

FÍSICA ESTATÍSTICA

Exercícios Resolvidos*

José Vassalo Pereira

Problema para a resolução de Amínia, 1º ano, 2011, p. 10

$$P_{\text{res}}(PR \in D \subset \mathbb{Z}_E) \propto \int_D \frac{dZ}{|g_{\text{ad}}(Z)|}$$

*editados por J P Mimoso e A Nunes

Física Estatística Clássica - Enunciados

1.1 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 este espaço uma função de peso que corresponda a uma medida invariante.

1.2 Mostre que a medida

$$M(D) \equiv \int_D dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n$$

definida no espaço das fases é invariante para uma transformação canónica.

1.3 Considerando o plano enquadrado pelas variáveis (q, \dot{q}) 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 atrito proporcional à velocidade e pequeno.

1.4 Verifique a conservação da extensão em fase no choque elástico entre duas partículas que se movem ao longo de uma linha recta. Sugestão: Considere os valores das variáveis canónicas imediatamente antes e depois do choque.

1.5 Considere um conjunto de sistemas hamiltonianos idênticos, N-dimensionais, em número suficientemente grande para que se possa definir uma densidade associada aos pontos representativos (PR's) 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, a variação da densidade $\rho(x, y, z, t)$ de um fluido no espaço habitual 3-dimensional. Para ambos os casos é válida a equação de continuidade $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0$, 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 $\vec{v} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{p}_N)$. 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 $dV = dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n$ (teorema de Liouville).

1.6 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 Γ , obedecendo ao teorema de Liouville e tal que $\rho(|qq| \rightarrow \infty) = \rho(|pp| \rightarrow \infty) = 0$. Admitindo que o Hamiltoniano é da forma $H = H(q, p) = T(pp) + V(qq)$ (variáveis distribuídas separadamente por T e V), prove que

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{D_t} F(\rho) dq dp \right) = 0,$$

onde F é uma função qualquer de classe C^1 , sendo $F(0) = 0$. (NB: O integral é tomado em todo o espaço das fases Γ).

1.7 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 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).

1.8 Seja $f(\vec{x} = (q, p))$ uma função definida no espaço das fases $\Gamma \equiv (q, p)$ e $\bar{f}(P)$ a média temporal de f ao longo da trajectória que parte em $t = 0$ de um dado ponto P de Γ :

$$\bar{f}(P) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{\tau} f(\vec{x} = \vec{\varphi}(P, t)) dt.$$

(Por $\vec{\varphi}(P, t)$ designamos portanto uma trajectória em Γ que admite P como condição inicial no instante $t = 0$). Admitindo que este limite existe para todos os pontos P de Γ , mostre que o seu valor não depende do ponto (sobre a mesma trajectória) escolhido para ponto inicial. NB: Admita que $H = H(q, p) = cte.$, donde a autonomia das equações de evolução.

1.9 Considere um oscilador harmónico, anisotrópico e tridimensional e escreva as equações do seu movimento em variáveis angulares e de acção. Mostre que para que a trajectória do ponto representativo (PR) sobre a superfície toroidal definida por $J_i = const.$, $i = 1, 2, 3$ seja fechada é C.N.S. que os quocientes das frequências sejam racionais.

1.10 Calcule a medida $V(E)$ do volume do espaço das fases para os seguintes sistemas:

a) Oscilador uni-dimensional;

b) Partícula relativista com energia E movendo-se num domínio tridimensional finito.

1.11 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.

1.12 Seja um sistema hamiltoniano descrito por N pares de coordenadas canónicas $q_1, p_1, q_2, p_2, \dots, q_N, p_N$ com $N \gg 1$, e uma colectividade constituída por um grande número de sistemas idênticos a este, com valores das suas energias entre 0 e E . Admitindo que $V(E) \propto E^{kN}$, mostre que a energia média dessa colectividade tende para E quando N tende para infinito.

1.13 Verifique que no caso da distribuição micro-canónica (MC) a expressão $-k \overline{\log \text{Prob}}$ dá o valor da entropia.

