médio da energia total} = \int \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} + 1} \cdot D(\epsilon)d\epsilon \equiv \int \epsilon F(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon \quad (4.163)$$

$$\text{Energia livre do sistema} = \mu \bar{N} - kT \int \log \left( 1 + e^{\frac{1}{kT}(\mu-\epsilon)} \right) \cdot D(\epsilon)d\epsilon \quad (4.164)$$

No que segue, vamos estudar algumas das propriedades da expressão

$$F(\epsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \quad (\beta \equiv (kT)^{-1}) \quad (4.165)$$

dita “distribuição de Fermi” e que intervém fundamentalmente nas fórmulas (4.161)–(4.164). Trata-se de uma função contínua e definida para todos os valores da energia  $\epsilon$ , positiva, monótona decrescente para valores crescentes de  $\epsilon$  e tal que

$$\lim_{\epsilon \rightarrow +\infty} F(\epsilon) = 0, \quad \lim_{\epsilon \rightarrow -\infty} F(\epsilon) = 1, \quad F(\epsilon = \mu) = \frac{1}{2}. \quad (4.166)$$

Tem-se também

$$F'(\epsilon) \equiv \frac{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \cdot \beta}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1)^2} = (< 0) = -\beta \frac{e^{\beta(\epsilon-\mu)}}{e^{2\beta(\epsilon-\mu)} + 2e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = \frac{-\beta}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 2 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}. \quad (4.167)$$

Desta expressão vem que

$$\begin{aligned} F'(\epsilon) &= \frac{-\beta}{1 + \beta(\epsilon - \mu) + \frac{1}{2!}\beta^2(\epsilon - \mu)^2 + \dots + 2 + 1 - \beta(\epsilon - \mu) + \frac{1}{2!}\beta^2(\epsilon - \mu)^2 - \dots} = \\ &= \frac{-\beta}{4 + \frac{2}{2!}(\epsilon - \mu)^2 + \frac{2}{4!}\beta^4(\epsilon - \mu)^4 + \dots} = ! = \\ &= -\frac{\beta}{4} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{2 \cdot 2!}\beta^2(\epsilon - \mu)^2 + \frac{1}{2 \cdot 4!}\beta^4(\epsilon - \mu)^4 + \dots}. \end{aligned} \quad (4.168)$$

Donde

$$\beta^2(\epsilon - \mu)^2 \ll 1 \implies F'(\epsilon) \simeq -\frac{\beta}{4}, \quad (4.169a)$$

$$\beta^2(\epsilon - \mu)^2 \gg 1 \implies F'(\epsilon) \simeq 0. \quad (4.169b)$$

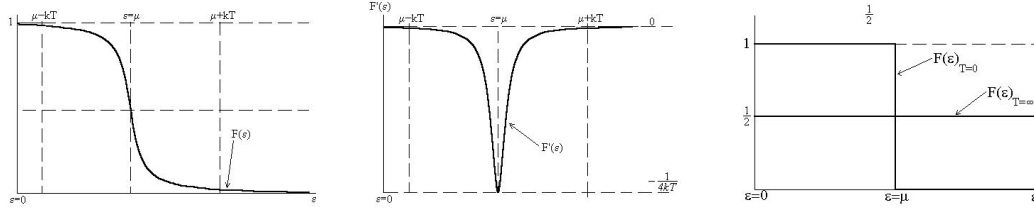


Figura 4.3: Esquerda e centro: gráficos da distribuição de Fermi  $F(\epsilon)$  e da sua derivada, respectivamente, para  $T > 0$ . Do lado direito: gráficos da distribuição de Fermi para  $T = 0$  e para  $T = \infty$ .

Segue-se que  $F'(\epsilon)$  só toma valores significativos para  $\epsilon$  tal que

$$\beta^2(\epsilon - \mu)^2 \lesssim 1 \iff |\epsilon - \mu| < \frac{1}{\beta} = kT \quad (4.170)$$

podendo desprezar-se os seus valores fora desta região. Por outro lado, é claro que  $F'(\epsilon) = F'(-\epsilon)$  relativamente a  $\epsilon = \mu$  (ou seja,  $F'(\epsilon + \mu)$  é par), tendo-se ainda

$$\lim_{\epsilon \rightarrow \pm\infty} F'(\epsilon) = 0, \quad F'(\epsilon = \mu) = -\frac{\beta}{4} = -\frac{1}{4kT}. \quad (4.171)$$

Quanto à sua segunda derivada,

$$F''(\epsilon) = +\beta^2 \frac{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 2 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)})^2} = +2\beta^2 \frac{\sinh(e^{\beta(\epsilon-\mu)})}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 2 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)})^2} = \begin{cases} > 0 & \epsilon > \mu \\ = 0 & \epsilon = \mu \\ < 0 & \epsilon < \mu \end{cases}. \quad (4.172)$$

Temos então as formas geométricas da figura 4.3.

Decorre então que para grandes valores da temperatura, vem  $F'(\epsilon = \mu) = -\frac{1}{kT} \rightarrow -\infty$ , ou seja, um salto brusco que no limite dará origem a uma descontinuidade para  $F$  (ver figura).

*Nota.* Já foi determinado que o número de estados com energia compreendida *entre* 0 e  $\epsilon$  de uma partícula livre de massa  $m$  no interior de um recipiente de volume  $V$  é dado por

$$N(\epsilon) = \frac{4}{3}\pi \frac{V}{h^3} (2m\epsilon)^{3/2}.$$

Deve porém acentuar-se que esta dedução foi feita sem qualquer referência aos valores do spin da partícula pelo que, para estes serem levados em conta, haverá que multiplicar esta expressão pelo número de diferentes valores possíveis que o spin pode assumir (no caso dos electrões, temos dois valores possíveis:  $s = +\frac{1}{2}$  e  $s = -\frac{1}{2}$ , que decorre na expressão corrigida

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

Segue-se então para a densidade de estados

$$D(\epsilon) = ! = \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{8}{3}\pi \frac{V}{h^3} \cdot (2m)^{3/2} \cdot \frac{3}{2}\epsilon^{1/2} = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} \equiv \text{cte} \cdot \sqrt{\epsilon}. \quad (4.173)$$

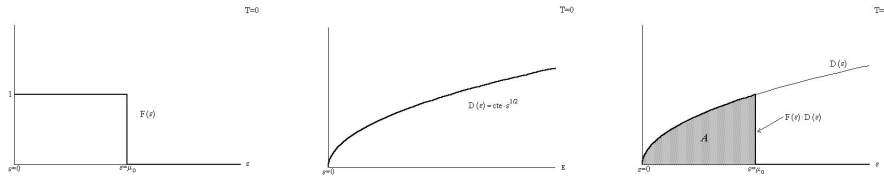


Figura 4.4: Da esquerda para a direita: distribuições  $F(\epsilon)$ ,  $D(\epsilon)$  e  $F(\epsilon)D(\epsilon)$  para  $T = 0$ . No gráfico da direita, tem-se  $A = \bar{N}$ .

Esta expressão de  $D(\epsilon)$  tem a forma de uma parábola e vamos utilizá-la para estudar as propriedades de  $F(\epsilon)D(\epsilon)$  (a densidade de partículas com energia igual a  $\epsilon$ , cf. fórmula (4.161)).

No caso da temperatura próxima do zero absoluto  $T = 0$ , a forma de  $F(\epsilon)$  tem uma descontinuidade em  $\epsilon = \mu_{T=0} \equiv \mu_0$ , sendo a densidade  $F(\epsilon)D(\epsilon)$  nula para  $\epsilon > \mu_0$ . Todos os estados possíveis se encontram então representados pela área  $A$  da figura, donde (supondo a degenerescência máxima para o sistema, isto é, todos os estados possíveis efectivamente ocupados) se tem  $A = \bar{N}$ . Vemos também que o valor  $\mu_{T=0}$  do potencial de Fermi se pode determinar a partir do conhecimento de  $\bar{N}$  por meio de

$$\mu_0 : \quad \bar{N} = \int_{\epsilon=0}^{\epsilon=+\infty} F(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon = \int_{\epsilon=0}^{\epsilon=\mu_0} D(\epsilon)d\epsilon \quad (4.174)$$

ou seja, por (4.173),

$$\bar{N} = \int_{\epsilon=0}^{\epsilon=\mu_0} \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} \cdot d\epsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \frac{2}{3} \mu_0^{3/2} \implies \mu_0 = \frac{h^2}{2m} \cdot \left( \frac{3\bar{N}}{8\pi V} \right)^{2/3} \quad (4.175)$$

Considerando agora um valor não nulo de  $T$  o valor correspondente de  $\mu = \mu_{T>0}$  determina-se pelo mesmo processo. A área  $A$  da figura representa sempre o valor de  $\bar{N}$  e tem-se de novo (sempre com  $\bar{N}$  conhecido)

$$A = \bar{N} = \int_{\epsilon=0}^{\epsilon=\infty} F(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon, \quad (4.176)$$

onde tudo no integrando é conhecido com excepção de  $\mu = \mu_{T>0}$ .

Pode ver-se que para valores crescentes de  $T$  (e sempre para o mesmo valor de  $\bar{N}$ ), o potencial  $\mu = \mu(T)$  diminui (deslocando-se para a esquerda nas figuras). Com efeito,  $\mu$  depende continuamente de  $T$  e para  $T \gg 1$  toma valores negativos:  $\mu < \epsilon = 0$ . Isto é patente nas duas últimas figuras, com  $T \gg 1$ , já que a área  $A$  varrida pelas diferentes formas da curva  $F(\epsilon)D(\epsilon)$  é sempre igual a  $\bar{N}$ . Para  $T = +\infty$  tem mesmo de ser  $\mu_T = -\infty$  com o que a distribuição de Fermi toma a forma da distribuição clássica, como acima dissemos.

**Cálculo do potencial de Fermi para electrões livres.** No que se segue, calculamos uma forma aproximada dessa expressão do potencial de Fermi  $\mu = \mu(T)$  para o caso dos electrões livres num dado volume  $V$  (o chamado gás ideal de Fermi) para o qual é válida a forma (4.173) de  $D(\epsilon)$ . O resultado essencial está contido no seguinte exercício.

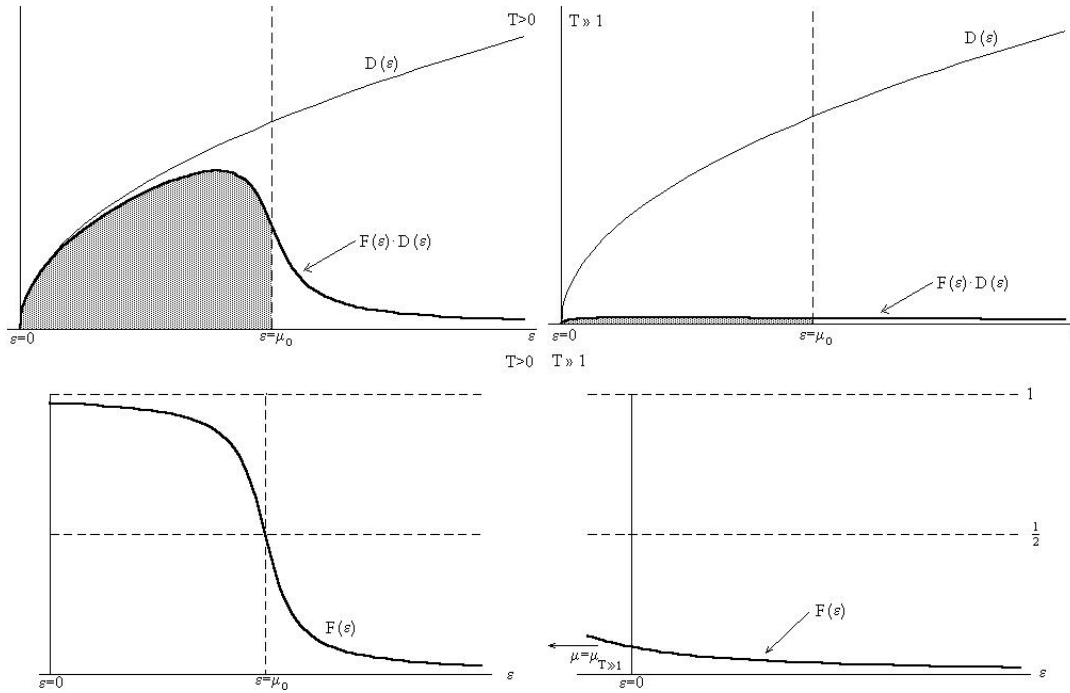


Figura 4.5: No topo (da esquerda para a direita): gráficos de  $F(\epsilon)D(\epsilon)$  para uma temperatura  $T > 0$  e para  $T \gg 1$ . Em baixo (da esquerda para a direita): gráficos da distribuição  $F(\epsilon)$ , igualmente para  $T > 0$  e  $T \gg 1$ .

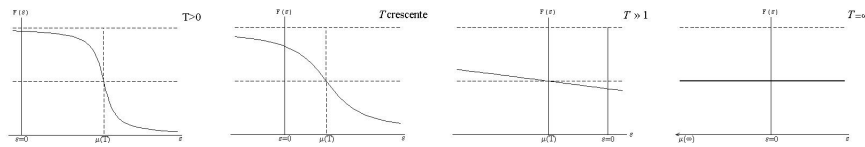


Figura 4.6: Evolução da distribuição de Fermi  $F(\epsilon)$  para valores crescentes de  $T$ .

*Exercício 22.* Dada uma função  $g(\epsilon)$  de classe  $\mathcal{C}^1$ , que varia pouco no intervalo  $|\epsilon - \mu| < kT$ , tem-se

$$\int_{\epsilon_0}^{+\infty} g(\epsilon)F(\epsilon, \mu)d\epsilon = \phi(\mu) + \sum_{s=1}^{\infty} 2(1 - 2^{1-2s})\zeta(2s)(kT)^{2s} \phi^{(2s)}(\mu), \quad (4.177)$$

onde  $\epsilon_0$  é o mais baixo valor possível da energia (geralmente zero) e

$$\zeta(a) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^a} \quad (4.178)$$

é a função zeta de Riemann (tabelada), e  $\phi$  é uma primitiva de  $g$  (isto é,  $\phi' = g$ ) com a constante aditiva fixada de tal modo que  $\phi(\epsilon = \epsilon_0) = 0$ .



*Resolução.* Integrando por partes o integral do primeiro membro, vem

$$\begin{aligned} \int_{\epsilon_0}^{+\infty} g(\epsilon)F(\epsilon, \mu)d\epsilon &= [\phi' = g] = \int_{\epsilon_0}^{+\infty} \phi'(\epsilon)F(\epsilon, \mu)d\epsilon = [\phi(\epsilon)F(\epsilon)]_{\epsilon_0}^{+\infty} - \int_{\epsilon_0}^{+\infty} \phi(\epsilon)F'(\epsilon)d\epsilon = \\ &= [F(\epsilon = +\infty) = 0, \phi(\epsilon = \epsilon_0) = 0] = - \int_{\epsilon_0}^{+\infty} \phi(\epsilon)F'(\epsilon)d\epsilon. \quad (4.179) \end{aligned}$$

Como vimos acima,  $F'(\epsilon)$  só toma valores significativos no pequeno intervalo  $|\epsilon - \mu| < kT$ , isto é,  $\epsilon \in (\mu - kT, \mu + kT)$ , pelo que para o integral só contribuem os valores que o integrando toma nesse intervalo. Consideramos então o desenvolvimento de Taylor para  $\pi$  nesse intervalo,

$$\begin{aligned} - \int_{\epsilon_0}^{+\infty} \phi(\epsilon)F'(\epsilon)d\epsilon &= - \int_{\epsilon_0}^{+\infty} \left[ \phi(\mu) + (\epsilon - \mu)\phi'(\mu) + \frac{1}{2!}(\epsilon - \mu)^2\phi''(\mu) + \dots \right] F'(\epsilon)d\epsilon = \\ &= - \int_{\epsilon_0}^{+\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!}(\epsilon - \mu)^s \phi^{(s)}(\mu)F'(\epsilon)d\epsilon = \sum_s \int_{\epsilon_0}^{\infty} \frac{1}{s!}(\epsilon - \mu)^s \phi^{(s)}(\mu)F'(\epsilon)d\epsilon. \quad (4.180) \end{aligned}$$

Podemos aliás estender a integração a toda a recta já que, como se disse,  $F'(\epsilon)$  é nulo fora de  $|\epsilon - \mu| < kT$ . Donde, continuando a expressão (4.180)

$$\begin{aligned} - \int_{\epsilon_0}^{+\infty} \phi(\epsilon)F'(\epsilon)d\epsilon &= (\text{equação (4.180)}) = \sum_{s=0} \frac{1}{s!}\phi^{(s)}(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} (\epsilon - \mu)^s F'(\epsilon)d\epsilon = \\ &= \phi(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} F'(\epsilon)d\epsilon + \sum_{s \geq 1} \frac{1}{s!}\phi^{(s)}(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} (\epsilon - \mu)^s F'(\epsilon)d\epsilon = [\epsilon \rightsquigarrow \epsilon + \mu] = \\ &= \phi(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} F'(\epsilon)d\epsilon + \sum_{s \geq 1} \frac{1}{s!}\phi^{(s)}(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon^s F'(\epsilon + \mu)d\epsilon = \left[ \begin{array}{c} F(+\infty) - F(-\infty) = \\ = 0 - 1 \end{array} \right] = \\ &= -\phi(\mu) + \sum_{s \geq 1} \frac{1}{s!}\phi^{(s)}(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon^s F'(\epsilon + \mu)d\epsilon = -\phi(\mu) + \sum_{s \text{ par}} (\dots) + \sum_{s \text{ ímpar}} (\dots). \quad (4.181) \end{aligned}$$

Atendendo a que  $F'(\epsilon + \mu)$  é par, os integrais em  $(-\infty, +\infty)$  com  $s$  *ímpar* têm integrando ímpar e vêm portanto nulos. Desfazendo a transformação de variável de integração e intro-

duzindo a forma explícita de  $F'(\epsilon + \mu)$ , obtém-se

$$\begin{aligned}
 - \int_{\epsilon_0}^{+\infty} \phi(\epsilon) F'(\epsilon) d\epsilon &= (\text{equação (4.181)}) = -\phi(\mu) + \sum_{s \text{ par} \geq 2} \frac{1}{s!} \phi^{(s)}(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} (\epsilon - \mu)^s F'(\epsilon) d\epsilon = \\
 &= -\phi(\mu) + \sum_{s \text{ par} \geq 2} \frac{1}{s!} \phi^{(s)}(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} (\epsilon - \mu)^s (-\beta) \frac{e^{\beta(\epsilon - \mu)}}{(e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1)^2} d\epsilon = \\
 &= -\phi(\mu) - \sum_{s \text{ par} \geq 2} \frac{1}{s!} \phi^{(s)}(\mu) \frac{1}{\beta^s} \int_{-\infty}^{+\infty} x^s \cdot \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx,
 \end{aligned} \tag{4.182}$$

onde se utilizou a transformação

$$\epsilon \rightsquigarrow x : \quad \beta(\epsilon - \mu) \equiv x \quad \left( \text{com } \epsilon \equiv \frac{x}{\beta} + \mu \right). \tag{4.183}$$

O cálculo do integral  $I$  presente no somatório dá

$$\begin{aligned}
 I &\equiv \int_{-\infty}^{+\infty} x^s \cdot \frac{e^s}{(e^s + 1)^2} dx = \left( = \int_{-\infty}^{+\infty} x^s \cdot \frac{1}{e^x + 2 + e^{-x}} dx = \left( \begin{array}{l} s \text{ par} \implies \\ \implies \text{paridade!} \end{array} \right) \right) = \\
 &= 2 \int_0^{+\infty} x^s \cdot \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = ! = 2 \int_0^{+\infty} x^s \cdot \frac{d}{dx} \left( \frac{-1}{e^x + 1} \right) dx = (\text{integração por partes}) = \\
 &= 2 \left[ \frac{-1}{e^x + 1} \cdot x^s \right]_0^{+\infty} + 2 \int_0^{+\infty} \frac{s x^{s-1}}{e^x + 1} dx = 2s \int_0^{+\infty} \frac{x^{s-1}}{e^x + 1} dx.
 \end{aligned} \tag{4.184}$$

Ora o integrando pode escrever-se

$$\frac{x^{s-1}}{e^x + 1} = x^{s-1} \frac{e^{-x}}{1 + e^{-x}} = [|-e^{-x}| < 1] = x^{s-1} e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} (-e^{-x})^n = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n x^{s-1} \cdot e^{-x(n+1)}. \tag{4.185}$$

Introduzindo este resultado na expressão (4.184) do integral de  $I$ , e tendo em conta que, para  $a$  e  $b$  inteiros positivos a integração por partes  $a$  vezes (ou por indução, etc.) dá

$$\int_0^{+\infty} x^a e^{-bx} dx = \frac{a!}{b^{a+1}}, \tag{4.186}$$

vem

$$\begin{aligned}
 I &= 2s \int_0^{+\infty} \left( \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n x^{s-1} \cdot e^{-x(n+1)} \right) dx = 2s \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_0^{+\infty} x^{s-1} \cdot e^{-(n+1)x} dx = \Downarrow = \\
 &= 2s \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \cdot \frac{(s-1)!}{(n+1)^s} = 2(s!) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \cdot \frac{1}{(n+1)^s} = \Uparrow = 2(s!) \cdot (1 - 2^{1-s}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} \equiv \\
 &\equiv 2(s!) \cdot (1 - 2^{1-s}) \zeta(s) ,
 \end{aligned} \tag{4.187}$$

o que conduz ao resultado pretendido.

*Nota.* A relação entre os dois últimos somatórios em (4.187) obtém-se do seguinte modo:

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \cdot \frac{1}{(n+1)^s} &= \frac{1}{1^s} - \frac{1}{2^s} + \frac{1}{3^s} - \dots = \\
 &= \underbrace{\frac{1}{1^s} + \frac{1}{3^s} + \frac{1}{5^s} + \frac{1}{7^s} + \frac{1}{9^s} + \dots}_{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s}} - \left[ \frac{1}{2^s} + \frac{1}{4^s} + \frac{1}{6^s} + \frac{1}{8^s} + \frac{1}{10^s} + \dots \right] = \\
 &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} - \left[ \frac{1}{2^s} + \frac{1}{4^s} + \frac{1}{6^s} + \dots \right] - \left[ \frac{1}{2^s} + \frac{1}{4^s} + \frac{1}{6^s} + \dots \right] = \\
 &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} - 2 \left[ \frac{1}{2^s} + \frac{1}{4^s} + \frac{1}{6^s} + \dots \right] = \\
 &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} - 2 \cdot \frac{1}{2^s} \left[ \frac{1}{1^s} + \frac{1}{2^s} + \frac{1}{3^s} + \dots \right] = (1 - 2^{1-s}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} .
 \end{aligned} \tag{4.188}$$

□

Da posse da fórmula (4.177), a determinação de  $\mu = \mu(T)$  é imediata a partir de (4.162),

$$\bar{N} = \int F(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon , \tag{4.189}$$

onde introduzimos a expressão (4.173) de  $D(\epsilon)$  com  $V$  dado por (4.175) em função de  $\mu_0 = \mu(T=0)$ . Isto é:

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m} \cdot \left( \frac{3\bar{N}}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \implies \dots \implies V = \frac{3\bar{N}}{8\pi} \cdot \frac{h^3}{(2m\mu_0)^{3/2}} , \tag{4.190}$$

donde

$$D(\epsilon) = \frac{4\pi}{h^3} V (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} = \Downarrow = \frac{4\pi}{h^3} \cdot \frac{3\bar{N}}{8\pi} \frac{h^3}{(2m\mu_0)^{3/2}} \cdot (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} = \frac{3}{2} \frac{\bar{N}}{\mu_0^{3/2}} \cdot \epsilon^{1/2} . \tag{4.191}$$

Temos portanto

$$\bar{N} = \int D(\epsilon) F(\epsilon) d\epsilon \equiv \int g(\epsilon) F(\epsilon) d\epsilon , \quad \text{com } g(\epsilon) \equiv \frac{3}{2} \frac{\bar{N}}{\mu_0^{3/2}} \cdot \epsilon^{1/2} , \tag{4.192}$$

pelo que podemos aplicar a fórmula (4.177) acima deduzida, aqui com

$$\phi : \phi'(x) = g(x), \quad \phi(x=0) = 0 \Leftrightarrow \phi'(x) = \frac{3}{2} \frac{\bar{N}}{\mu_0^{3/2}} \cdot x^{1/2} \Leftrightarrow \phi(x) = \frac{\bar{N}}{\mu_0^{3/2}} \cdot x^{3/2} \equiv \underline{\text{cte}} \cdot x^{3/2} . \quad (4.193)$$

Repare-se ainda que

$$\phi(x) = \underline{\text{cte}} \cdot x^{3/2} \implies \dots \implies \phi^{(2)}(x) = \frac{3}{4} \underline{\text{cte}} \cdot x^{-1/2} , \quad \phi^{(4)}(x) = \underline{\text{cte}} \cdot x^{3/2} \cdot \frac{9}{16} x^{-3/2} . \quad (4.194)$$

Temos então

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \int_{\epsilon_0}^{+\infty} g(\epsilon) F(\epsilon, \mu) d\epsilon = \phi(\mu) + \sum_{s=1}^{\infty} 2(1 - 2^{1-2s}) \zeta(2s) (kT)^{2s} \phi^{(2s)}(\mu) = \\ &= \text{cte} \cdot \mu^{3/2} + 2 \left(1 - \frac{1}{2}\right) \zeta(2) (kT)^2 \cdot \underline{\text{cte}} \frac{3}{4} \mu^{-1/2} + \\ &+ 2 \left(1 - \frac{1}{2^3}\right) \zeta(4) (kT)^4 \cdot \underline{\text{cte}} \frac{9}{16} \mu^{-3/2} + \dots . \end{aligned} \quad (4.195)$$

Dividindo os primeiro e último membros pelo valor da constante,  $\underline{\text{cte}} \equiv \bar{N} \mu_0^{-3/2}$ , vem<sup>8</sup>

$$\begin{aligned} \mu_0^{3/2} &= \mu^{3/2} + \frac{3}{4} \zeta(2) (kT)^2 \mu^{-1/2} + \frac{7}{4} \cdot \frac{9}{16} \zeta(4) (kT)^4 \mu^{-3/2} + \dots = \left[ \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \right] \\ &= \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (kT)^2 \mu^{-1/2} + \frac{7\pi^4}{640} (kT)^4 \mu^{-3/2} + \dots = ! = \\ &= \mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \frac{7\pi^4}{640} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^4 + \dots \right] , \end{aligned} \quad (4.196)$$

donde

$$\mu = ! = \mu_0 \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \frac{7\pi^4}{640} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^4 + \dots \right]^{-\frac{2}{3}} . \quad (4.197)$$

Esta equação não permite explicitar  $\mu$ . Contudo, para temperaturas não muito elevadas (os efeitos quânticos são alias mais determinantes nas baixas temperaturas) podemos fazer  $\mu \simeq \mu(T=0) \equiv \mu_0$  como aproximação no segundo membro, e obtemos

$$\mu = \mu \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \frac{7\pi^4}{640} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4 + \dots \right]^{-\frac{2}{3}} , \quad T \ll 1 . \quad (4.198)$$

<sup>8</sup>Ver, por exemplo, o curso de Métodos Matemáticos da Física para cálculo de valores da função zeta de Riemann.

Donde, limitando-nos aos termos até  $T^4$ ,

$$\begin{aligned} \mu &\simeq \mu_0 \left\{ 1 + \left(-\frac{2}{3}\right) \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \left[ \left(-\frac{2}{3}\right) \frac{7\pi^4}{640} + \frac{1}{2} \left(-\frac{2}{3}\right) \left(-\frac{2}{3} - 1\right) \left(\frac{\pi^2}{8}\right)^2 \right] \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4 \right\} = \\ &= \mu_0 \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \frac{\pi^4}{720} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4 \right\} \end{aligned} \quad (4.199)$$

ou, até  $T^2$ ,

$$\mu \simeq \mu_0 \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 \right\}. \quad (4.200)$$

*Nota.* Pode-se provar que

$$(1+z)^w = 1 + wz + \frac{1}{2!}w(w-1)z^2 + \frac{1}{3!}w(w-1)(w-2)z^3 + \dots \quad (4.201)$$

e

$$\begin{aligned} (1 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots)^w &= [|x| \ll 1] = \\ &= 1 + w(a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots) + \frac{1}{2!}w(w-1)(a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots)^2 + \\ &\quad + \frac{1}{3!}w(w-1)(w-2)(a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots)^3 + \dots = (\text{até à ordem } x^2) \simeq \\ &\simeq 1 + w(a_1x + a_2x^2) + \frac{1}{2!}w(w-1)(a_1^2x^2) = 1 + wa_1x + \left[ wa_2 + \frac{1}{2}w(w-1)a_1^2 \right] x^2. \end{aligned} \quad (4.202)$$

*Exercício 23.* Utilizando a fórmula (4.177) e um raciocínio idêntico ao anterior, obter as seguintes expressões para a energia média e o calor específico de um sistema de fermiões livres (com a densidade de estados  $D(\epsilon)$  dada portanto pela fórmula (4.191)) válidas para  $T \ll 1$ :

$$\bar{E} \simeq \frac{3}{5} \bar{N} \mu_0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 \right], \quad (4.203)$$

$$C_v \simeq \frac{\pi^2}{2} \bar{N} \frac{k^2 T}{m\mu_0}. \quad (4.204)$$

*Resolução.*

$$\bar{E} = \int \epsilon D(\epsilon) F(\epsilon) d\epsilon = (4.191) = \int \frac{3}{2} \frac{\bar{N}}{\mu_0^{3/2}} \epsilon^{3/2} \cdot F(\epsilon) d\epsilon \equiv \int g(\epsilon) F(\epsilon) d\epsilon, \quad (4.205)$$

com

$$g(\epsilon) \equiv \frac{3}{2} \frac{\bar{N}}{\mu_0^{3/2}} \cdot \epsilon^{3/2}. \quad (4.206)$$

Temos então

$$\begin{aligned} \phi : \phi'(x) = g(x), \phi(x=0) = 0 &\iff \phi'(x) = \frac{3}{2} \frac{\bar{N}}{\mu_0^{3/2}} \cdot x^{3/2} \iff \\ &\iff \phi(x) = \frac{3}{5} \frac{\bar{N}}{\mu_0^{3/2}} \cdot x^{5/2} \equiv \underline{\text{cte}} \cdot x^{5/2}, \end{aligned} \quad (4.207)$$

$$\phi(x) = \underline{\text{cte}} \cdot x^{5/2} \implies \dots \implies \phi^{(2)}(x) = \frac{15}{4} \underline{\text{cte}} \cdot x^{1/2}, \phi^{(4)} = -\underline{\text{cte}} \cdot \frac{15}{16} x^{-3/2}. \quad (4.208)$$

Donde, aplicando a fórmula (4.177) e limitando-nos aos termos até  $T^2$ ,

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \int_0^\infty g(\epsilon) F(\epsilon, \mu) d\epsilon = \phi(\mu) + \sum_{s=1}^\infty 2(1 - 2^{1-2s}) \zeta(2s) (kT)^{2s} \phi^{(2s)}(\mu) = \\ &= \underline{\text{cte}} \cdot \mu^{5/2} + 2 \left(1 - \frac{1}{2}\right) \zeta(2) (kT)^2 \cdot \frac{15}{4} \underline{\text{cte}} \cdot \mu^{1/2} + \\ &\quad + 2 \left(1 - \frac{1}{2^3}\right) \zeta(4) (kT)^4 \cdot (-1) \underline{\text{cte}} \cdot \frac{15}{16} \mu^{-3/2} + \dots = \\ &= \underline{\text{cte}} \left[ \mu^{5/2} + \zeta(2) (kT)^2 \cdot \frac{15}{4} \mu^{1/2} - \frac{7}{4} \cdot \frac{15}{16} \zeta(4) (kT)^4 \mu^{-3/2} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (4.209)$$

Explicitando o valor da constante,  $\text{cte} \equiv \frac{3}{2} \bar{N} \mu_0^{-3/2}$ , vem

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{3}{5} \bar{N} \mu_0^{-3/2} \cdot \mu^{5/2} \left[ 1 + \zeta(2) (kT)^2 \cdot \frac{15}{4} \mu^{-2} - \frac{7}{4} \cdot \frac{15}{16} \zeta(4) (kT)^4 \mu^{-4} + \dots \right] \simeq \\ &\simeq \frac{3}{5} \bar{N} \left( \frac{\mu}{\mu_0} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \mu_0 \left[ 1 + \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \cdot \frac{15}{4} \right] = (4.200)! = \\ &= \frac{3}{5} \bar{N} \cdot \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right\}^{\frac{3}{2}} \cdot \mu_0 \left[ 1 + \frac{5}{8} \pi^2 \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] \simeq \\ &\simeq \frac{3}{5} \bar{N} \mu_0 \cdot \left[ 1 - \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] \cdot \left[ 1 + \frac{5}{8} \pi^2 \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] \simeq \frac{3}{5} \bar{N} \mu_0 \cdot \left[ 1 + \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (4.210)$$

donde, para o calor específico,

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{3}{5} \bar{N} \mu_0 \cdot \pi^2 \left( \frac{k}{\mu_0} \right)^2 T = \frac{3}{5} \bar{N} \pi^2 k^2 \frac{T}{\mu_0}. \quad (4.211)$$

□

*Exercício 24.* Supondo um sistema de fermiões em que a densidade de estados é dada por uma certa função da energia  $D(\epsilon)$  (não necessariamente da forma (4.191)), utilize a fórmula (4.177) para deduzir as seguintes expressões aproximadas para o potencial de Fermi, a

energia média e o calor específico (válidas para  $T \ll 1$ )

$$\mu = \mu_0 - \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \epsilon} \log D(\epsilon) \right)_{\epsilon=\mu_0}, \quad (4.212)$$

$$\bar{E} = \int_0^{\mu_0} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 D(\mu_0), \quad (4.213)$$

$$C_v = \frac{1}{3} \pi^2 k^2 T \cdot D(\mu_0). \quad (4.214)$$

*Resolução.* Como se viu, tem-se para  $T = 0$

$$N = \int_{\epsilon=0}^{\epsilon=\infty} F_{T=0}(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon = \int_{\epsilon=0}^{\epsilon=\mu_0} D(\epsilon) d\epsilon. \quad (4.215)$$

E para  $T > 0$ , qualquer,

$$\begin{aligned} N &= \int_{\epsilon=0}^{\epsilon=\infty} D(\epsilon) F(\epsilon, T) d\epsilon = [g(\epsilon) \equiv D(\epsilon)] \equiv \int_{\epsilon=0}^{\epsilon=\mu_0} g(\epsilon) F(\epsilon, \mu) d\epsilon = (4.177) = \\ &= \phi(\mu) + \sum_{s=1}^{\infty} 2(1 - 2^{1-2s}) \zeta(2s) (kT)^{2s} \phi^{(2s)}(\mu). \end{aligned} \quad (4.216)$$

Sendo  $\phi$  tal que  $\phi'(x) = g(x)$ ,  $\phi(x=0) = 0$ , temos

$$\phi(x) = \int_0^x g(s) ds = \int_0^x D(s) ds \implies \phi^{(2)}(x) = g'(x) = D'(x) \quad (4.217)$$

e vem

$$N = \int_0^{\mu} D(s) ds + \zeta(2)(kT)^2 D'(\mu) + \dots \quad (4.218)$$

Subtraindo (4.215) a esta fórmula, vem

$$0 = \int_{s=\mu_0}^{\mu=\mu_T} D(s) ds + \zeta(2)(kT)^2 D'(\mu) + \dots \quad (4.219)$$

Para  $T \ll 1$  vem  $\mu \simeq \mu_0$  e o integral pode aproximar-se como

$$\begin{aligned} 0 &= (\mu - \mu_0) D(\mu_0) + \zeta(2)(kT)^2 D'(\mu_0) \iff \\ &\iff \frac{1}{\zeta(2)(kT)^2} (\mu - \mu_0) = \frac{D'(\mu_0)}{D(\mu_0)} = \left[ \frac{d}{d\epsilon} \log D(\epsilon) \right]_{\epsilon=\mu_0} \end{aligned} \quad (4.220)$$

ou seja,

$$\mu = \mu_0 - \zeta(2)(kT)^2 \left[ \frac{d}{d\epsilon} \log D(\epsilon) \right]_{\epsilon=\mu_0}. \quad (4.221)$$

Quanto à energia, temos

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \int \epsilon D(\epsilon) F(\epsilon) d\epsilon = [g(\epsilon) \equiv \epsilon D(\epsilon)] = \int g(\epsilon) F(\epsilon) d\epsilon = (4.177) = \\ &= \phi(\mu) + \sum_{s=1}^{\infty} 2(1 - 2^{1-2s}) \zeta(2s) (kT)^{2s} \phi^{(2s)}(\mu)\end{aligned}\quad (4.222)$$

com

$$\phi : \phi'(x) = g(x), \quad \phi(x=0) = 0 \quad (4.223a)$$

e

$$\begin{aligned}\phi(x) &= \int_0^x g(s) ds = \int_0^x s D(s) ds \implies \phi'(x) = g(x) = dD(x) \implies \\ &\implies \phi^{(2)}(x) = g'(x) = (xD(x))',\end{aligned}\quad (4.223b)$$

donde

$$\bar{E} = \int_0^{\mu} s D(s) ds + \zeta(2) (kT)^2 (\mu D(\mu))'. \quad (4.224)$$

E aproximando para  $T \ll 1$  (com  $\mu \simeq \mu_0$ ),

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \int_0^{\mu_0} s D(s) ds + \int_{\mu_0}^{\mu} s D(s) ds + \zeta(2) (kT)^2 (D(\mu_0) + \mu_0 D'(\mu_0)) \simeq \\ &\simeq \int_0^{\mu_0} s D(s) ds + \underline{(\mu - \mu_0)} \cdot \mu_0 D(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 (\mu_0 (D(\mu_0)))' = (4.212)! = \\ &= \int_0^{\mu_0} s D(s) ds - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \cdot \left( \frac{d}{d\epsilon} \log D(\epsilon) \right)_{\epsilon=\mu_0} \cdot \mu_0 D(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 (\mu_0 D(\mu_0))' = \\ &= \int_0^{\mu_0} s D(s) ds - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \cdot \left[ \frac{D'(\mu_0)}{D(\mu_0)} \mu_0 D(\mu_0) - D(\mu_0) - \mu_0 D'(\mu_0) \right] = \\ &= \int_0^{\mu_0} s D(s) ds + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \cdot D(\mu_0).\end{aligned}\quad (4.225)$$

Em consequência,

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{1}{3} \pi^2 k^2 T \cdot D(\mu_0). \quad (4.226)$$

□

*Exercício 25.* Particularize os resultados anteriores para o caso dos electrões livres (em que  $D(\epsilon)$  tem a forma (4.191)) e verifique que se obtêm os resultados dos exercícios 23 e 24.