1.14 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.

a) Determine a pressão que se exerce sobre a parede do topo do cilindro e a posição do centro de massa do gás.

b) Estude o caso limite correspondente à altura infinita.

1.15 Um gás ideal com N partículas idênticas de massa m em equilíbrio à temperatura T está contido no interior de um cilindro vertical fechado no 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.

1.16 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

$$\overline{F \frac{\partial H}{\partial q_n}} = kT \overline{\frac{\partial F}{\partial q_n}}, \quad \overline{F \frac{\partial H}{\partial p_n}} = kT \overline{\frac{\partial F}{\partial p_n}}.$$

1.17 Determine o valor médio da energia de uma partícula unidimensional em equilíbrio com um termostato à temperatura T e movendo-se sob a acção de um potencial da forma $U(q) = \beta_0 q^{2n}$, com n inteiro e $\beta_0 > 0$ constante.

1.18 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 $\phi_{ij} = \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$, o hamiltoniano do gás vem dado por

$$H(r, p) = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + \sum_{k,i:1 \leq k < i \leq N} \phi_{ik}.$$

a) Mostre que a função de partição deste gás se pode escrever sob a forma $Z = Z_0 Z_{int}$, em que Z_0 é a função de partição do gás ideal e

$$Z_{int} \equiv \frac{1}{V^N} \int \dots \int \exp \left(-\frac{1}{kT} \sum_{k,i:1 \leq k < i \leq N} \phi_{ik} \right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N.$$

b) Definindo $f \equiv \exp \left(-\frac{\phi}{kT} \right) - 1$ e supondo que se tem $\frac{\phi}{kT} \ll 1$ (discuta as duas hipóteses físicas traduzidas por esta; desigualdade!), prove que

$$Z_{int} = 1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int_0^{+\infty} f(r) 4\pi r^2 dr \equiv 1 + C$$

e que a equação de estado tem a forma $pV = kT \left(N - \frac{C}{C+1} \right)$.

1.19 Considere um gás de partículas relativistas em que a partícula i tem impulsão e energia iguais a

$$\vec{p}_i = \frac{m\vec{v}_i}{\sqrt{1 - \frac{v_i^2}{c^2}}}, \quad E_i = \sqrt{c^2 p_i^2 + m^2 c^4}$$

em equilíbrio à temperatura T . Mostre que se tem

$$\frac{1}{2} \frac{m\vec{v}_i^2}{\sqrt{1 - \frac{v_i^2}{c^2}}} = \frac{1}{2} kT.$$

1.20 Considere um gás constituído por N partículas independentes contidas num recipiente de volume V . Admitindo que para essas partículas é válida a chamada aproximação ultra-relativista que consiste em tomar $E = pc$ (correspondendo a velocidades próximas das da luz), deduza a termodinâmica do gás.

1.21 Considere o cálculo apresentado na aula teórica sobre a aplicação da equipartição aos modos normais de um campo electromagnético num recinto paralelepipedico (lei de Rayleigh-Jeans). Faça um cálculo análogo para o campo unidimensional associado a uma corda vibrante com extremos fixos a distância finita.

1.22 a) Sendo $\Omega_1(E_1)$, $\Omega_2(E_2)$ as funções de estrutura das duas componentes 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.

1.23 Considere a demonstração segundo a qual a maximização de

$$\text{Prob}(H' = E', dE') = \frac{\Omega'(E') \Omega''(E'' = E - E')}{\Omega(E)} dE'$$

é equivalente, sob certas condições, à igualdade de temperaturas de dois corpos macroscópicos em contacto térmico, estando isolado o conjunto desse dois corpos. Generalise essa demonstração para o caso em que os dois corpos podem trocar partículas entre si, sendo constante o número total das partículas.

1.24 Deduza para a distribuição gran-canónica o resultado correspondente aos dois lemas de Gibbs deduzidos para a distribuição canónica.