Resolução.

$$\begin{aligned}
 \mu = \mu_0 - \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \cdot \left( \frac{d}{d\epsilon} \log D(\epsilon) \right)_{\epsilon=\mu_0} &= \downarrow = \mu_0 - \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \cdot \left( \frac{d}{d\epsilon} \log \left( \frac{3\bar{N}}{2\mu_0^{3/2}} \cdot \epsilon^{1/2} \right) \right)_{\epsilon=\mu_0} = \\
 &= \mu_0 - \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \cdot \left( \frac{d}{d\epsilon} \left( \log \frac{3\bar{N}}{2\mu_0^{3/2}} + \frac{1}{2} \log \epsilon \right) \right)_{\epsilon=\mu_0} = \mu_0 - \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \cdot \left( \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\epsilon} \right)_{\epsilon=\mu_0} = \\
 &= \mu_0 - \frac{\pi^2}{12}(kT)^2 \cdot \frac{1}{\mu_0} ,
 \end{aligned} \tag{4.227}$$

$$\begin{aligned}
 \bar{E} &= \int_0^{\mu_0} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 D(\mu_0) = \downarrow = \int_0^{\mu_0} \epsilon \cdot \frac{3\bar{N}}{2\mu_0^{3/2}} \epsilon^{1/2} \cdot d\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \frac{3\bar{N}}{2\mu_0^{3/2}} \cdot \mu_0^{1/2} = \\
 &= \frac{3\bar{N}}{2\mu_0^{3/2}} \left[ \frac{2}{5} s^{5/2} \right]_0^{\mu_0} + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \frac{3\bar{N}}{2\mu_0^{3/2}} \cdot \mu_0^{1/2} = \frac{3\bar{N}}{5} \mu_0 + \frac{\pi^2}{4}(kT)^2 \frac{\bar{N}}{\mu_0} .
 \end{aligned} \tag{4.228}$$

□

## 4.10 A estatística de Bose–Einstein

Esta estatística vem regida pelas fórmulas acima encontradas,

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_j - \mu}{kT}} - 1} , \tag{4.229}$$

$$\bar{N} = \sum_j \bar{n}_j = \sum_j \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_j - \mu}{kT}} - 1} , \tag{4.230}$$

$$\bar{E} = \sum_j \epsilon_j \bar{n}_j = \sum_j \frac{\epsilon_j}{e^{\frac{\epsilon_j - \mu}{kT}} - 1} , \tag{4.231}$$

$$\Psi \equiv \Omega + \mu \bar{N} = \mu \bar{N} \pm kT \sum_s \log \left( 1 - e^{\frac{1}{kT}(\mu - \epsilon_s)} \right) . \tag{4.232}$$

Também aqui, para o caso dos valores contínuos da energia das partículas se tem, designando sempre por  $D(\epsilon)d\epsilon$  o número de níveis existindo num certo intervalo infinitesimal de energia ( $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$ ),

$$\text{N}^\circ \text{ médio de partículas com energia em } (\epsilon, \epsilon + d\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} - 1} \cdot D(\epsilon)d\epsilon \equiv B(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon \tag{4.233}$$

$$\text{Valor médio do número total de partículas} = \int \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} - 1} \cdot D(\epsilon)d\epsilon \equiv \int B(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon \tag{4.234}$$

$$\text{Valor médio da energia total} = \int \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} - 1} \cdot D(\epsilon)d\epsilon \equiv \int \epsilon B(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon \tag{4.235}$$

$$\text{Energia livre do sistema} = \mu \bar{N} - kT \int \log \left( 1 - e^{\frac{1}{kT}(\mu - \epsilon)} \right) \cdot D(\epsilon)d\epsilon \tag{4.236}$$

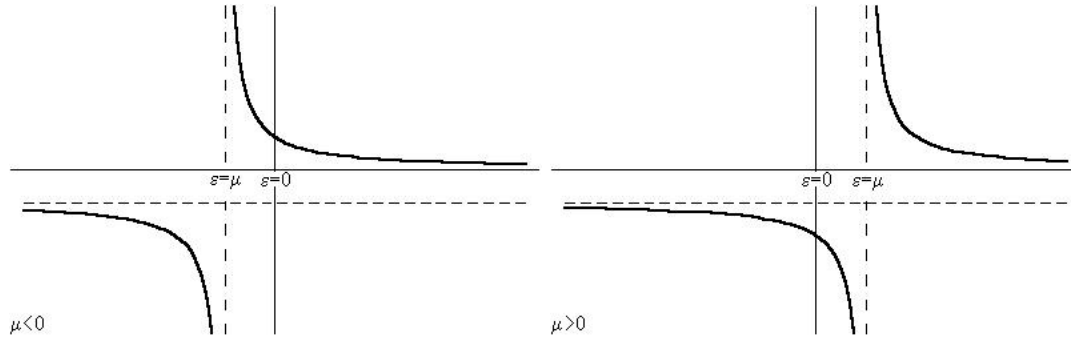


Figura 4.7: São possíveis apenas situações em que  $\mu \leq 0$ . O gráfico do lado direito ( $\mu > 0$ ) representa uma situação fisicamente impossível, pois então para alguns valores de energia  $\epsilon$  teríamos números de ocupação negativos!

onde definimos a função de distribuição de Bose

$$B(\epsilon) \equiv \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} - 1}, \quad (4.237)$$

cujas propriedades vamos resumir.

- $B(\epsilon)$  é contínuo com exceção de  $\epsilon = \mu$ .
- $B(\epsilon = +\infty) = 0$ ,  $B(\epsilon = -\infty) = -1$  e  $B(\epsilon = \mu) = \infty$ .
- $\epsilon > \mu \implies B(\epsilon) > 0$  e  $\epsilon < \mu \implies B(\epsilon) < 0$ , com  $B$  diminuindo sempre com  $\epsilon$  crescendo.

Quanto à derivada, é

$$B'(\epsilon) \equiv -\frac{1}{kT} \frac{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}}}{\left(e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} - 1\right)^2} < 0. \quad (4.238)$$

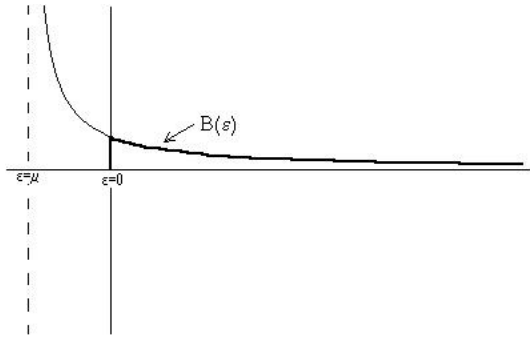
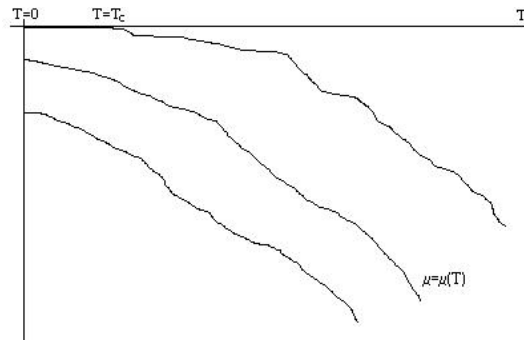
Acresce que

$$\begin{aligned} |h| \ll 1 \implies B(\epsilon + h) &\equiv \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} e^{\frac{h}{kT}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} \left(\frac{h}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{h}{kT}\right)^2 + \dots\right)} \simeq \\ &\simeq \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}}} \cdot \frac{h}{kT} \implies \begin{cases} B < 0 & \text{se } h < 0 \\ B > 0 & \text{se } h > 0 \end{cases}. \end{aligned} \quad (4.239)$$

Atendendo ao significado físico de  $B(\epsilon)$  (densidade de ocupação do nível com energia  $\epsilon$ ) esta função tem de ser sempre positiva e finita, o que implica  $\mu \leq 0$ . Para  $\mu > 0$  — ver figura 4.7 — teríamos  $B$  infinito e negativo para certos valores positivos da energia.

Como aplicação do que precede, vamos estudar o gás perfeito de Bose, isto é, um conjunto de  $N \gg 1$  bósons livres em fraca interação. Temos portanto a densidade de estados acima referida,

$$D(\epsilon) = 4\pi \frac{V}{h^3} (2m^3\epsilon)^{1/2}, \quad (4.240)$$


 Figura 4.8: Gráfico de  $B(\epsilon)$ , a distribuição de Bose-Einstein.

 Figura 4.9: Gráfico de  $\mu(T)$ .

expressão esta que, tal como acima referimos, terá de ser multiplicada pelo número de valores possíveis para o spin. Se os bósons em questão tiverem spin zero (caso dos fótons), a expressão fica invariante; no caso de term spin 1, haverá que multiplicá-la por 3 ( $s = -1, 0, +1$ ). Para simplificar *consideramos o caso do spin zero*.

Dado então um certo valor fixado de  $\bar{N}$ ,

$$0 = \frac{d\bar{N}}{dT} = \frac{\partial \bar{N}}{\partial T} + \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \mu T \implies \frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{\partial \bar{N}}{\partial T} \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)^{-1}, \quad (4.241a)$$

vem  $\mu$  como função de  $T$  através de (4.234), e podemos ver que é função monótona decrescente.

*Demonstração.*

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu}{\partial T} &= \frac{\partial \bar{N}}{\partial T} \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)^{-1} = (4.234) = \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left( \int \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} - 1} \cdot D(\epsilon) d\epsilon \right) \left[ \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \int \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} - 1} \cdot D(\epsilon) d\epsilon \right) \right]^{-1} = \\ &= \left( \int \frac{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}}}{\left( e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} - 1 \right)^2} \left( -\frac{\epsilon - \mu}{kT^2} \right) \cdot D(\epsilon) d\epsilon \right) \cdot \left( \int \frac{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}}}{\left( e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} - 1 \right)^2} \left( -\frac{1}{kT} \right) \cdot D(\epsilon) d\epsilon \right)^{-1} = \\ &= \frac{-kT}{-kT^2} \left( \int \frac{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}}}{\left( e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} - 1 \right)^2} (\epsilon - \mu) \cdot D(\epsilon) d\epsilon \right) \cdot \left( \int \frac{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}}}{\left( e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} - 1 \right)^2} \cdot D(\epsilon) d\epsilon \right)^{-1} \leq 0 \end{aligned} \quad (4.241b)$$

e como é  $\epsilon \geq 0$ ,  $\mu \leq 0$ , os integrais vêm todos positivos.  $\square$

A forma de  $\mu(T)$  é portanto a indicada na figura 4.9. Quando  $T$  diminui,  $\mu$  aumenta (sempre com valores negativos) até um certo valor que é, no máximo, igual a zero.

Passamos a estudar a forma analítica da função  $\mu(T)$ .

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \int B(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon = (\text{equações (4.234), (4.237) e (4.240)}) = \\ &= \int \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} - 1} \cdot 4\pi \frac{V}{h^3} \sqrt{2m^3} \epsilon d\epsilon = 4\pi \frac{V}{h^3} \sqrt{2m^3} \int_{\epsilon=0}^{+\infty} \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} - 1} d\epsilon = \left[ \epsilon \rightsquigarrow x : \frac{\epsilon}{kT} \equiv x \right] = \\ &= 4\pi \frac{V}{h^3} \sqrt{2m^3} \cdot (kT)^{3/2} \int_{x=0}^{+\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^{x-\frac{\mu}{kT}} - 1} dx \equiv 4\pi \frac{V}{h^3} \sqrt{2m^3} \cdot (kT)^{3/2} \cdot \int_{x=0}^{+\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^{x+\alpha} - 1} dx, \end{aligned} \quad (4.242)$$

onde definimos

$$\alpha \equiv -\frac{\mu}{kT}. \quad (4.243)$$

Calculemos então o integral

$$\begin{aligned} I &\equiv \int_{x=0}^{+\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^{x+\alpha} - 1} dx = \int_{x=0}^{+\infty} \frac{x^{1/2} \cdot e^{-(x+\alpha)}}{1 - e^{-(x+\alpha)}} dx = \left[ |u| < 1 \implies \sum_{n=0}^{\infty} u^n = \frac{1}{1-u} \right] = \\ &= \int_{x=0}^{+\infty} x^{1/2} e^{-(x+\alpha)} \sum_{n=0}^{\infty} \left( e^{-(x+\alpha)} \right)^n dx = \sum_{n=0}^{\infty} \int_{x=0}^{+\infty} x^{1/2} e^{-(x+\alpha)(1+n)} dx = [n \rightsquigarrow n-1] = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \int_{x=0}^{+\infty} x^{1/2} e^{-(x+\alpha)n} dx = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha n} \int_{x=0}^{+\infty} x^{1/2} e^{-xn} dx = [x \rightsquigarrow s : nx \equiv s] = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha n} \cdot \frac{1}{n^{3/2}} \int_{x=0}^{+\infty} s^{1/2} e^{-s} ds \equiv \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha n} \cdot \frac{1}{n^{3/2}} \Gamma\left(\frac{1}{2} + 1\right). \end{aligned} \quad (4.244)$$

Na última igualdade fizemos intervir a noção de integral euleriano, definido como sendo

$$\begin{aligned} \Gamma(n+1) &\equiv \int_0^{+\infty} x^n e^{-x} dx = (\text{integração por partes}) = [-e^{-x} x^n]_0^{+\infty} + \sum_0^{+\infty} e^{-x} \cdot n x^{n-1} dx = \\ &= n \int_0^{+\infty} x^{n-1} e^{-x} dx \equiv n \Gamma(n). \end{aligned} \quad (4.245)$$

Com  $n = \frac{1}{2}$ , tem-se

$$\begin{aligned} \Gamma\left(\frac{1}{2} + 1\right) &\equiv \int_0^{+\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} x^{-1/2} e^{-x} dx = \left[ x \succ y : \begin{array}{l} \sqrt{x} \equiv y, x = y^2, \\ dx = 2y dy \end{array} \right] = \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} y^{-1} e^{-y^2} 2y dy = \int_0^{+\infty} e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \end{aligned} \quad (4.246)$$

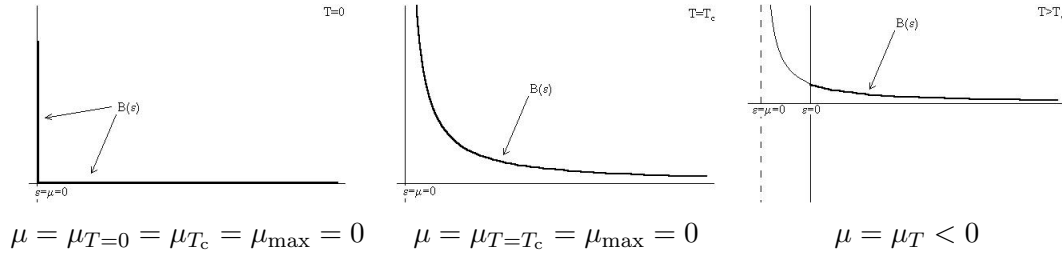


Figura 4.10: Representação da distribuição de Bose–Einstein,  $B(\epsilon)$ , para diferentes valores da temperatura  $T$ .

Introduzindo na expressão de  $I$ , vem

$$I = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha n} \cdot \frac{1}{n^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (4.247)$$

donde, para  $\bar{N}$ ,

$$\bar{N} = 4\pi \frac{V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \cdot (kT)^{3/2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha n} n^{1/2}, \quad (4.248)$$

com  $\alpha \equiv -\frac{\mu}{kT}$ . Esta expressão confirma que  $\mu \leq 0$ , já que para  $\mu > 0$  vem  $\alpha < 0$  e a série diverge. O máximo valor que  $\mu < 0$  pode tomar (zero) corresponde a uma temperatura  $T = T_c$  tal que

$$\bar{N} = 4\pi \frac{V}{h^3} \sqrt{2m^3} \cdot (k\underline{T_c})^{3/2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{3/2}} \equiv 4\pi \frac{V}{h^3} \sqrt{2m^3} \cdot (k\underline{T_c})^{3/2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \zeta\left(\frac{3}{2}\right), \quad (4.249)$$

donde

$$\begin{aligned} T_c^{3/2} &= \frac{\bar{N}}{2\pi \frac{V}{h^3} \sqrt{2m^3} \sqrt{k} \sqrt{\pi} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \implies \\ \implies T_c &= \frac{h^2 \bar{N}^{2/3}}{k(2\pi V)^{2/3} (2\pi m^3)^{1/3} \zeta^{2/3}\left(\frac{3}{2}\right)} = \frac{h^2}{2k\pi m \zeta^{2/3}\left(\frac{3}{2}\right)} \left(\frac{\bar{N}}{V}\right)^{2/3} \ll 1. \end{aligned} \quad (4.250)$$

Podemos então tomar a forma da função de Bose, consoante os diferentes valores de  $\mu$ .

Como se vê, para  $T = 0$  os bósons tendem a acumular-se todos no estado de menor energia (contrariamente ao que acontecia com a distribuição de Fermi).

Tornando à expressão

$$\frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} - 1} \cdot D(\epsilon)d\epsilon = B(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon \quad (4.251)$$

que nos dá o número médio de bósons com energia em  $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$  e tendo em conta a forma (4.240) da densidade de estados,

$$D(\epsilon) = 4\pi \frac{V}{h^3} \sqrt{2m^3} \epsilon \quad (4.252)$$

(que é nula para  $\epsilon = 0$ ) vemos que no zero absoluto (cf. acima a forma de  $B(\epsilon)_{T=0}$ ) o número de bósons com energia nula é também nulo!

A utilização da distribuição contínua não traduz a tendência dos bósons a acumularem-se no nível de mais baixa energia. Pode evitar-se uma tal contradição conservando a distribuição discreta (em vez de contínua) a qual não carece de ser multiplicada por nenhuma função de densidade para dar o número de partículas nos níveis correspondentes. Separando então o nível de energia zero dos restantes níveis (que formam um contínuo) escrevemos

$$N = (!) = N_{\epsilon=0} + N_{\epsilon>0} = \frac{1}{e^{\frac{0-\mu}{kT}} - 1} + \int_0^{\infty} B(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon, \quad (4.253)$$

conservando para  $D(\epsilon)$  a expressão (4.252). Segue-se que nos cálculos anteriores deve ter-se em conta que, onde escrevemos  $\int B(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon$ , este valor não representa o número total de bósons mas tão somente o número de bósons com energia superior a zero. Como se viu, esta distinção não é relevante para  $T \gg T_c$ , mas é fundamental para  $T$  da ordem de  $T_c$  ou inferior, já que para tais valores da temperatura os bósons se acumulam no nível mais baixo da energia — “condensação de Bose”. Em particular, devemos escrever (4.248) sob a forma

$$N' = 4\pi \frac{V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \cdot (kT)^{3/2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha n}}{n^{3/2}}, \quad (4.254)$$

(com  $\alpha \equiv -\frac{\mu}{kT}$ ), sendo aqui óbvio (já que para  $0 < T < T_c$  é  $\mu \equiv 0$ ) que para  $T < T_c$  diminui  $N'$ , ou seja, diminui o número de partículas com energia maior que zero, implicando o correspondente aumento de  $N_0$ .

*Nota.* Para mais detalhes, ver Landau [7, p. 198], Huang [2, p. 262], etc.

## Apêndice A

# Breve resumo da teoria das pequenas vibrações de um sistema natural na vizinhança de uma sua configuração de equilíbrio estável

Designamos por *sistema natural* todo aquele cujas equações de Lagrange são da forma

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_i} = - \frac{\partial V}{\partial q_i}, \quad V = V(q), \quad T = T(q, \dot{q}), \quad (\text{A.1})$$

com as energias cinética e potencial dadas por

$$T = \frac{1}{2} \sum_{r,s} a_{rs}(q) \dot{q}_r \dot{q}_s, \quad (\text{A.2a})$$

$$V = V(q). \quad (\text{A.2b})$$

Podemos sempre supôr  $a_{rs} = a_{sr}$ . As equações (A.1) tomam portanto a forma

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} \left( \frac{1}{2} \sum_{r,s} a_{rs}(q) \dot{q}_r \dot{q}_s \right) \right) - \frac{\partial}{\partial q_i} \left( \frac{1}{2} \sum_{r,s} a_{rs}(q) \dot{q}_r \dot{q}_s \right) &= - \frac{\partial V}{\partial q_i} \\ \frac{d}{dt} \left( \sum_s a_{is}(q) \dot{q}_s \right) - \frac{1}{2} \sum_{r,s} \frac{\partial a_{rs}(q)}{\partial q_i} \dot{q}_r \dot{q}_s &= - \frac{\partial V}{\partial q_i} \end{aligned}$$

ou seja,

$$\sum_s a_{is}(q) \ddot{q}_s + \sum_{s,n} \frac{\partial a_{is}(q)}{\partial q_n} \dot{q}_n \dot{q}_s - \frac{1}{2} \sum_{r,s} \frac{\partial a_{rs}(q)}{\partial q_i} \dot{q}_r \dot{q}_s = - \frac{\partial V}{\partial q_i} \quad (\text{A.3})$$

Designamos por configuração de equilíbrio toda aquela em que o sistema pode permanecer indefinidamente, ou seja, qualquer conjunto de valores constantes  $q_k^0$  para os  $q_k$  tais que

$$q_k(t) \equiv q_k^0, \quad \forall t \quad (\text{A.4})$$

é solução das equações (A.1) (de Lagrange) do sistema. Tendo em conta (A.3), segue-se que a configuração de equilíbrio é a que obedece a

$$\left. \frac{\partial V}{\partial q_i} \right|_{q=q^0} = 0 \quad \forall i, \quad (\text{A.5})$$

ou seja são os pontos de estacionaridade (máximos ou mínimos) da função potencial  $V$ . Podemos sem perda de generalidade supôr que essa configuração de equilíbrio é a origem das coordenadas e ainda que o valor do potencial na origem é zero:

$$q^0 \equiv 0 \quad V(q^0 = 0) = 0. \quad (\text{A.6})$$

Os pontos de estacionaridade que nos interessam são os *mínimos* de  $V$  pois, como se pode ver facilmente (exercício 26), são estes que correspondem a uma configuração *estável* de equilíbrio, isto é, são tais que qualquer movimento do sistema iniciado na sua vizinhança e com pequena velocidade inicial permanece ulteriormente sempre nessa vizinhança e com pequenos valores da velocidade.

*Exercício 26.* Com efeito, se a origem é um mínimo de  $V$  e nela  $V$  toma o valor zero, temos

$$V(0) = 0, \quad V(\text{viz } 0) \geq 0. \quad (\text{A.7})$$

Como sabemos, as equações da forma (A.1),(A.2) garantem a existência do integral de energia  $T + V = E$ . Ora para qualquer movimento que parte da vizinhança da origem *com pequena velocidade* tem-se  $q \cong 0$ ,  $\dot{q}^2 \cong 0$ , donde se segue por (A.2) que  $E$  tem um valor (constante) muito pequeno. Como na vizinhança da origem é  $V \geq 0$ , e  $T$  é sempre positivo, vem que ao longo do tempo tanto  $T(q = q(t), \dot{q} = \dot{q}(t))$  como  $V(q = q(t))$  terão sempre valores muito pequenos (inferiores a  $E$ ). Segue-se, pela expressão (A.2) de  $T$ , que o mesmo acontece com a velocidade  $\dot{q}$ . Quanto a  $q$ , atendendo a que os valores de  $V$  são limitados e que as hipersuperfícies  $V(q) = \text{cte}$  estão contidas umas nas outras e contêm todas no seu interior a origem  $q = 0$  (mais exactamente, se  $\text{cte}_1 < \text{cte}_2$ , então  $V = \text{cte}_1$  está contida no interior de  $V = \text{cte}_2$  — a três dimensões, este resultado é evidente e decorre da teoria geométrica das formas quadráticas), segue-se que  $q(t)$  é também sempre muito pequeno, *q.e.d.*

Uma vez assim assegurado que os valores de  $q, \dot{q}$  permanecem sempre muito pequenos qualquer que seja o instante de tempo, podemos simplificar a forma (A.3) das equações de Lagrange desprezando termos de ordem superior a 2 em  $q$  e  $\dot{q}$ :

$$\sum_s a_{is}(q) \ddot{q}_s + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0. \quad (\text{A.8})$$

Tendo em conta as propriedades de  $V$  na vizinhança da origem, vem o seguinte desenvolvimento de Taylor

$$\begin{aligned} V(\text{viz } 0) &= V(0) + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_{q=0} q_i + \sum_{i,k} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i^2} q_k \right)_{q=0} q_i q_k + \dots = \\ &= \sum_{i,k} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i^2} q_k \right)_{q=0} q_i q_k + \dots \quad (\text{A.9}) \end{aligned}$$



ou seja<sup>1</sup>,

$$V(q \in viz 0) \cong \sum_{i,k} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} q_k \right)_{q=0} q_i q_k \equiv \frac{1}{2} \sum_{i,k} b_{ik} q_i q_k . \quad (\text{A.10})$$

Quanto à expressão (A.2) de  $T$ , atendendo a que na vizinhança da origem os valores de  $q$  variam muito pouco, podemos tomar para  $a_{rs}(q)$  os valores — constantes — desses  $a_{rs}$  na origem, donde vem

$$T(q, \dot{q} \in viz 0) = \frac{1}{2} \sum_{r,s} a_{rs}(q) \dot{q}_r \dot{q}_s \cong \frac{1}{2} \sum_{r,s} a_{rs}(q=0) \dot{q}_r \dot{q}_s \equiv \frac{1}{2} \sum_{r,s} a_{rs} \dot{q}_r \dot{q}_s . \quad (\text{A.11})$$

As duas formas quadráticas  $T$  e  $V$  assim obtidas são definidas positivas ( $V$ , porque  $V(0) = 0$ ,  $V(viz 0) > 0$ , e  $T$  por razões físicas óbvias).

**Em resumo:** A teoria das pequenas vibrações de um sistema natural na vizinhança de uma configuração de equilíbrio estável é a que decorre das equações de Lagrange com  $T$  e  $V$  sob a forma (A.10) e (A.11), ou seja, definidas positivas e com coeficientes simétricos:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_i} = - \frac{\partial V}{\partial q_i} \implies \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} \sum_s a_{is} \dot{q}_s \right) = - \frac{1}{2} \sum_s b_{is} q_s ,$$

donde as equações (A.8)

$$\sum_s a_{is} \ddot{q}_s + \sum_s b_{is} q_s = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N . \quad (\text{A.12})$$

A integração destas equações baseia-se essencialmente no resultado da teoria das matrizes apresentado na secção A.1. Este teorema permite a imediata integração das equações (A.12) das pequenas oscilações de um sistema natural na vizinhança de uma configuração de equilíbrio estável,

$$\mathbf{A} \ddot{\mathbf{q}} + \mathbf{B} \mathbf{q} = 0 , \quad (\text{A.13})$$

onde definimos as matrizes reais

$$\mathbf{A} \equiv [a_{ij}] = \mathbf{A}^\top \quad \mathbf{B} \equiv [b_{ik}] = \mathbf{B}^\top \quad \mathbf{q} \equiv \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ \vdots \end{bmatrix} . \quad (\text{A.14})$$

As matrizes constantes  $\mathbf{A}$  e  $\mathbf{B}$  são definidas positivas e associadas às expressões da energia cinética e potencial:

$$T(\dot{q}) = \frac{1}{2} \sum_{r,s} a_{rs} \dot{q}_r \dot{q}_s = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^\top \mathbf{A} \dot{\mathbf{q}} \quad V(q) = \frac{1}{2} \sum_{i,k} b_{ik} q_i q_k = \frac{1}{2} \mathbf{q}^\top \mathbf{B} \mathbf{q} . \quad (\text{A.15})$$

Estamos portanto nas condições do enunciado do teorema pelo que podemos garantir a existência de uma matriz  $\mathbf{S}$  real, constante e regular tal que a transformação de variáveis

$$q \mapsto \xi : q = \mathbf{S} \xi \quad (\dot{q} = \mathbf{S} \dot{\xi}, \quad \ddot{q} = \mathbf{S} \ddot{\xi}) \quad (\text{A.16})$$

<sup>1</sup>NB:  $b_{ik} = b_{ki}$ .

leva (A.13) à forma

$$\begin{aligned} \mathbf{A}\mathbf{S}\ddot{\xi} + \mathbf{B}\mathbf{S}\xi = 0 &\implies \mathbf{S}^\top \mathbf{A}\mathbf{S}\ddot{\xi} + \mathbf{S}^\top \mathbf{B}\mathbf{S}\xi = 0 \implies \\ &\implies \mathbf{\Lambda}\ddot{\xi} + \mathbf{\Lambda}\mathbf{K}^2\xi = 0 \Leftrightarrow \lambda_n\ddot{\xi}_n + \lambda_n k_n^2 \xi_n = 0, \quad (\lambda_n > 0; \quad n = 1, 2, \dots, N) \end{aligned}$$

ou seja

$$\ddot{\xi}_n + k_n^2 \xi_n = 0 \quad (n = 1, 2, \dots, N), \quad (\text{A.17})$$

com os valores  $k_n$  de  $k$  dados pela equação  $\det(k^2\mathbf{A} - \mathbf{B}) = 0$  (ver secção A.1). Nestas variáveis  $\xi \equiv (\xi_k)$ , ditas variáveis normais, as equações do movimento surgem assim separadas, mais precisamente, a evolução de cada coordenada vem dada por uma equação onde não intervêm as outras coordenadas e que é simplesmente a equação de um oscilador harmónico. De notar também que nas equações (A.17) não intervêm os  $\lambda_n$ , mas apenas os  $k_n^2$ . A integração é imediata e conduz a oscilações de pulsação  $k_n$  (frequência  $\frac{2\pi}{k_n}$ )

$$\xi_n(t) = \text{CL}\{\text{sen } k_n t, \text{cos } k_n t\}, \quad (\text{A.18})$$

onde as duas constantes da CL dependem das condições iniciais do movimento. Assim, se fôr

$$\xi_k(t=0) \equiv \alpha_k \quad \dot{\xi}_k(t=0) \equiv \beta_k, \quad (\text{A.19})$$

um cálculo trivial dará

$$\xi_n(t) = \alpha_n \text{cos } k_n t + \frac{\beta_n}{k_n} \text{sen } k_n t. \quad (\text{A.20})$$

Quando o sistema se encontra numa situação tal que

$$\xi_k(t) \neq 0, \quad \xi_j(t) \equiv 0 \quad \forall t, \forall j \neq k \quad (\text{A.21})$$

diz-se que se encontra num modo normal de vibração (o modo  $n^\circ k$ ). Também se diz que o modo  $n^\circ k$  está excitado e que os outros modos estão quiescentes.

No caso de o sistema se encontrar sobre um dado modo normal (por exemplo, o modo  $n^\circ k$ ) qualquer dos quocientes

$$q_1 : q_2 : q_3 : \dots : q_{k-1} : q_{k+1} : \dots : q_N \quad (\text{A.22})$$

é constante. Com efeito, estando o modo  $k$  excitado e os outros quiescentes, vem por definição

$$\xi_1 = \xi_2 = \dots = \xi_{k-1} = \xi_{k+1} = \dots = \xi_N = 0, \quad \xi_k \neq 0. \quad (\text{A.23})$$

As fórmulas (A.16) dão então

$$\begin{aligned} q_n(t) = \sum_{m=1}^N s_{nm} \xi_m(t) = s_{nk} \xi_k(t) &\implies \frac{q_n(t)}{\xi_k(t)} = s_{nk} \implies \frac{q_{n1}}{q_{n2}} = \text{cte} = \frac{s_{n1k}}{s_{n2k}} \\ & \quad (k \text{ fixo}, \quad n = 1, 2, \dots, N) \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Segue-se que o conhecimento do modo normal  $n^\circ k$  (isto é, de todas as coordenadas  $q$  com o sistema a vibrar nesse modo) permite determinar (a menos de um constante multiplicativa) os elementos  $s_{kn}$  da coluna  $k$  da matriz  $\mathbf{S}$ .

Atendendo à fórmula (A.16) que exprime a relação entre as coordenadas normais  $\xi$  e as coordenadas normais  $q$ , vemos que qualquer movimento do sistema é uma sobreposição de  $N$  vibrações sinusoidais dos diferentes modos. Acresce que nas coordenadas normais, as energias cinética e potencial tomam a forma de somas de quadrados com coeficientes positivos:

$$T(\dot{q}) = \frac{1}{2} (\mathbf{S}\dot{\xi})^\top \mathbf{A} (\mathbf{S}\dot{\xi}) = \frac{1}{2} \dot{\xi}^\top (\mathbf{S}^\top \mathbf{A} \mathbf{S}) \dot{\xi} = \frac{1}{2} \dot{\xi}^\top \mathbf{\Lambda} \dot{\xi} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \lambda_k \dot{\xi}_k^2 = T \quad (\text{A.25})$$

$$V(q) = \frac{1}{2} (\mathbf{S}\xi)^\top \mathbf{B} (\mathbf{S}\xi) = \frac{1}{2} \xi^\top (\mathbf{S}^\top \mathbf{B} \mathbf{S}) \xi = \frac{1}{2} \xi^\top \mathbf{\Lambda} \mathbf{K}^2 \xi = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \lambda_n k_n^2 \xi_n^2 = V \quad (\text{A.26})$$

com as matrizes diagonais

$$(\mathbf{\Lambda})_{nn} \equiv \lambda_n > 0 \quad (\mathbf{K}^2)_{nn} \equiv k_n^2. \quad (\text{A.27})$$

Refira-se o que ocorre na teoria sempre que fôr nulo um dos  $k_n$ , os quais são dados pela equação  $\det(k^2 \mathbf{A} - \mathbf{B}) = 0$ . Supondo, por exemplo,  $k_1 = 0$ , isso implica que na expressão (A.26) de  $V$  não se encontra a coordenada  $\xi_1$ . O potencial já não é definido positivo, mas apenas semi-definido positivo<sup>2</sup>. Quanto à correspondente equação (A.17) do movimento, virá

$$\ddot{\xi}_1 = 0 \implies \xi_1(t) = \text{cte}_1 t + \text{cte}_2, \quad (\text{A.28})$$

dando origem a um termo secular, crescendo indefinidamente com o tempo.

Naturalmente que a teoria anterior se pode também apresentar com o formalismo hamiltoniano, que passamos a resumir. As equações de Lagrange (A.13) decorrem do lagrangeano

$$L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) = T - V = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^\top \mathbf{A} \dot{\mathbf{q}} - \frac{1}{2} \mathbf{q}^\top \mathbf{B} \mathbf{q}. \quad (\text{A.29})$$

Tendo em conta a expressão da energia cinética  $T$ , obtêm-se os momentos  $p$  conjugados com as coordenadas  $q$ :

$$p_s \equiv \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_s} = - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} = \sum_{r=1}^N a_{sr} \dot{q}_r \implies \mathbf{p} = \mathbf{A} \dot{\mathbf{q}} \implies \dot{\mathbf{q}} = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{p}, \quad (\text{A.30})$$

onde  $\mathbf{p}$  designa o vector coluna

$$\mathbf{p} \equiv \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ \vdots \end{bmatrix}. \quad (\text{A.31})$$

Donde a forma do hamiltoniano (independente do tempo e portanto integral primário)

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \equiv \mathbf{p}^\top \dot{\mathbf{q}} - L = T + V = \frac{1}{2} \mathbf{p}^\top \mathbf{A} \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{q}^\top \mathbf{B} \mathbf{q} = \text{cte} \equiv h. \quad (\text{A.32})$$

<sup>2</sup>Atendendo a (A.16) esta propriedade é válida em ambos os conjuntos de variáveis.

Naturalmente que as equações de Hamilton daqui decorrentes conduzem às equações (A.13) de Lagrange:

$$\begin{cases} \dot{q}_s = \frac{\partial H}{\partial p_s} = \sum_r (\mathbf{A}^{-1})_{sr} p_r \\ \dot{p}_s = -\frac{\partial H}{\partial q_s} = -\sum_r (\mathbf{B})_{sr} q_r \end{cases} \implies \ddot{\mathbf{q}} = -\mathbf{A}^{-1} \mathbf{B} \mathbf{q} \implies \mathbf{A} \ddot{\mathbf{q}} + \mathbf{B} \mathbf{q} = 0. \quad (\text{A.33})$$

Acima introduzimos novas coordenadas de Lagrange  $\xi$  a partir das coordenadas originais  $\mathbf{q}$ . Designando então por  $\eta$  e  $\mathbf{p}$  respectivamente os momentos generalizados associados a  $\xi$  e a  $\mathbf{q}$ , temos de determinar a transformação canónica que permite passar os  $\mathbf{q}, \mathbf{p}$  para  $\xi, \eta$  sabendo que entre  $\xi$  e  $\mathbf{q}$  a relação é dada por (A.16). Ora o momento  $\eta$  conjugado com  $\xi$  é dado por

$$\eta_k \equiv \frac{\partial L(\xi, \dot{\xi})}{\partial \dot{\xi}_k} = \lambda_k \dot{\xi}_k \implies \eta = \mathbf{\Lambda} \dot{\xi}. \quad (\text{A.34})$$

Donde, por (A.16) e (A.30)

$$\eta = \mathbf{\Lambda} \dot{\xi} = \mathbf{\Lambda} \mathbf{S}^{-1} \dot{\mathbf{q}} = \mathbf{\Lambda} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{A}^{-1} \mathbf{q} = \mathbf{\Lambda} (\mathbf{A} \mathbf{S})^{-1} \mathbf{p} \implies \mathbf{p} = \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{S} \eta.$$

Ou seja, temos a transformação

$$\mathbf{q}, \mathbf{p} \mapsto \xi, \eta : \begin{cases} \mathbf{q} = \mathbf{S} \xi \\ \mathbf{p} = \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{S} \eta \end{cases}, \quad (\text{A.35})$$

a qual é efectivamente canónica pois que (teorema do chinês)

$$\mathbf{m} \equiv \frac{\partial(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial \xi, \eta} = \begin{bmatrix} \frac{\partial(\mathbf{q})}{\partial(\xi)} & \frac{\partial(\mathbf{q})}{\partial(\eta)} \\ \frac{\partial(\mathbf{p})}{\partial(\xi)} & \frac{\partial(\mathbf{p})}{\partial(\eta)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{S} \end{bmatrix},$$

donde vem

$$\begin{aligned} \mathbf{m}^\top \mathbf{Z} \mathbf{m} &= \begin{bmatrix} \mathbf{S}^\top & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{S}^\top \mathbf{A}^\top \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{S} \end{bmatrix} = \\ &= \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{S}^\top \mathbf{A} \mathbf{S} \\ -\mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{S} & \mathbf{0} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} = \mathbf{Z}. \end{aligned}$$

Pode aliás ver-se que esta transformação admite função geradora da forma

$$F_2 \equiv F_2(\mathbf{q}, \eta) = \mathbf{q}^\top \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{S} \eta. \quad (\text{A.36})$$

As fórmulas (A.35) dão, com efeito

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial q_k} &= \frac{\partial}{\partial q_k} (\mathbf{q}^\top \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{S} \eta) = (\mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{S} \eta)_k = p_k \\ \frac{\partial F}{\partial \eta_k} &= \frac{\partial}{\partial \eta_k} (\mathbf{q}^\top \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{S} \eta) = \frac{\partial}{\partial \eta_k} (\eta^\top \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{S}^\top \mathbf{A}^\top \mathbf{q}) = (\mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{S}^\top \mathbf{A}^\top \mathbf{q})_k = \\ &= (\mathbf{\Lambda}^{-1} (\mathbf{S}^\top \mathbf{A}^\top \mathbf{S}) \mathbf{S}^{-1} \mathbf{q})_k = (\mathbf{S}^{-1} \mathbf{q})_k = \xi_k. \end{aligned}$$