1.25 Seja uma partícula com momento dipolar \vec{p} (isto é, em presença de um campo eléctrico \vec{E} , a energia de interacção entre uma 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 $N \gg 1$ destas partículas, em equilíbrio à temperatura T e em presença de um campo eléctrico constante \vec{E} .

1.26 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) da cada partícula vem dada por $H_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. 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.

1.27 Considere uma situação idêntica à do problema anterior, 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 susceptibilidade magnética e compare com os resultados do problema anterior.

Física Estatística Clássica - Resoluções

1.1 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 este espaço uma função de peso que corresponda a uma medida invariante.

Sugestão: Parta da equação () e faça a transformação de variáveis $(q, p) \rightarrow (q, \dot{q})$

Resolução. Considerando no espaço das fases (q, p) uma dada região D_0 e a sua transportada pelo movimento no instante t , D_t , ela estará associada a uma certa família de regiões E_t no espaço (q, \dot{q}) . Então, em virtude do teorema de Liouville e utilizando a transformação de variáveis relacionando (q, p) e (q, \dot{q}) , vem

$$0 = \frac{d}{dt} \left(\int_{D_t} dq_1 dq_2 \dots dq_N dp_1 dp_2 \dots dp_N \right) = \frac{d}{dt} \left(\int_{E_t} |J| dq_1 dq_2 \dots dq_N d\dot{q}_1 d\dot{q}_2 \dots d\dot{q}_N \right),$$

onde J designa o Jacobiano da transformação $(q, \dot{q}) \rightarrow (q, p)$. Como se vê, e a menos de J ser constante, o volume no espaço das coordenadas e velocidades generalizadas não é conservado pelo movimento. Contudo, a própria equação () indica que se se tomar J como uma "função de peso" no espaço (q, \dot{q}) ou seja, se se adoptar como medida da uma certa região E_t nesse espaço a expressão

$$\int_{E_t} |J| dq_1 dq_2 \dots dq_N d\dot{q}_1 d\dot{q}_2 \dots d\dot{q}_N,$$

tal já acontecerá.

Precisemos então a expressão de J . Como os (q, \dot{q}) são independentes, bem como os (q, p) , a sua condensação conduz a

$$J \equiv \frac{\partial(q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N)}{\partial(q_1, q_2, \dots, q_N, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_N)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial q}{\partial q} & \frac{\partial q}{\partial \dot{q}} \\ \frac{\partial p}{\partial q} & \frac{\partial p}{\partial \dot{q}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{\partial p}{\partial \dot{q}} \end{vmatrix} = \left| \frac{\partial^2 L}{\partial q \partial \dot{q}} \right|,$$

sendo L o lagrangeano do sistema. Vemos então que uma condição suficiente para que J seja constante é que exista proporcionalidade entre os momentos generalizados e as velocidades generalizadas - condição que é aliás frequente em muitas situações. ■

1.2 Mostre que a medida

$$M(D) \equiv \int_D dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n$$

definida no espaço das fases é invariante para uma transformação canónica.

Sugestão: Recorde as ideias fundamentais das transformações canónicas e considere, tal como no caso do problema 1.1, o que sucede quando se passa de (q, p) para (Q, P) - mostre que o jacobiano é igual a 1.

Resolução. Dada então uma transformação canónica

$$(q, p) \equiv (q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N) \leftrightarrow (Q_1, Q_2, \dots, Q_N, P_1, P_2, \dots, P_N) \equiv (Q, P)$$

vem

$$M(D) \equiv \int_D dq dp = \int_D \left| \frac{\partial(q, p)}{\partial(Q, P)} \right| dQ dP$$

pelo que temos de mostrar que

$$\left| \frac{\partial(q, p)}{\partial(Q, P)} \right| = 1.$$

Suponhamos então que a transformação admite uma função geradora da forma $W = W(q, Q, t)$ (noutros casos os cálculos são semelhantes). Sendo