Tendo em conta (A.32),(A.35) a expressão do hamiltoniano nas novas coordenadas  $\xi, \eta$  vem

$$\begin{aligned} H(\xi, \eta) &= \frac{1}{2}(\eta^\top \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{S}^\top \mathbf{A}^\top) \mathbf{A}^{-1} (\mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{S} \eta) + \frac{1}{2}(\xi^\top \mathbf{S}^\top) \mathbf{B} (\mathbf{S} \xi) = \\ &= \frac{1}{2} \eta^\top \mathbf{\Lambda}^{-2} \mathbf{S}^\top \mathbf{A} \mathbf{S} \eta + \frac{1}{2} \xi^\top \mathbf{S}^\top \mathbf{B} \mathbf{S} \eta = \text{cte} \equiv h \end{aligned}$$

ou seja

$$\begin{aligned} H(\xi, \eta) &= \frac{1}{2} \eta^\top \mathbf{\Lambda}^{-1} \eta + \frac{1}{2} \xi^\top \mathbf{\Lambda} \mathbf{K}^2 \xi = \\ &= \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\lambda_n} \eta_n^2 + \lambda_n k_n^2 \xi_n^2 \right) \equiv \sum_{n=1}^N H(\xi_n, \eta_n) = \text{cte} \equiv h, \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

donde as equações de Hamilton

$$\begin{cases} \dot{\xi}_n = \frac{\partial H}{\partial \eta_n} = \frac{1}{\lambda_n} \eta_n \\ \dot{\eta}_n = -\frac{\partial H}{\partial \xi_n} = -\lambda_n k_n^2 \xi_n \end{cases} \implies \begin{cases} \ddot{\xi}_n + k_n^2 \xi_n = 0 \\ \dot{\eta}_n = \lambda_n \dot{\xi}_n \end{cases}. \quad (\text{A.38})$$

A eliminação de  $dt$  entre as primeiras equações anteriores conduz aos integrais primários

$$\frac{\partial \xi_n}{\partial \eta_n} = -\frac{\eta_n}{\lambda_n^2 k_n^2 \xi_n} \implies \lambda_n^2 k_n^2 \xi_n d\xi_n + \eta_n d\eta_n = 0 \implies \eta_n^2 + \lambda_n^2 k_n^2 \xi_n^2 = \text{cte}_n. \quad (\text{A.39})$$

Nas novas coordenadas canónicas  $\xi, \eta$  o sistema é obviamente separável, e a equação de Hamilton-Jacobi toma a forma<sup>3</sup>

$$H\left(\xi, \eta \rightsquigarrow \frac{\partial K(\xi)}{\partial \xi}\right) = \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\lambda_n} \left( \frac{\partial K}{\partial \xi_n} \right)^2 + \lambda_n k_n^2 \xi_n^2 \right) = h, \quad (\text{A.40})$$

donde, fazendo

$$K(\xi) \equiv K(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \equiv \sum_{n=1}^N K_n(\xi_n) \quad (\text{A.41})$$

se obtém

$$\sum_{n=1}^N \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\lambda_n} \left( \frac{dK_n(\xi_n)}{d\xi_n} \right)^2 + \lambda_n k_n^2 \xi_n^2 \right) \equiv \sum_{n=1}^N f_n(\xi_n) = h. \quad (\text{A.42})$$

Como os  $\xi_n$  são independentes entre si, o mesmo acontece com os  $f_n$ , pelo que cada um deles terá de ser igual a uma constante:

$$\frac{1}{2\lambda_n} \left( \frac{dK_n(\xi_n)}{d\xi_n} \right)^2 + \frac{1}{2} \lambda_n k_n^2 \xi_n^2 = \text{cte} \equiv \alpha_n, \quad \text{com} \quad \sum_n \alpha_n = h, \quad (\text{A.43})$$

donde, integrando<sup>4</sup>

$$\left( \frac{dK_n(\xi_n)}{d\xi_n} \right)^2 = \lambda_n (2\alpha_n - \lambda_n k_n^2 \xi_n^2) \implies K_n(\xi_n) = \pm \int^{\xi_n} \sqrt{\lambda_n (2\alpha_n - \lambda_n k_n^2 s_n^2)} ds_n + \text{cte}. \quad (\text{A.44})$$

<sup>3</sup>Não confundir a função de Jacobi  $K(\vec{\xi})$  com a matriz diagonal  $\mathbf{K}$  de elementos  $k_n$  !

<sup>4</sup>Equação diferencial ordinária, mas não linear!

*Nota.* Os sinais + e – reflectir-se-ão adiante num integral fechado em que se toma + ou – consoante a libração é executada num sentido ou noutro.

Quanto à função de acção, toma a forma

$$\begin{aligned} S(\xi, t, \alpha) &= S(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N, t, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N) = K(\xi, t, \alpha) - ht = \\ &= \sum_n K_n(\xi_n, t, \alpha) - ht = \sum_n \pm \int^{\xi_n} \sqrt{\lambda_n(2\alpha_n - \lambda_n k_n^2 s_n^2)} ds_n - ht + \text{cte}_n, \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

a partir da qual, pelo teorema de Jacobi, se pode reencontrar a solução do movimento:

$$\begin{aligned} \eta_k &= \frac{\partial S}{\partial \xi_k} = \pm \sqrt{\lambda_n(2\alpha_n - \lambda_n k_n^2 \xi_n^2)} \implies \eta_k^2 + \lambda_n^2 k_n^2 \xi_n^2 = 2\alpha_n \lambda_n \\ -\beta_k &\equiv \frac{\partial S}{\partial \alpha_k} \end{aligned} \quad (\text{A.46})$$

Na expressão de  $S$  há que adoptar  $N$  constantes independentes  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$ , podendo  $h$  ser ou não uma delas<sup>5</sup>. Supondo então que as  $N$  constantes independentes são  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$  e que  $h$  vem dado em função delas, isto é,  $\sum \alpha_n = h \implies \frac{\partial h}{\partial \alpha_n} = 1$ , segue-se que

$$-\beta_n \equiv \frac{\partial S}{\partial \alpha_n} = \pm \int^{\xi_n} \frac{\lambda_n}{\sqrt{2\alpha_n \lambda_n - \lambda_n^2 k_n^2 s_n^2}} ds_n - t = \pm \frac{1}{k_n} \arcsen \left( \sqrt{\frac{\lambda_n}{2\alpha_n}} k_n \xi_n \right) - t, \quad (\text{A.47})$$

atendendo a que  $\int \frac{\alpha}{\sqrt{a^2 - \alpha^2 x^2}} dx = +\arcsen \left( \frac{\alpha}{a} x \right) + \text{cte}_1 = -\arccos \left( \frac{\alpha}{a} x \right) + \text{cte}_2$ . Temos então

$$\xi_n(t) = \sqrt{\frac{2\alpha_n}{\lambda_n}} \frac{1}{k_n} \text{sen}(k_n(t - \beta_n)) \equiv A_n(\alpha_n, \beta_n) \cos k_n t + B_n(\alpha_n, \beta_n) \text{sen} k_n t. \quad (\text{A.48})$$

Para obtermos as variáveis angulares e de acção  $J_k, \theta_k$ , calculamos os módulos de periodicidade:

$$J_n = \oint \eta_n d\xi_n = \oint \sqrt{2\alpha_n \lambda_n - \lambda_n^2 k_n^2 \xi_n^2} d\xi_n = \frac{2\alpha_n \lambda_n}{\lambda_n k_n} \int_0^{2\pi} \cos^2 s ds = \frac{2\pi \alpha_n}{k_n} = J_n, \quad (\text{A.49})$$

que têm as dimensões de uma energia dividida por uma frequência. Em consequência, temos

$$\alpha_n = \frac{k_n J_n}{2\pi}, \quad (\text{A.50})$$

donde a expressão típica da energia total (hamiltoniano) expressa nas coordenadas de acção,

$$H = h = \sum_{i=1}^N \alpha_i = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^N k_i J_i = H(J) = H(J_1, J_2, \dots, J_N), \quad (\text{A.51})$$

<sup>5</sup>Ver acima:  $\sum_n \alpha_n = h$ .

e a forma das equações do movimento nas coordenadas  $J_k, \theta_k$ :

$$\begin{aligned} \dot{\theta}_n = \frac{\partial H}{\partial J_n} = \frac{k_n}{2\pi} \equiv v_n \implies \theta_n = \frac{k_n}{2\pi}t + \text{cte} \equiv v_n t + \text{cte}_n \\ j_n = -\frac{\partial H}{\partial \theta_n} = 0 \implies J_n = \text{cte}_n \end{aligned} \quad (\text{A.52})$$

Utilizando uma linguagem muito sugestiva, directamente inspirada no caso bi-dimensional, diz-se então que o ponto representativo (PR) do sistema se desloca na *superfície de um toro*  $N$ -dimensional. Para  $n = 2$ , tal é efectiva e rigorosamente o caso, com a posição do ponto representativo identificada a todo o instante por duas variáveis  $\theta_1, \theta_2$  que mais não são que os dois azimutes (interno e externo) do toro no espaço físico habitual, ambos percorridos com velocidade angular constante  $v_n \equiv k_n/2\pi$ . O caso particular de uma trajectória fechada (sobre a superfície do toro) corresponderá então à existência de um instante (e portanto de infinitos instantes — donde a periodicidade!) ao fim do qual cada um dos azimutes terá varrido um certo número inteiro de radianos (não necessariamente o mesmo).

## A.1 Teorema de redução simultânea à forma diagonal de duas matrizes simétricas definidas positivas

**Teorema A.1.** *Dadas duas formas quadráticas reais de ordem  $N$  definidas positivas de coeficientes constantes e simétricos,*

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{r,s=1}^N a_{rs} w_r w_s \equiv \frac{1}{2} \mathbf{W}^\top \mathbf{A} \mathbf{W} & \quad \frac{1}{2} \sum_{r,s=1}^N b_{rs} w_r w_s \equiv \frac{1}{2} \mathbf{W}^\top \mathbf{B} \mathbf{W} , \\ a_{rs} = a_{sr} \Leftrightarrow \mathbf{A}^\top = \mathbf{A} & \quad b_{rs} = b_{sr} \Leftrightarrow \mathbf{B}^\top = \mathbf{B} , \end{aligned}$$

existe uma matriz  $\mathbf{S}$  real, constante, regular e  $N \times N$ , tal que a transformação de variáveis

$$\mathbf{W} \leftrightarrow \eta : \quad \mathbf{W} = \mathbf{S} \eta \quad \left( w_k = \sum_{i=1}^N s_{ik} \eta_i \right)$$

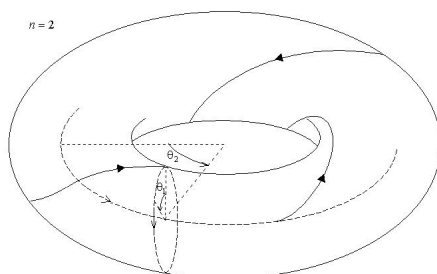


Figura A.1: Toro bidimensional ( $n = 2$ ).

permite escrever as duas formas quadráticas como soma de quadrados com coeficientes constantes e positivos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \mathbf{W}^\top \mathbf{A} \mathbf{W} &= \frac{1}{2} (\mathbf{S} \eta)^\top \mathbf{A} (\mathbf{S} \eta) = \frac{1}{2} \eta^\top (\mathbf{S}^\top \mathbf{A} \mathbf{S}) \eta \equiv \frac{1}{2} \eta^\top \mathbf{\Lambda} \eta \equiv \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \lambda_k \eta_k^2 \\ & \qquad \qquad \qquad (\lambda_k \text{ positivo}) . \\ \frac{1}{2} \mathbf{W}^\top \mathbf{B} \mathbf{W} &= \frac{1}{2} (\mathbf{S} \eta)^\top \mathbf{B} (\mathbf{S} \eta) = \frac{1}{2} \eta^\top (\mathbf{S}^\top \mathbf{B} \mathbf{S}) \eta \equiv \frac{1}{2} \eta^\top \mathbf{\Lambda} \mathbf{K}^2 \eta \equiv \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \lambda_n k_n^2 \eta_n^2 \end{aligned}$$

onde definimos as matrizes diagonais  $\mathbf{\Lambda}$  e  $\mathbf{K}^2$ , de elementos

$$(\mathbf{\Lambda})_{nn} \equiv \lambda_n > 0 \quad (\mathbf{K}^2)_{nn} \equiv k_n^2 ,$$

onde os  $k^2 = k_n^2$  são dados por

$$\det(k^2 \mathbf{A} - \mathbf{B}) = 0 .$$

Em resumo, o teorema afirma que

$$\mathbf{S}^\top \mathbf{A} \mathbf{S} = \mathbf{\Lambda} > 0 \quad \text{e} \quad \mathbf{S}^\top \mathbf{B} \mathbf{S} \equiv \mathbf{\Lambda} \mathbf{K}^2$$

são diagonais e positivas.

*Demonstração.* Trata-se portanto de determinar uma matriz real  $\mathbf{S}$  tal que  $\mathbf{S}^\top \mathbf{A} \mathbf{S}$  e  $\mathbf{S}^\top \mathbf{B} \mathbf{S}$  sejam diagonais e positivas, sendo  $\mathbf{A}$  e  $\mathbf{B}$  simétricas e definidas positivas. A demonstração faz-se por *indução*, ou seja, admitimos que o resultado é válido para matrizes  $(n-1) \times (n-1)$  e prova-se que isso implica que seja igualmente válido para matrizes  $n \times n$ . Dadas então duas matrizes reais  $\mathbf{A}_1$  e  $\mathbf{B}_1$  de ordem  $(n-1) \times (n-1)$  simétricas e definidas positivas, *existe, por hipótese*, uma matriz real e regular  $\mathbf{S}_1$  tal que  $\mathbf{S}_1^\top \mathbf{A}_1 \mathbf{S}_1$  e  $\mathbf{S}_1^\top \mathbf{B}_1 \mathbf{S}_1$  são diagonais e positivas.

Começemos por considerar a equação de grau  $N$  em  $\mathbf{s}$ ,

$$\det(\mathbf{s} \mathbf{A} - \mathbf{B}) = 0 , \tag{A.53}$$

que nos permite determinar  $N$  valores para  $s$ , e onde  $A$  e  $B$  são matrizes  $n \times n$  reais, simétricas e definidas positivas. É evidente que os valores de  $s$  obedecendo a esta equação são todos reais e positivos.

Com efeito, e designando por  $\mathbf{s}_0$  uma solução da equação, o sistema de Cramer (de orden  $N$ , linear e homogéneo nos  $\mathbf{w}$ )

$$|\mathbf{s}_0 \mathbf{A} - \mathbf{B}| \mathbf{W}_0 = 0 \tag{A.54}$$

admite solução não nula (a matriz dos seus coeficientes tem determinante nulo), que designámos pelo vector coluna  $\mathbf{W}_0$ , eventualmente complexo. Segue-se, multiplicando à esquerda pelo vector linha  $\mathbf{W}_0^\dagger \equiv \mathbf{W}_0^\dagger$

$$0 = \mathbf{W}_0^\dagger (\mathbf{s}_0 \mathbf{A} - \mathbf{B}) \mathbf{W}_0 = \mathbf{s}_0 \mathbf{W}_0^\dagger \mathbf{A} \mathbf{W}_0 - \mathbf{W}_0^\dagger \mathbf{B} \mathbf{W}_0 \implies \mathbf{s}_0 = \frac{\mathbf{W}_0^\dagger \mathbf{B} \mathbf{W}_0}{\mathbf{W}_0^\dagger \mathbf{A} \mathbf{W}_0} \tag{A.55}$$

e como, em virtude das propriedades de  $\mathbf{A}$  e  $\mathbf{B}$ , o numerador e denominador são reais e positivos, o mesmo acontece com  $\mathbf{s}_0$ .



Podemos então escrever para todos os  $s$  dados pela equação (A.53)

$$s \equiv k^2, \quad (\text{A.56})$$

com  $k$  real e obedecendo à equação (A.53),

$$\det(k^2 \mathbf{A} - \mathbf{B}) = 0, \quad (\text{A.57})$$

a qual admite  $N$  raízes  $k_1^2, k_2^2, \dots, k_N^2$ , todas reais e positivas (algumas eventualmente iguais entre si).

Seja então o vector coluna  $\mathbf{W}_1$  (real) associado à raiz  $k_1^2$ ,

$$\mathbf{W}_1: \quad (k_1^2 \mathbf{A} - \mathbf{B})\mathbf{W}_1 = 0, \quad (\text{A.58})$$

e com ele construímos a equação (no vector coluna  $\mathbf{W}$ )

$$\mathbf{W}_1^\top \mathbf{A} \mathbf{W} = 0, \quad (\text{A.59})$$

que obviamente admite  $N - 1$  soluções  $\mathfrak{N}_2, \mathfrak{N}_3, \dots, \mathfrak{N}_N$ , reais, não nulas e independentes entre si:

$$\mathbf{W}_1' \mathbf{A} \mathfrak{N}_2 = 0, \quad \mathbf{W}_1' \mathbf{A} \mathfrak{N}_3 = 0, \quad \dots, \quad \mathbf{W}_1' \mathbf{A} \mathfrak{N}_N = 0. \quad (\text{A.60})$$

*Exercício 27.* Provar que num espaço vectorial real de dimensão  $N$  existem  $N - 1$  vectores reais ortogonais a um vector dado qualquer.

Designemos então por  $\mathbf{T}$  uma matriz cujas colunas são  $\mathbf{W}_1$  e  $\mathfrak{N}_2, \mathfrak{N}_3, \dots, \mathfrak{N}_N$ :

$$\mathbf{T} \equiv [\mathbf{W}_1 \mathfrak{N}_2 \mathfrak{N}_3 \dots \mathfrak{N}_N]. \quad (\text{A.61})$$

Como as suas colunas são todas independentes entre si, a matriz é regular.

*Exercício 28.* Provar que, como se disse acima, os  $\mathfrak{N}$  são independentes entre si. Quanto a  $\mathbf{W}_1$ , tem de ser independente dos  $\mathfrak{N}$  pois se o não fosse seria uma sua combinação linear e como cada um deles é solução de (A.59),  $\mathbf{W}_1$  também o seria, isto é  $\mathbf{W}_1^\top \mathbf{A} \mathbf{W}_1 = 0$ , contra a hipótese de  $\mathbf{A}$  ser definido positivo, a qual implica  $\mathbf{W}^\top \mathbf{A} \mathbf{W} > 0$  — e não  $\geq 0$ ! — para todo o  $\mathbf{W}$ .

Por outro lado, vem por (A.60)

$$\begin{aligned} \mathbf{T}' \mathbf{A} \mathbf{T} &= [\mathbf{W}_1 \mathfrak{N}_2 \mathfrak{N}_3 \dots \mathfrak{N}_N]' \mathbf{A} [\mathbf{W}_1 \mathfrak{N}_2 \mathfrak{N}_3 \dots \mathfrak{N}_N] = \\ &= \begin{bmatrix} \mathbf{W}_1' \mathbf{A} \mathbf{W}_1 & \mathbf{W}_1' \mathbf{A} \mathfrak{N}_2 & \dots & \mathbf{W}_1' \mathbf{A} \mathfrak{N}_N \\ \mathfrak{N}_2' \mathbf{A} \mathbf{W}_1 & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \mathfrak{N}_N' \mathbf{A} \mathbf{W}_1 & \dots & \dots & \mathfrak{N}_N' \mathbf{A} \mathfrak{N}_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{W}_1' \mathbf{A} \mathbf{W}_1 > 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & \mathfrak{N}_N' \mathbf{A} \mathfrak{N}_N \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Definindo então

$$\lambda_i \equiv \mathbf{W}_i' \mathbf{A} \mathbf{W}_i > 0 \quad (\text{A.62})$$

e a matriz  $\mathbf{A}_1$  real, simétrica, definida positiva de ordem  $(N - 1) \times (N - 1)$  e de elementos

$$(\mathbf{A}_1)_{ij} \equiv \mathfrak{N}_j' \mathbf{A} \mathfrak{N}_i, \quad (\text{A.63})$$

segue-se que

$$\mathbf{TAT} = \begin{bmatrix} \lambda_t > 0 & \cdots & 0 \\ 0 & & \\ \vdots & \mathbf{A}_t & \\ 0 & & \end{bmatrix}. \quad (\text{A.64})$$

*Exercício 29.* Provar que a matriz  $\mathbf{A}_1$  é definida positiva.

*Demonstração.* A matriz  $\mathbf{A}_1$  é efectivamente definida positiva. Com efeito, se  $\mathbf{A}$  é definida positiva, também o será  $\mathbf{M}^\top \mathbf{A} \mathbf{M}$ , onde  $\mathbf{M}$  é uma matriz qualquer. Para um vector coluna  $\mathbf{u}$  qualquer,

$$\mathbf{u}^\top (\mathbf{M}^\top \mathbf{A} \mathbf{M}) \mathbf{u} = (\mathbf{M} \mathbf{u})^\top \mathbf{A} (\mathbf{M} \mathbf{u}) > 0.$$

Em particular, tomamos para  $\mathbf{u}$  um vector cujo primeiro elemento é nulo e os outros quaisquer,  $\mathbf{u}^\top = [0, u_2, u_3, \dots, u_N] = [0, \mathbf{v}]$ ; e para  $\mathbf{M}$  uma matriz que se obtém de  $\mathbf{T}$  onde a primeira coluna é tomada qualquer  $\aleph_1$  (recordar que os  $\aleph_2 \aleph_3 \cdots \aleph_N$  não são quaisquer mas determinados como acima ficou dito),  $\mathbf{M} = [\aleph_1 \aleph_2 \aleph_3 \cdots \aleph_N]$ . Vem então:

$$\begin{aligned} 0 < \mathbf{u}^\top (\mathbf{M}^\top \mathbf{A} \mathbf{M}) \mathbf{u} &= \sum_{i,j=1}^N u_i (\mathbf{M}^\top \mathbf{A} \mathbf{M})_{ij} u_j = \sum_{i,j=2,3,\dots}^N u_i (\mathbf{M}^\top \mathbf{A} \mathbf{M}_{ij}) u_j = \\ &= \sum_{i,j=2,3,\dots}^N u_i \aleph_i^\top \mathbf{A} \aleph_j u_j = \sum_{i,j=2,3,\dots}^N u_i (\mathbf{A}_1)_{ij} u_j, \end{aligned}$$

ou seja (com  $\mathbf{v}$  vector coluna qualquer de dimensão  $N - 1$ )  $\mathbf{v}^\top \mathbf{A}_1 \mathbf{v} > 0$ , pelo que a matriz  $\mathbf{A}_1$ , de ordem  $(N - 1) \times (N - 1)$  é definida positiva, *q.e.d.*  $\square$

Tornando à equação (A.58), dela se obtém, tendo em conta (A.62),

$$\mathbf{B} \mathbf{W}_1 = k_1^2 \mathbf{A} \mathbf{W}_1 \implies \mathbf{W}'_1 \mathbf{B} \mathbf{W}_1 = k_1^2 \mathbf{W}'_1 \mathbf{A} \mathbf{W}_1 = k_1^2 \lambda_1, \quad (\text{A.65})$$

e tendo em conta (A.60),

$$k_1^2 \mathbf{A} \mathbf{W}_1 = \mathbf{B} \mathbf{W}_1 \implies k_1^2 \aleph'_j \mathbf{A} \mathbf{W}_1 = \aleph'_j \mathbf{B} \mathbf{W}_1 \implies \aleph'_j \mathbf{B} \mathbf{W} = 0. \quad (\text{A.66})$$

Utilizando as fórmula anteriores, vem então

$$\mathbf{T}' \mathbf{B} \mathbf{T} = [\mathbf{W}_1 \aleph_2 \aleph_3 \cdots \aleph_N]^\top \mathbf{B} [\mathbf{W}_1 \aleph_2 \aleph_3 \cdots \aleph_N] = \begin{bmatrix} \mathbf{W}_1^\top \mathbf{B} \mathbf{W}_1 & \mathbf{W}'_1 \mathbf{B} \aleph_2 & \cdots & \mathbf{W}_1^\top \mathbf{B} \aleph_N \\ \aleph_2^\top \mathbf{B} \mathbf{W}_1 & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \aleph_N^\top \mathbf{B} \mathbf{W}_1 & \cdots & \cdots & \aleph_j^\top \mathbf{B} \aleph_N \end{bmatrix},$$

donde, por (A.65) e (A.66),

$$\mathbf{T}' \mathbf{B} \mathbf{T} = \begin{bmatrix} \lambda_1 k_1^2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & \aleph_j^\top \mathbf{B} \aleph_1 \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \lambda_1 k_1^2 > 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & \mathbf{B}_1 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.67})$$

Tal como acima, e pelas mesmas razões, pode ver-se que a matriz  $\mathbf{B}_1$  de ordem  $(N-1) \times (N-1)$  assim definida é real, simétrica e definida positiva.

Façamos agora intervir a hipótese de indução, a qual assegura a existência de uma matriz real  $\mathbf{S}_1$  de ordem  $(N-1) \times (N-1)$ , real, regular e tal que  $\mathbf{S}_1^\top \mathbf{A}_1 \mathbf{S}_1$  e  $\mathbf{S}_1^\top \mathbf{B}_1 \mathbf{S}_1$  são diagonais e positivas. A partir de  $\mathbf{S}_1$  construímos então uma matriz  $N \times N$  assim definida:

$$\mathbf{S} \equiv \mathbf{T}\mathbf{S}'_1 \quad \text{com} \quad \mathbf{S}'_1 \equiv \begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & & & \\ \vdots & & \mathbf{S}_1 & \\ 0 & & & \end{bmatrix} \quad (\text{A.68})$$

Pode então ver-se que  $\mathbf{S}^\top \mathbf{A} \mathbf{S}$  e  $\mathbf{S}^\top \mathbf{B} \mathbf{S}$  são efectivamente diagonais:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^\top \mathbf{A} \mathbf{S} &= (\mathbf{T}\mathbf{S}'_1)^\top \mathbf{A} (\mathbf{T}\mathbf{S}'_1) = \mathbf{S}'_1{}^\top (\mathbf{T}' \mathbf{A} \mathbf{T}) \mathbf{S}'_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \mathbf{S}_1^\top \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \mathbf{A}_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \mathbf{S}_1 \end{bmatrix} = \\ &= \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \mathbf{S}_1^\top \mathbf{A}_1 \mathbf{S}_1 \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \lambda_1 > 0 & & & \\ & \lambda_2 > 0 & & \\ & & \lambda_3 > 0 & \\ & & & \ddots \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A.69})$$

onde  $\lambda_2, \lambda_3, \dots$  são os elementos da matriz diagonal e positiva  $\mathbf{S}_1^\top \mathbf{A}_1 \mathbf{S}_1$ . Análogamente se veria que:

$$\mathbf{S}^\top \mathbf{B} \mathbf{S} = \begin{bmatrix} \lambda_1 k_1^2 > 0 & & & \\ & \lambda_2 k_2^2 > 0 & & \\ & & \lambda_3 k_3^2 > 0 & \\ & & & \ddots \end{bmatrix}. \quad (\text{A.70})$$

Quanto às formas quadráticas  $\mathbf{W}^\top \mathbf{A} \mathbf{W}$  e  $\mathbf{W}^\top \mathbf{B} \mathbf{W}$ , vêm dadas por somas de termos quadrados com coeficientes positivos nas variáveis  $\eta \equiv (\eta_k)$ :

$$\mathbf{W}^\top \mathbf{A} \mathbf{W} = (\mathbf{S}\eta)^\top \mathbf{A} (\mathbf{S}\eta) = \eta^\top (\mathbf{S}^\top \mathbf{A} \mathbf{S}) \eta = \eta^\top \begin{bmatrix} \lambda_1 & & & \\ & \lambda_2 & & \\ & & \lambda_3 & \\ & & & \ddots \end{bmatrix} \eta = \sum_{k=1}^N \lambda_k \eta_k^2 \quad (\text{A.71})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{W}^\top \mathbf{B} \mathbf{W} &= (\mathbf{S}\eta)^\top \mathbf{B} (\mathbf{S}\eta) = \eta^\top (\mathbf{S}^\top \mathbf{B} \mathbf{S}) \eta = \\ &= \eta^\top \begin{bmatrix} \lambda_1 k_1^2 & & & \\ & \lambda_2 k_2^2 & & \\ & & \lambda_3 k_3^2 & \\ & & & \ddots \end{bmatrix} \eta = \sum_{n=1}^N \lambda_n k_n^2 \eta_n^2 \end{aligned} \quad (\text{A.72})$$

A finalizar, acentue-se que os  $k_n^2$  são dados pela equação (A.57), e estão portanto determinados pelas matrizes  $\mathbf{A}$  e  $\mathbf{B}$ .  $\square$

## Apêndice B

# Resultados matemáticos úteis

### B.1 Multiplicadores de Lagrange

Sendo dado um pfaffiano cujos coeficientes são certas funções de  $\vec{x} \equiv (x_1, x_2, \dots, x_N)$ , pretendemos determinar os valores destas  $N$  variáveis que anulam o pfaffiano  $\forall d\vec{x}$ :

$$\delta\Theta \equiv \sum_{i=1}^N A_i(\vec{x})dx_i = 0 . \quad (\text{B.1})$$

Se as variáveis são independentes, é claro que a solução vem dada por  $A_k(\vec{x}) = 0$  ( $k = 1, 2, \dots, N$ ). Com efeito, sendo os  $d\vec{x} \equiv (dx_1, dx_2, \dots, dx_N)$  independentes podemos tomar, em particular,  $dx_1 \equiv 0, dx_2 = dx_3 = \dots dx_N = 0$ , donde resulta  $A_1(\vec{x}) = 0$ . E procede-se analogamente com os outros coeficientes.

Se as  $N$  variáveis não são independentes, o raciocínio anterior já não é válido. Suponhamos então que entre as variáveis  $x_1, x_2, \dots, x_N$  existem  $p$  relações da forma  $g_s(\vec{x}) = C_s$ ,  $s = 1, 2, \dots, p$ :

$$\begin{cases} g_1(x_1, x_2, \dots, x_N) = C_1 \\ g_2(x_1, x_2, \dots, x_N) = C_2 \\ \vdots \\ g_p(x_1, x_2, \dots, x_N) = C_p \end{cases} . \quad (\text{B.2})$$

ou, equivalentemente, sob a forma diferencial

$$dg_s = \sum_{i=1}^N \frac{\partial g_s}{\partial x_i} dx_i = 0 , \quad s = 1, 2, \dots, p . \quad (\text{B.3})$$

*Nota.* A teoria adapta-se facilmente de modo a incluir outros tipos de “ligações” mais gerais que  $g_s(\vec{x}) = C_s$ .

Naturalmente, e para que não haja sobredeterminação nas variáveis, terá de ser

$$p < N . \quad (\text{B.4})$$

Segue-se que de entre as  $N$  variáveis podemos considerar  $N - p$  como independentes (por exemplo, as variáveis  $x_{p+1}, x_{p+2}, \dots, x_N$ ) vindo as restantes  $p$  ( $x_1, x_2, \dots, x_p$ ) como funções

daquelas. Donde:

$$dx_1, dx_2, \dots, dx_p, \underbrace{dx_{p+1}, dx_{p+2}, \dots, dx_N}_{\text{independentes}} . \quad (\text{B.5})$$

Construimos então a seguinte expressão (a qual, em virtude das equações (B.1) e (B.2), é nula):

$$\sum_{i=1}^N A_i(\vec{x}) dx_i + \sum_{s=1}^p \lambda_s dg_s = 0 \quad (\text{B.6})$$

onde  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p$  são certas funções de  $\vec{x}$  (os chamados “multiplicadores de Lagrange”) que adiante determinaremos. A mesma expressão escreve-se ainda

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^N A_k dx_k + \sum_{s=1}^p \lambda_s dg_s &= \sum_{k=1}^N A_k dx_k + \sum_{s=1}^p \lambda_s \left( \sum_{i=1}^N \frac{\partial g_s}{\partial x_i} dx_i \right) dg_s = \\ &= \sum_{k=1}^N \left[ A_k + \sum_{s=1}^p \lambda_s \frac{\partial g_s}{\partial x_k} \right] dx_k = 0 . \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Vamos então determinar as  $p$  funções  $\lambda_s$  de modo a que os  $p$  primeiros coeficientes do último membro venham nulos:

$$A_k + \sum_{s=1}^p \lambda_s \frac{\partial g_s}{\partial x_k} = 0 , \quad k = 1, 2, \dots, p \quad (\text{B.8})$$

(o que, em princípio, é possível, tratando-se de um conjunto de  $p$  equações determinando  $p$  incógnitas). Em consequência, a penúltima equação reduz-se a

$$\sum_{\underline{k=p+1}}^N \left[ A_k + \sum_{s=1}^p \lambda_s \frac{\partial g_s}{\partial x_k} = 0 \right] dx_k = 0 . \quad (\text{B.9})$$

Mas, atendendo a que os diferenciais  $dx_{p+1}, dx_{p+2}, \dots, dx_N$  são, como se disse, independentes, podemos aplicar aqui o raciocínio habitual para esse caso (ver acima) vindo então

$$A_k + \sum_{s=1}^p \lambda_s \frac{\partial g_s}{\partial x_k} = 0 , \quad \underline{\underline{k = p + 1, p + 2, \dots, N}} . \quad (\text{B.10})$$

Ou seja, reunindo as equações (B.8) e (B.10), temos as  $N$  equações

$$A_k + \sum_{s=1}^p \lambda_s \frac{\partial g_s}{\partial x_k} = 0 , \quad \underline{\underline{k = 1, 2, \dots, N}} \quad (\text{B.11})$$

que, juntamente com as  $p$  condições

$$g_s(x_1, x_2, \dots, x_N) = C_s , \quad s = 1, 2, \dots, p \quad (\text{B.12})$$

determinam  $N + p$  incógnitas: as  $N$  variáveis  $\vec{x} \equiv (x_1, x_2, \dots, x_N)$  e os  $p$  multiplicadores  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p$ .

## B.2 Integrais úteis

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2 s^2} ds = \frac{\sqrt{\pi}}{a}. \quad (\text{B.13})$$

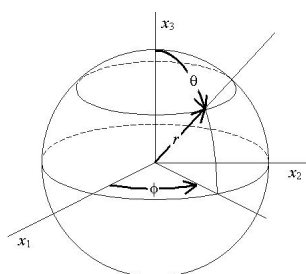
$$\begin{aligned} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2 s^2} ds \right) \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2 s^2} ds \right) &= (!) = \iint_{(x,y) \in \mathbb{R}^2} e^{-a^2(x^2+y^2)} dx dy = (!) = \\ &= \int_0^{+\infty} e^{-a^2 r^2} \cdot 2\pi r \cdot dr = \frac{2\pi}{-2a^2} \int_0^{+\infty} (-2a^2)r e^{-a^2 r^2} dr = \\ &= \frac{\pi}{-a^2} \left[ e^{-a^2 r^2} \right]_0^{+\infty} = \frac{\pi}{a^2} \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-a^2 x^2} dx &= \frac{1}{-2a^2} \int_{-\infty}^{+\infty} x(-2a^2 x) \cdot e^{-a^2 x^2} dx = \frac{1}{-2a^2} \left\{ \left[ x e^{-a^2 x^2} \right]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2 x^2} dx \right\} = \\ &= \frac{1}{-2a^2} \left( -\frac{\sqrt{\pi}}{a} \right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^3} \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} x^3 e^{-a^2 x^2} dx &= \frac{1}{-2a^2} \int_0^{+\infty} x^2(-2a^2 x) \cdot e^{-a^2 x^2} dx = \\ &= \frac{1}{-2a^2} \left\{ \left[ x^2 e^{-a^2 x^2} \right]_0^{+\infty} - \int_0^{+\infty} e^{-a^2 x^2} 2x dx \right\} = \frac{1}{2a^2} \int_0^{+\infty} e^{-a^2 x^2} 2x dx = \\ &= -\frac{1}{2a^4} \int_0^{+\infty} (-2a^2 x) e^{-a^2 x^2} dx = -\frac{1}{2a^4} \left[ e^{-a^2 x^2} \right]_0^{+\infty} = \frac{1}{2a^4} \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} x^4 e^{-a^2 x^2} dx &= -\frac{1}{2a^2} \int_0^{+\infty} (-2a^2 x) e^{-a^2 x^2} x^3 dx = \\ &= -\frac{1}{2a^2} \left\{ \left[ e^{-a^2 x^2} x^3 \right]_0^{+\infty} - \int_0^{+\infty} e^{-a^2 x^2} 3x^2 dx \right\} = \frac{3}{2a^2} \int_0^{+\infty} e^{-a^2 x^2} x^2 dx = \downarrow = \\ &= \frac{3}{2a^2} \frac{\sqrt{\pi}}{4a^3} = \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi}}{a^5} \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

### B.3 Coordenadas esféricas



$$(x_1, x_2, x_3) \leftrightarrow (r, \theta, \phi) : \begin{cases} x_1 = r \cdot \text{sen } \theta \cdot \cos \phi \\ x_2 = r \cdot \text{sen } \theta \cdot \text{sen } \phi \\ x_3 = r \cdot \cos \theta \end{cases} . \quad (\text{B.18})$$

- $\theta, \phi$  são dados em radianos.
- Elemento de área:  $dS = r \text{sen } \theta \cdot d\phi d\theta = r^2 \text{sen } \theta \cdot d\phi d\theta$ .
- Elemento de volume (ver secção B.4):  $dV = dx_1 dx_2 dx_3 = \dots = r^2 \text{sen } \theta \cdot dr d\theta d\phi = r^2 dr \cdot \text{sen } \theta d\theta d\phi = \uparrow = r^2 dr \cdot d\Omega$ .

### B.4 Ângulo sólido

Seja  $L$  o comprimento do arco de circunferência e  $\alpha$  o ângulo plano subtendido por  $L$ . Por definição,  $\alpha$  (em radianos) é

$$\alpha \equiv \frac{L}{r} = (\text{teorema de Tales!}) = \frac{L'}{r'}$$

A noção de ângulo sólido é a generalização desta noção para 3 dimensões: o ângulo sólido fica determinado pela superfície cônica identificada pelo centro da esfera e por uma linha fechada (simples) da superfície esférica. A sua medida, em estereo-radianos, vem definida por

$$\Omega \equiv \frac{S}{r^2} = (\text{teorema de Tales!}) = \frac{S'}{r'^2} . \quad (\text{B.19})$$

Como a medida da área  $S$  varia entre 0 e  $4\pi r^2$ , vem  $\Omega \in (0, 4\pi)$ . Em particular, para um ângulo sólido elementar, tem-se

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \downarrow = \frac{1}{r^2} r^2 \text{sen } \theta d\theta d\phi = \underline{\text{sen } \theta d\theta d\phi} . \quad (\text{B.20})$$

Seja agora (ver figura B.2) um elemento de superfície no ponto  $Q$  que não pertence à superfície de uma esfera de centro num outro ponto  $P$ , e considere-se o ângulo sólido subtendido por aquele elemento de superfície e pelo centro em  $P$ . Projectando um sobre o outro, vem  $dS_0 = d\vec{S} \cdot \text{versor}(|\overrightarrow{QP}|) = dS \cdot \cos \alpha$ . Donde o seu ângulo sólido

$$d\Omega = \frac{dS_0}{r^2} = \frac{dS \cdot \cos \alpha}{r^2} . \quad (\text{B.21})$$

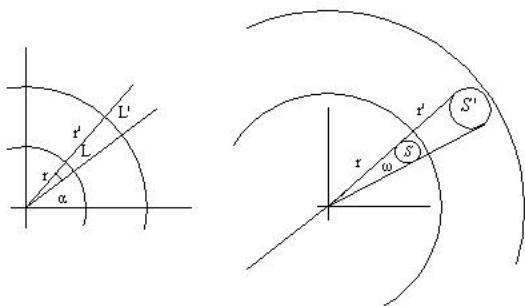


Figura B.1: À esquerda: representação do ângulo plano  $\alpha$  subtenso por  $L$ . À direita: generalização a três dimensões, com representação do ângulo sólido  $\omega$ .

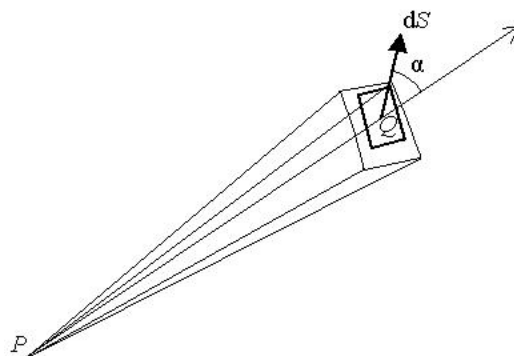


Figura B.2: Representação de um elemento de superfície no ponto  $Q$ .

## B.5 Propriedades da função de Gauss

A função de Gauss unidimensional tem a forma bem conhecida

$$G(x) \propto e^{-a^2 x^2} \implies G(x) \equiv \text{cte} \cdot e^{-a^2 x^2}, \quad x \in \mathbb{R}, \quad (\text{B.22})$$

com a segunda derivada negativa na região  $\left(-\frac{1}{a\sqrt{2}}, +\frac{1}{a\sqrt{2}}\right)$ , sendo portanto esta região tanto mais pequena quanto maior fôr o valor de  $a$ . Se admitirmos que  $G(x)$  tem o significado de uma densidade de probabilidade, a constante multiplicativa vem fixada pela condição de normalização:

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x) dx = \text{cte} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2 x^2} dx = \text{cte} \frac{\sqrt{\pi}}{a} \implies \text{cte} = \frac{a}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{B.23})$$

donde a expressão normalizada de  $G(x)$ :

$$G(x) \equiv \frac{a}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-a^2 x^2}. \quad (\text{B.24})$$

Calculemos o momento de segunda ordem (vamor médio do quadrado da distância  $x$ ) para a distribuição gaussiana:

$$l^2 \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 G(x) dx = \frac{a}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-a^2 x^2} dx = \frac{a}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2a^3} = \frac{1}{2a^2} \implies a^2 = \frac{1}{2l^2}, \quad (\text{B.25})$$

donde a forma de  $G(x)$ . Fazendo realçar este valor estatístico fundamental que *determina* completamente a forma da distribuição canónica

$$G(x) \equiv \frac{1}{\sqrt{2l^2\pi}} \cdot e^{-\frac{x^2}{2l^2}}, \quad (\text{B.26})$$



para três dimensões a generalização é imediata e vem:

$$G(\vec{r}) \propto e^{-a^2 \vec{r}^2} \implies G(\vec{r}) \equiv \frac{a^3}{\pi^{3/2}} \cdot e^{-a^2 \vec{r}^2}, \quad (\text{B.27})$$

$$l^2 \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{r}^2 G(\vec{r}) dx \implies a^2 = \frac{1}{\frac{2}{3} l^2}, \quad (\text{B.28})$$

$$G(\vec{r}) = \frac{1}{\left(\frac{2}{3} l^2 \pi\right)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{\vec{r}^2}{\frac{2}{3} l^2}}. \quad (\text{B.29})$$

# Apêndice C

## Problemas

### Física Estatística Clássica

1. Mostre que o teorema de Liouville,

$$\frac{d}{dt} \left( \int_{D_t} dq dp \right) = 0 ,$$

válido para uma região  $D_t$  arbitrária do espaço das fases  $(q, p)$  não é em geral verdadeiro no espaço das variáveis lagrangeanas  $(q, \dot{q})$ . Determine para esse espaço uma função de peso que corresponda a uma medida invariante.

2. Mostre que a medida

$$M(D) \equiv \int_D dq_1 dq_2 \cdots dq_N dp_1 dp_2 \cdots dp_N$$

definida no espaço das fases é invariante para uma transformação canónica.

3. Considerando o plano enquadrado pelas variáveis  $q, \dot{q} \equiv q(t)$ , determine as trajectórias e a variação temporal do elemento de área  $dq d\dot{q}$  para os seguintes sistemas:
  - (a) Partícula sujeita a uma força de atrito proporcional à velocidade.
  - (b) Oscilador harmónico com pequeno atrito, proporcional à velocidade.
4. Considere um conjunto de sistema hamiltonianos idênticos,  $N$ -dimensionais, em número suficientemente grande para que se possa definir uma densidade associada aos pontos representativos dos sistemas no espaço de fases,  $\rho(q_1, q_2, \dots, p_N, t)$ . Existe uma analogia entre, por um lado, esta densidade e a sua evolução no tempo e, por outro lado, a variação da densidade  $\rho(x, y, z, t)$  de um fluido real no espaço habitual tridimensional. Para ambos os casos é válida a equação de continuidade,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0 ,$$

exprimindo, no segundo caso, a conservação da massa e, no primeiro, a do número total de sistemas. Para o espaço das fases o vector velocidade  $\vec{v}$  tem obviamente as  $2N$  componentes  $\vec{v} \equiv (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{p}_N)$ . No âmbito desta interpretação hidrodinâmica da representação de um colectivo de sistemas no espaço das fases deduza a conservação da medida do volume em fase  $dV = dq_1 dq_2 \dots dp_N$  (teorema de Liouville).

5. Seja  $\rho(q_1, q_2, \dots, p_N, t) \equiv \rho(q, p, t)$  uma densidade de probabilidade definida em todo o espaço das fases  $\Gamma$ , obedecendo ao teorema de Liouville e tal que  $\rho(|q| \rightarrow \infty) = \rho(|p| \rightarrow \infty) = 0$ . Admitindo que o hamiltoniano é da forma  $H = H(q, p) \equiv T(p) + V(q)$  (variáveis distribuídas separadamente por  $T$  e  $V$ ), prove que

$$\frac{d}{dt} \left( \int_{\Gamma} F(\rho) dq dp \right) = 0 ,$$

onde  $F$  é uma função qualquer de classe  $\mathcal{C}_1$ , sendo  $F(0) = 0$ .

*Nota.* O integral é tomado em *todo* o espaço das fases  $\Gamma$ .

6. Seja um sistema descrito por  $N$  pares de variáveis  $u_k, v_k$  e cuja evolução no tempo é dada por um conjunto de  $2N$  equações da forma

$$\dot{u}_k = \frac{1}{Q} \frac{\partial R}{\partial v_k} , \quad \dot{v}_k = -\frac{1}{Q} \frac{\partial R}{\partial u_k} , \quad k = 1, 2, \dots, N ,$$

sendo  $R$  e  $Q$  funções de classe  $\mathcal{C}_1$  das variáveis  $u, v$  (mas não do tempo  $t$ ). Trata-se de uma generalização da noção de sistema hamiltoniano, a qual é um caso particular desta com  $Q = 1$ . Mostre que  $R$  é um integral do movimento e que

$$\int_{D_t} Q(u, v) du dv$$

permanece invariante ao longo do movimento. ( $D_t$  é um domínio finito qualquer do espaço das coordenadas  $u, v$ .)

7. Seja  $f(\vec{x} \equiv (q, p))$  uma função definida no espaço das fases  $\Gamma \equiv (q, p)$  e  $\hat{f}(P)$  a média temporal de  $f$  ao longo da trajectória que parte em  $t = 0$  de um dado ponto  $P$  de  $\Gamma$ :

$$\hat{f}(P) \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{\tau} f(\vec{x} \equiv \vec{\varphi}(P, t)) dt .$$

(Por  $\vec{\varphi}(P, t)$  designamos portanto uma trajectória em  $\Gamma$  que admite  $P$  como condição inicial no instante  $t = 0$ , isto é,  $\vec{\varphi}(P, t = 0) = \vec{OP}$ .) Admitindo que este limite existe para todos os pontos  $P$  de  $\Gamma$ , mostre que o seu valor não depende do ponto (sobre a mesma trajectória) escolhido para ponto inicial.

*Nota.* Admita que  $H = H(q, p) = \text{cte}$ , donde a autonomia das equações de evolução.

8. Considere um oscilador harmónico anisotrópico tridimensional e escreva as equações do seu movimento em variáveis angulares e de acção. Mostre que para que a trajectória do ponto representativo sobre a superfície toroidal definida por  $J_i = \text{cte}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) seja fechada é condição necessária e suficiente que os quocientes das frequências sejam racionais.

9. Calcule a medida  $V(E)$  do volume do espaço das fases para os seguintes sistemas.
- Oscilador harmónico unidimensional.
  - Partícula relativista com energia  $E$  movendo-se num domínio tridimensional finito.
10. Considere um sistema constituído por um grande número de osciladores harmónicos unidimensionais, independentes e idênticos. Calcule para este sistema a medida do volume no espaço das fases  $V(E)$ , a entropia e a temperatura.
11. Verifique que no caso da distribuição microcanónica a expressão  $-k\overline{\log \Pr}$  dá o valor da entropia.
12. Considere um recipiente cilíndrico orientado na vertical  $Oz$ , de altura  $h$  e área da base  $S$ , situado no campo gravítico habitual de potencial  $U = mgz$  e contendo no seu interior uma mistura de dois gases ideais em equilíbrio à temperatura  $T$ , constituída por  $N_1$  e  $N_2$  partículas de massas  $m_1$  e  $m_2$ , respectivamente. Determine
- a pressão que se exerce sobre a parede do topo do cilindro e
  - a posição do centro de massa do gás.

Estude o caso limite correspondente à altura infinita.

13. Um gás ideal com  $N$  partículas idênticas de massa  $m$  em equilíbrio à temperatura  $T$  está contido no interior de um cilindro vertical fechado o topo por um pistão móvel de massa  $M$ . Seja então o sistema total formado *pelas* partículas do gás *e pelo* pistão, sendo este considerado como um corpo de massa  $M$  e possuindo um grau de liberdade próprio (a acrescentar aos que estão associados às partículas do gás). Supomos o pistão solicitado pela força da gravidade, acção que desprezamos no caso das partículas do gás. Determinar a energia livre do sistema total e a equação de estado do gás.
14. Seja uma distribuição canónica correspondente a um equilíbrio à temperatura  $T$ , e  $F(q, p)$  uma função da fase  $q, p$ . Indique condições suficientes para que se tenha

$$F \frac{\partial \overline{H}}{\partial q_n} = kT \frac{\partial \overline{H}}{\partial q_n} \quad \text{e} \quad F \frac{\partial \overline{H}}{\partial p_n} = kT \frac{\partial \overline{H}}{\partial p_n} .$$

15. Determine o valor da energia de uma partícula unidimensional em equilíbrio com um termostato à temperatura  $T$ , e movendo-se sob a acção de um potencial exterior da forma  $U(q) = \text{cte } q^{2n}$ , com  $n$  inteiro e  $\text{cte} > 0$ .
16. Considere um gás constituído por  $N \gg 1$  partículas idênticas contidas num recipiente de volume  $V$ , em equilíbrio à temperatura  $T$ . Sendo a interacção entre quaisquer duas dessas partículas ( $i$  e  $j$ ) traduzida por meio de um potencial da forma  $\phi_{ij} \equiv \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ , o hamiltoniano do gás vem dado por

$$H(r, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{\substack{k,i: \\ 1 \leq k < i < N}} \phi_{ik} .$$

- (a) Mostre que a função de partição deste gás se pode escrever sob a forma  $Z = Z_0 \cdot Z_{\text{int}}$ , em que  $Z_0$  é a função de partição do gás ideal e

$$Z_{\text{int}} \equiv \frac{1}{V^N} \int \cdots \int \exp \left( -\frac{1}{kT} \sum_{\substack{j,i: \\ 1 \leq j < i < N}} \phi_{ij} \right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N .$$

- (b) Definindo  $f \equiv e^{-\frac{\phi_{\bar{g}}}{kT}} - 1$  e supondo que se tem  $\frac{\phi_{\bar{g}}}{kT} \ll 1$  (discuta as hipóteses físicas traduzidas por esta desigualdade!) prove que

$$Z_{\text{int}} = 1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr \equiv 1 + C$$

e que a equação de estado tem a forma  $pV = kT(N - \frac{C}{C+1})$ .

17. Considere um gás de partículas relativistas em que a partícula número  $i$  tem impulsão e energia iguais a, respectivamente,

$$\vec{p}_i = \frac{m\vec{v}_i}{\sqrt{1 - \frac{v_i^2}{c^2}}} \quad \text{e} \quad E_i = \sqrt{c^2 \vec{p}_i^2 + m^2 c^4} ,$$

em equilíbrio à temperatura  $T$ . Mostre que se tem

$$\frac{\frac{1}{2} m \vec{v}_i^2}{\sqrt{1 - \frac{v_i^2}{c^2}}} = \frac{1}{2} kT .$$

18. Considere um gás constituído por  $N$  partículas independentes contidas num recipiente de volume  $V$ . Admitindo que para essas partículas é válida a chamada aproximação ultrarelativista que consiste em tomar  $E = pc$  (correspondendo a velocidades próximas da luz), deduza a termodinâmica do gás.
19. Considere o cálculo sobre a aplicação da equipartição aos modos normais de um campo electromagnético num recinto paralelepédico (lei de Rayleigh–Jeans). Faça um cálculo análogo para o campo unidimensional associado a uma corda vibrante com extremos fixos a distância finita.
20. (a) Sendo  $\Omega_1(E_1)$  e  $\Omega_2(E_2)$  as funções de estrutura das duas componetes de um dado sistema com função de estrutura  $\Omega(E)$ , prove que se tem

$$\Omega(E) = \int_0^\infty \Omega_1(y) \Omega_2(E - y) dy .$$

- (b) Considerando um sistema energética e materialmente isolado (energia  $E$  e número de partículas  $N$  constantes) constituído por dois subsistemas que podem trocar entre si energia e matéria (partículas), relacione  $\Omega(E, N)$  com  $\Omega_1(E_1, N_1)$  e  $\Omega_2(E_2, N_2)$ , sendo  $E_k$  e  $N_k$  ( $k = 1, 2$ ) a energia e o número de partículas de cada subsistema.

21. Considere a demonstração segundo a qual a maximização de

$$\Pr(H' = E', dE') = \frac{\Omega(E')\Omega''(E'' = E - E')}{\Omega(E)} dE'$$

é equivalente, sob certas condições, à igualdade de temperaturas de dois corpos macroscópicos em contacto térmico, estando isolado o conjunto desses dois corpos. Generalize essa demonstração para o caso em que os dois corpos podem trocar partículas entre si, sendo constante o número total de partículas.

22. Deduza para a distribuição gran-canónica o resultado correpondente aos dois lemas de Gibbs deduzidos para a distribuição canónica.
23. Seja uma partícula com momento dipolar  $\vec{p}$  (isto é, em presença de um campo eléctrico  $\vec{E}$ , a energia de interacção entre a partícula e o campo vem dada por  $-\vec{p} \cdot \vec{E}$ ), sendo  $\vec{p}$  de módulo constante e orientação qualquer. Determine a polarização de um gás constituído por  $N \gg 1$  dessas partículas, em equilíbrio à temperatura  $T$  e em presença de um campo eléctrico constante  $\vec{E}$ .
24. A dedução anterior transpõe-se imediatamente para o caso de um gás em equilíbrio à temperatura  $T$ , formado por  $N \gg 1$  partículas idênticas, todas com momento magnético  $\vec{\mu}$  (de módulo constante e orientação qualquer). Sob a acção de um campo magnético constante  $\vec{B}$ , a energia (magnética) de cada partícula vem dada por  $H_m \equiv -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ . Determine a magnetização do gás e a susceptibilidade magnética. Mostre que para altas temperaturas se obtém a lei de Curie,  $M \propto T^{-1}$ , e determine a constante de proporcionalidade.
25. Considere uma situação idêntica à do problema 24, mas supondo agora a discretização dos níveis de energia magnética, ou seja, cada partícula possui um momento magnético intrínseco  $\vec{\mu}$  de tal modo que sob a acção de um campo magnético constante  $\vec{B}$  cada dipolo  $\vec{\mu}$  só pode estar orientado paralela ou antiparalelamente a  $\vec{B}$ . Determine a magnetização e a susceptibilidade magnética, e compare com os resultados do problema 24.
26. Consideremos um gás em equilíbrio à temperatura  $T$ , constituído por  $N \gg 1$  partículas de carga eléctrica (comparar com as condições físicas do gás nos problemas anteriores, 23–25). Sendo

$$H = \sum_s \left( \frac{\vec{p}_s^2}{2m} + U(\vec{r}_s) \right) = H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots)$$

o hamiltoniano do sistema na ausência de campos exteriores, sabe-se que na presença de um campo magnético  $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$ , a energia do gás é dada por

$$\begin{aligned} H' &= \sum_s \left( \frac{1}{2m} \left( \vec{p}_s^2 \frac{e_s}{c} \vec{A}(\vec{r}_s) \right)^2 + U(\vec{r}_s) \right) = \\ &= H \left( \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{p}_1 - \frac{e_1}{c} \vec{A}(\vec{r}_1), \vec{p}_2 - \frac{e_2}{c} \vec{A}(\vec{r}_2), \dots \right), \end{aligned}$$

onde  $\vec{r}_s$ ,  $\vec{p}_s$  e  $e_s$  designam respectivamente a posição, impulsão e carga eléctrica da partícula número  $s$ . Mostre que neste contexto (Física Estatística Clássica) não existe diamagnetismo, ou seja,

$$\frac{\partial \Psi}{\partial B} = 0 .$$

## Teoria do Movimento Browniano

- Um gás ideal constituído por  $N$  partículas independentes contidas no volume  $V$  e em equilíbrio à temperatura  $T$  está sujeito a um campo exterior derivando de potencial  $U = U(\vec{r})$ . Calcule a probabilidade de encontrar  $n$  partículas num volume  $v < V$ . Considere os casos  $N \gg n$  e  $1 \ll n \simeq \bar{n} \ll N$ . Considere também o caso de inexistência de potencial.

*Nota.* Este problema tem vários desenvolvimentos possíveis. Recomenda-se a resolução sob a orientação do professor.

- Considere uma partícula deslocando-se aleatoriamente sobre uma recta, de tal modo que no deslocamento número  $j$  a sua posição só pode variar de  $\alpha_j$  ou  $\beta_j$  (constantes) e com igual probabilidade. Utilizando o teorema de Markov determine a variação total da posição da partícula ao fim de  $N$  deslocamentos. Estude o caso particular  $\alpha_j = \pm\Delta, \beta_j = \mp\Delta$ .
- O teorema de Markov dá a expressão da densidade de probabilidade  $W_N(\vec{R})$  para que uma dada partícula partindo da origem e sofrendo deslocamentos aleatórios se encontre em  $\vec{R}$  ao fim de  $N$  deslocamentos. Nesta evolução a partícula encontrar-se-á numa certa posição  $\vec{R}'$  ao fim de  $N' < N$  deslocamentos. Considerando o caso unidimensional, prove que a aditividade do teorema de Markov calculando directamente a expressão

$$\int_{\vec{R}'} W_{N'}^{(1 \rightarrow N')}(\vec{R}') \cdot W_{N-N'}^{(N'+1 \rightarrow N)}(\vec{R} - \vec{R}') dR' .$$

- (O seguinte é uma versão do teorema H). Considere um processo de difusão browniana de uma partícula de massa unitária em presença de uma força exterior derivando de potencial  $\vec{\Gamma} = -\text{grad}_{(\vec{r})} U(\vec{r})$ . Admita que o processo é regido pela equação de Smoluchovski e que a cada instante é possível definir uma “energia livre”  $\psi(t) \equiv \bar{U} - TS$ , em que

$$\bar{U} = \int U(\vec{r}) w(\vec{r}, t) d\vec{r} = \bar{U}(t)$$

$$S \equiv -k \overline{\log w} = -k \int w(\vec{r}, t) \log w(\vec{r}, t) d\vec{r} = S(t) .$$

A integração é realizada em todo o domínio espacial onde tem lugar o processo de difusão.

- Mostre que se tem  $\frac{d\psi}{dt} \leq 0$ .
- Prove que o valor mínimo da energia livre (considerada como funcional da distribuição de probabilidade  $w(\vec{r}, t)$ ) se obtém quando  $w$  é uma distribuição boltzmanniana.

## Física Estatística Quântica

1. Considere a matriz densidade  $\rho$  correspondente a um conjunto de sistemas quânticos.
  - (a) Mostre que o valor médio de uma grandeza física a que está associado o operador  $F$  é dado por  $\text{Tr}(\rho F)$ .
  - (b) Mostre ainda que a evolução no tempo da matriz densidade é regida pela equação

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}, \rho] .$$

2. Determine o número de estados quânticos possíveis para uma partícula livre de massa  $m$ , contida no interior de um cubo de aresta unitária e com energia compreendida entre 0 e  $E$ . Compare o resultado com a correspondente expressão do volume das fases em Mecânica Clássica.
3. Considere a dedução da distribuição de Bose–Einstein e Fermi–Dirac a partir da colectividade canónica e da determinação da distribuição mais provável. Prove que, tal como em Mecânica Estatística Clássica, se chega aos mesmos resultados partindo da colectividade microcanónica.
4. A curva correspondente à lei de Planck para a radiação do corpo negro tem um máximo para uma certa frequência  $\nu_{\max}$ . Determine a dependência de  $\nu_{\max}$  na temperatura.
5. Determine o calor específico a baixas temperaturas de um sólido traduzido pelo modelo seguinte devido a Debye:
  - (a) O conjunto de  $N$  átomos constituindo o sólido é considerado, para efeitos do cálculo da sua energia, como um conjunto de  $3N$  osciladores/modos normais cujas frequências se distribuem ao longo de um intervalo superiormente limitado  $\omega \in (0, \omega_{\max})$ .
  - (b) O número de modos por unidade de frequência é igual ao valor  $\frac{dN(\omega)}{d\omega}$  correspondente a um meio contínuo onde as ondas correspondentes a vibrações longitudinais e transversais (estas eventualmente com polarização) se propagam com uma certa velocidade  $v$ . (Esta aproximação só é naturalmente válida no domínio das baixas frequências, ou seja, dos comprimentos de onda grandes comparados com as distâncias interatómicas.)

Mostre que para um sólido uni- ou bidimensional o calor específico a baixas temperaturas seria proporcional a  $T$  e  $T^2$ , respectivamente.

6. Considerando um sistema em equilíbrio à temperatura  $T$ , relacione o seu calor específico  $C_v$  com o desvio médio quadrático da sua energia,  $\sigma^2 \equiv \overline{E^2} - \overline{E}^2$ . Mostre que para um sólido em equilíbrio à temperatura  $T$  e cujo calor específico obedece à lei de Debye se tem  $\sigma^2 \propto T^5$ .



7. Utilizando a distribuição gran-canónica,

$$\Pr(n) = \mathcal{V}(n) \cdot e^{\frac{1}{kT} \left( \Omega + \sum_s (\mu - \epsilon_s) n_s \right)} = \left[ \mathcal{V}(n) \cdot e^{\frac{1}{kT} \left( \Omega + \sum_s (\underline{\mu}_s - \epsilon_s) n_s \right)} \right]_{\mu_s = \mu},$$

prove as seguintes fórmulas para as flutuações dos números de ocupação:

$$\overline{(n - \bar{n}_i)(n - \bar{n}_k)} = \begin{cases} \delta_{ik} \cdot \bar{n}_k & \text{(clássico)} \\ \delta_{ik} \cdot \bar{n}_k (1 \mp \bar{n}_k) & \begin{matrix} \text{(BE)} \\ \text{(FD)} \end{matrix} \end{cases}.$$

*Sugestão:* parta da condição de normalização e calcule  $\frac{\partial^2}{\partial \mu_i \partial \mu_k}$ .

8. Utilizando a distribuição gran-canónica, determine a forma aproximada da equação de estado dum gás perfeito quântico (distribuições de Bose–Einstein ou de Fermi–Dirac).

*Nota.* A partir da fórmula (da termodinâmica clássica)  $\Psi + pV \equiv G(T, p, N) = \mu N$  e de  $\Omega = \Psi - \mu N$ , conclui-se que  $\Omega = -pV$ ! O resultado pretendido decorre da comparação das duas relações,

$$\Omega = -pV \quad \text{e} \quad N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu},$$

nas quais se introduz as expressões conhecidas de  $\Omega$  (consoante as diferentes distribuições), procedendo em seguida a aproximações em

$$p_s \equiv e^{\frac{\mu - \epsilon_s}{kT}} \ll 1,$$

em que se desprezam os termos  $p_s^m$  com  $m > 2$ .

9. Considerando a distribuição gran-canónica para um conjunto de partículas em que são fixados o número total de partículas  $\bar{N}$  e energia média total  $\bar{E}$ , prove que a distribuição dos números de ocupação que maximiza o valor da entropia,

$$S_{\text{(clássico)}} = -k \sum_s \bar{n}_s \cdot \log \bar{n}_s + k \sum_s \bar{n}_s$$

e

$$S_{\text{(BE/FD)}} = -k \sum_s \bar{n}_s \cdot \log \bar{n}_s \pm k \sum_s (1 \pm \bar{n}_s) \log(1 \pm \bar{n}_s)$$

é dado, respectivamente, pelas distribuições

$$\bar{n}_s = \begin{cases} \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_s}{kT}\right) & \text{(clássico)} \\ \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_s - \mu}{kT}\right) \mp 1} & \begin{matrix} \text{(BE)} \\ \text{(FD)} \end{matrix} \end{cases}.$$

# GNU Free Documentation License

Version 1.2, November 2002

Copyright © 2000,2001,2002 Free Software Foundation, Inc.

59 Temple Place, Suite 330, Boston, MA 02111-1307 USA

Everyone is permitted to copy and distribute verbatim copies of this license document, but changing it is not allowed.

## PREAMBLE

The purpose of this License is to make a manual, textbook, or other functional and useful document “free” in the sense of freedom: to assure everyone the effective freedom to copy and redistribute it, with or without modifying it, either commercially or noncommercially. Secondly, this License preserves for the author and publisher a way to get credit for their work, while not being considered responsible for modifications made by others.

This License is a kind of “copyleft”, which means that derivative works of the document must themselves be free in the same sense. It complements the GNU General Public License, which is a copyleft license designed for free software.

We have designed this License in order to use it for manuals for free software, because free software needs free documentation: a free program should come with manuals providing the same freedoms that the software does. But this License is not limited to software manuals; it can be used for any textual work, regardless of subject matter or whether it is published as a printed book. We recommend this License principally for works whose purpose is instruction or reference.

## 1 APPLICABILITY AND DEFINITIONS

This License applies to any manual or other work, in any medium, that contains a notice placed by the copyright holder saying it can be distributed under the terms of this License. Such a notice grants a world-wide, royalty-free license, unlimited in duration, to use that work under the conditions stated herein. The “Document”, below, refers to any such manual or work. Any member of the public is a licensee, and is addressed as “you”. You accept the license if you copy, modify or distribute the work in a way requiring permission under copyright law.

A “Modified Version” of the Document means any work containing the Document or a portion of it, either copied verbatim, or with modifications and/or translated into another

language.

A “Secondary Section” is a named appendix or a front-matter section of the Document that deals exclusively with the relationship of the publishers or authors of the Document to the Document’s overall subject (or to related matters) and contains nothing that could fall directly within that overall subject. (Thus, if the Document is in part a textbook of mathematics, a Secondary Section may not explain any mathematics.) The relationship could be a matter of historical connection with the subject or with related matters, or of legal, commercial, philosophical, ethical or political position regarding them.

The “Invariant Sections” are certain Secondary Sections whose titles are designated, as being those of Invariant Sections, in the notice that says that the Document is released under this License. If a section does not fit the above definition of Secondary then it is not allowed to be designated as Invariant. The Document may contain zero Invariant Sections. If the Document does not identify any Invariant Sections then there are none.

The “Cover Texts” are certain short passages of text that are listed, as Front-Cover Texts or Back-Cover Texts, in the notice that says that the Document is released under this License. A Front-Cover Text may be at most 5 words, and a Back-Cover Text may be at most 25 words.

A “Transparent” copy of the Document means a machine-readable copy, represented in a format whose specification is available to the general public, that is suitable for revising the document straightforwardly with generic text editors or (for images composed of pixels) generic paint programs or (for drawings) some widely available drawing editor, and that is suitable for input to text formatters or for automatic translation to a variety of formats suitable for input to text formatters. A copy made in an otherwise Transparent file format whose markup, or absence of markup, has been arranged to thwart or discourage subsequent modification by readers is not Transparent. An image format is not Transparent if used for any substantial amount of text. A copy that is not “Transparent” is called “Opaque”.

Examples of suitable formats for Transparent copies include plain ASCII without markup, Texinfo input format,  $\text{\LaTeX}$  input format, SGML or XML using a publicly available DTD, and standard-conforming simple HTML, PostScript or PDF designed for human modification. Examples of transparent image formats include PNG, XCF and JPG. Opaque formats include proprietary formats that can be read and edited only by proprietary word processors, SGML or XML for which the DTD and/or processing tools are not generally available, and the machine-generated HTML, PostScript or PDF produced by some word processors for output purposes only.

The “Title Page” means, for a printed book, the title page itself, plus such following pages as are needed to hold, legibly, the material this License requires to appear in the title page. For works in formats which do not have any title page as such, “Title Page” means the text near the most prominent appearance of the work’s title, preceding the beginning of the body of the text.

A section “Entitled XYZ” means a named subunit of the Document whose title either is precisely XYZ or contains XYZ in parentheses following text that translates XYZ in another language. (Here XYZ stands for a specific section name mentioned below, such as “Acknowledgements”, “Dedications”, “Endorsements”, or “History”.) To “Preserve the Title” of such a section when you modify the Document means that it remains a section “Entitled XYZ” according to this definition.

The Document may include Warranty Disclaimers next to the notice which states that

this License applies to the Document. These Warranty Disclaimers are considered to be included by reference in this License, but only as regards disclaiming warranties: any other implication that these Warranty Disclaimers may have is void and has no effect on the meaning of this License.

## 2 VERBATIM COPYING

You may copy and distribute the Document in any medium, either commercially or noncommercially, provided that this License, the copyright notices, and the license notice saying this License applies to the Document are reproduced in all copies, and that you add no other conditions whatsoever to those of this License. You may not use technical measures to obstruct or control the reading or further copying of the copies you make or distribute. However, you may accept compensation in exchange for copies. If you distribute a large enough number of copies you must also follow the conditions in section 3.

You may also lend copies, under the same conditions stated above, and you may publicly display copies.

## 3 COPYING IN QUANTITY

If you publish printed copies (or copies in media that commonly have printed covers) of the Document, numbering more than 100, and the Document's license notice requires Cover Texts, you must enclose the copies in covers that carry, clearly and legibly, all these Cover Texts: Front-Cover Texts on the front cover, and Back-Cover Texts on the back cover. Both covers must also clearly and legibly identify you as the publisher of these copies. The front cover must present the full title with all words of the title equally prominent and visible. You may add other material on the covers in addition. Copying with changes limited to the covers, as long as they preserve the title of the Document and satisfy these conditions, can be treated as verbatim copying in other respects.

If the required texts for either cover are too voluminous to fit legibly, you should put the first ones listed (as many as fit reasonably) on the actual cover, and continue the rest onto adjacent pages.

If you publish or distribute Opaque copies of the Document numbering more than 100, you must either include a machine-readable Transparent copy along with each Opaque copy, or state in or with each Opaque copy a computer-network location from which the general network-using public has access to download using public-standard network protocols a complete Transparent copy of the Document, free of added material. If you use the latter option, you must take reasonably prudent steps, when you begin distribution of Opaque copies in quantity, to ensure that this Transparent copy will remain thus accessible at the stated location until at least one year after the last time you distribute an Opaque copy (directly or through your agents or retailers) of that edition to the public.

It is requested, but not required, that you contact the authors of the Document well before redistributing any large number of copies, to give them a chance to provide you with an updated version of the Document.

## 4 MODIFICATIONS

You may copy and distribute a Modified Version of the Document under the conditions of sections 2 and 3 above, provided that you release the Modified Version under precisely this License, with the Modified Version filling the role of the Document, thus licensing distribution and modification of the Modified Version to whoever possesses a copy of it. In addition, you must do these things in the Modified Version:

- A. Use in the Title Page (and on the covers, if any) a title distinct from that of the Document, and from those of previous versions (which should, if there were any, be listed in the History section of the Document). You may use the same title as a previous version if the original publisher of that version gives permission.
- B. List on the Title Page, as authors, one or more persons or entities responsible for authorship of the modifications in the Modified Version, together with at least five of the principal authors of the Document (all of its principal authors, if it has fewer than five), unless they release you from this requirement.
- C. State on the Title page the name of the publisher of the Modified Version, as the publisher.
- D. Preserve all the copyright notices of the Document.
- E. Add an appropriate copyright notice for your modifications adjacent to the other copyright notices.
- F. Include, immediately after the copyright notices, a license notice giving the public permission to use the Modified Version under the terms of this License, in the form shown in the Addendum below.
- G. Preserve in that license notice the full lists of Invariant Sections and required Cover Texts given in the Document's license notice.
- H. Include an unaltered copy of this License.
- I. Preserve the section Entitled "History", Preserve its Title, and add to it an item stating at least the title, year, new authors, and publisher of the Modified Version as given on the Title Page. If there is no section Entitled "History" in the Document, create one stating the title, year, authors, and publisher of the Document as given on its Title Page, then add an item describing the Modified Version as stated in the previous sentence.
- J. Preserve the network location, if any, given in the Document for public access to a Transparent copy of the Document, and likewise the network locations given in the Document for previous versions it was based on. These may be placed in the "History" section. You may omit a network location for a work that was published at least four years before the Document itself, or if the original publisher of the version it refers to gives permission.
- K. For any section Entitled "Acknowledgements" or "Dedications", Preserve the Title of the section, and preserve in the section all the substance and tone of each of the contributor acknowledgements and/or dedications given therein.

- L. Preserve all the Invariant Sections of the Document, unaltered in their text and in their titles. Section numbers or the equivalent are not considered part of the section titles.
- M. Delete any section Entitled “Endorsements”. Such a section may not be included in the Modified Version.
- N. Do not retitle any existing section to be Entitled “Endorsements” or to conflict in title with any Invariant Section.
- O. Preserve any Warranty Disclaimers.

If the Modified Version includes new front-matter sections or appendices that qualify as Secondary Sections and contain no material copied from the Document, you may at your option designate some or all of these sections as invariant. To do this, add their titles to the list of Invariant Sections in the Modified Version’s license notice. These titles must be distinct from any other section titles.

You may add a section Entitled “Endorsements”, provided it contains nothing but endorsements of your Modified Version by various parties—for example, statements of peer review or that the text has been approved by an organization as the authoritative definition of a standard.

You may add a passage of up to five words as a Front-Cover Text, and a passage of up to 25 words as a Back-Cover Text, to the end of the list of Cover Texts in the Modified Version. Only one passage of Front-Cover Text and one of Back-Cover Text may be added by (or through arrangements made by) any one entity. If the Document already includes a cover text for the same cover, previously added by you or by arrangement made by the same entity you are acting on behalf of, you may not add another; but you may replace the old one, on explicit permission from the previous publisher that added the old one.

The author(s) and publisher(s) of the Document do not by this License give permission to use their names for publicity for or to assert or imply endorsement of any Modified Version.

## 5 COMBINING DOCUMENTS

You may combine the Document with other documents released under this License, under the terms defined in section 4 above for modified versions, provided that you include in the combination all of the Invariant Sections of all of the original documents, unmodified, and list them all as Invariant Sections of your combined work in its license notice, and that you preserve all their Warranty Disclaimers.

The combined work need only contain one copy of this License, and multiple identical Invariant Sections may be replaced with a single copy. If there are multiple Invariant Sections with the same name but different contents, make the title of each such section unique by adding at the end of it, in parentheses, the name of the original author or publisher of that section if known, or else a unique number. Make the same adjustment to the section titles in the list of Invariant Sections in the license notice of the combined work.

In the combination, you must combine any sections Entitled “History” in the various original documents, forming one section Entitled “History”; likewise combine any sections

Entitled “Acknowledgements”, and any sections Entitled “Dedications”. You must delete all sections Entitled “Endorsements”.

## 6 COLLECTIONS OF DOCUMENTS

You may make a collection consisting of the Document and other documents released under this License, and replace the individual copies of this License in the various documents with a single copy that is included in the collection, provided that you follow the rules of this License for verbatim copying of each of the documents in all other respects.

You may extract a single document from such a collection, and distribute it individually under this License, provided you insert a copy of this License into the extracted document, and follow this License in all other respects regarding verbatim copying of that document.

## 7 AGGREGATION WITH INDEPENDENT WORKS

A compilation of the Document or its derivatives with other separate and independent documents or works, in or on a volume of a storage or distribution medium, is called an “aggregate” if the copyright resulting from the compilation is not used to limit the legal rights of the compilation’s users beyond what the individual works permit. When the Document is included in an aggregate, this License does not apply to the other works in the aggregate which are not themselves derivative works of the Document.

If the Cover Text requirement of section 3 is applicable to these copies of the Document, then if the Document is less than one half of the entire aggregate, the Document’s Cover Texts may be placed on covers that bracket the Document within the aggregate, or the electronic equivalent of covers if the Document is in electronic form. Otherwise they must appear on printed covers that bracket the whole aggregate.

## 8 TRANSLATION

Translation is considered a kind of modification, so you may distribute translations of the Document under the terms of section 4. Replacing Invariant Sections with translations requires special permission from their copyright holders, but you may include translations of some or all Invariant Sections in addition to the original versions of these Invariant Sections. You may include a translation of this License, and all the license notices in the Document, and any Warranty Disclaimers, provided that you also include the original English version of this License and the original versions of those notices and disclaimers. In case of a disagreement between the translation and the original version of this License or a notice or disclaimer, the original version will prevail.

If a section in the Document is Entitled “Acknowledgements”, “Dedications”, or “History”, the requirement (section 4) to Preserve its Title (section 1) will typically require changing the actual title.

## 9 TERMINATION

You may not copy, modify, sublicense, or distribute the Document except as expressly provided for under this License. Any other attempt to copy, modify, sublicense or distribute the Document is void, and will automatically terminate your rights under this License. However, parties who have received copies, or rights, from you under this License will not have their licenses terminated so long as such parties remain in full compliance.

## 10 FUTURE REVISIONS OF THIS LICENSE

The Free Software Foundation may publish new, revised versions of the GNU Free Documentation License from time to time. Such new versions will be similar in spirit to the present version, but may differ in detail to address new problems or concerns. See <http://www.gnu.org/copyleft/>.

Each version of the License is given a distinguishing version number. If the Document specifies that a particular numbered version of this License “or any later version” applies to it, you have the option of following the terms and conditions either of that specified version or of any later version that has been published (not as a draft) by the Free Software Foundation. If the Document does not specify a version number of this License, you may choose any version ever published (not as a draft) by the Free Software Foundation.

## ADDENDUM: How to use this License for your documents

To use this License in a document you have written, include a copy of the License in the document and put the following copyright and license notices just after the title page:

Copyright © YEAR YOUR NAME. Permission is granted to copy, distribute and/or modify this document under the terms of the GNU Free Documentation License, Version 1.2 or any later version published by the Free Software Foundation; with no Invariant Sections, no Front-Cover Texts, and no Back-Cover Texts. A copy of the license is included in the section entitled “GNU Free Documentation License”.

If you have Invariant Sections, Front-Cover Texts and Back-Cover Texts, replace the “with... Texts.” line with this:

with the Invariant Sections being LIST THEIR TITLES, with the Front-Cover Texts being LIST, and with the Back-Cover Texts being LIST.

If you have Invariant Sections without Cover Texts, or some other combination of the three, merge those two alternatives to suit the situation.

If your document contains nontrivial examples of program code, we recommend releasing these examples in parallel under your choice of free software license, such as the GNU General Public License, to permit their use in free software.