$$p = \frac{\partial W}{\partial q}, \quad P = -\frac{\partial W}{\partial Q}$$

segue-se que

$$\begin{aligned} \frac{\partial(q, p)}{\partial(Q, P)} &= \frac{\partial(q, p)}{\partial(q, Q)} \frac{\partial(q, Q)}{\partial(Q, P)} = \frac{\partial(q, p)}{\partial(q, Q)} \left(\frac{\partial(Q, P)}{\partial(q, Q)} \right)^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{\partial q}{\partial q} & \frac{\partial q}{\partial Q} \\ \frac{\partial p}{\partial q} & \frac{\partial p}{\partial Q} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \frac{\partial Q}{\partial q} & \frac{\partial Q}{\partial Q} \\ \frac{\partial P}{\partial q} & \frac{\partial P}{\partial Q} \end{vmatrix}^{-1} = \\ &= \begin{vmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ \frac{\partial p}{\partial q} & \frac{\partial p}{\partial Q} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & \mathbf{1} \\ \frac{\partial P}{\partial q} & \frac{\partial P}{\partial Q} \end{vmatrix}^{-1} = \left| \frac{\partial p}{\partial Q} \right| (-1)^N \left| \frac{\partial P}{\partial q} \right|^{-1} = (-1)^N \left| \frac{\partial^2 W}{\partial q \partial Q} \right| \left| \frac{\partial^2 W}{\partial Q \partial q} \right|^{-1} = (-1)^N \end{aligned}$$

■

1.3 Considerando o plano enquadrado pelas variáveis (q, \dot{q}) determine as trajectórias e a variação temporal do elemento de área $(dq, d\dot{q})$ para os seguintes sistemas:

- Partícula sujeita a uma força de atrito proporcional à velocidade.
- Oscilador harmónico com atrito proporcional à velocidade e pequeno.

Sugestão: Obtenha $q = q(q_0, \dot{q}_0)$ e $\dot{q} = \dot{q}(q_0, \dot{q}_0)$. Verifique o que se passa com o Jacobiano da transformação.

Resolução.

- Da equação do movimento $m \ddot{q} = -k \dot{q}$ vem

$$\dot{q}(t) = \dot{q}_0 e^{-\frac{k}{m}t} \implies q(t) = q_0 + \dot{q}_0 \int_0^t e^{-\frac{k}{m}s} ds = q_0 + \dot{q}_0 \frac{m}{k} (1 - e^{-\frac{k}{m}t}).$$

Donde, atendendo à expressão de $\dot{q}(t)$,

$$q = q_0 + \frac{m}{k}(\dot{q}_0 - \dot{q}) = \text{const. } \dot{q} + \text{const.}'$$

ou seja, as trajectórias são rectas no plano (q, \dot{q}) . Quanto à evolução temporal da medida do elemento de área, vem $dq d\dot{q} = J dq_0 d\dot{q}_0$, com

$$J = \frac{\partial(q, \dot{q})}{\partial(q_0, \dot{q}_0)} = \begin{vmatrix} 1 & \frac{m}{k}(1 - e^{-\frac{k}{m}t}) \\ 0 & e^{-\frac{k}{m}t} \end{vmatrix} = e^{-\frac{k}{m}t},$$

pelo que a medida no espaço (q, \dot{q}) decresce exponencialmente com o tempo.

b) A solução geral da equação do movimento $\ddot{q} + \gamma \dot{q} + \omega_0^2 q = 0$ é, para o oscilador fracamente amortecido, $\gamma^2 < 4 \omega_0^2$,

$$q(t) = e^{-\frac{\gamma}{2}t} (A \cos \omega t + B \sin \omega t)$$

com $\omega^2 = \omega_0^2 - \gamma^2/4$. Então,

$$\dot{q}(t) = e^{-\frac{\gamma}{2}t} (C \cos \omega t + D \sin \omega t),$$

com $C = \omega B - (\gamma/2)A$ e $D = -\omega A - (\gamma/2)B$, e

$$q_0 \equiv q(0) = A, \quad \dot{q}_0 \equiv \dot{q}(0) = C = \omega B - (\gamma/2)A. \quad (1)$$

Resolvendo (1) em ordem a A , B e introduzindo nas expressões da solução geral, obtemos a solução particular para uma condição inicial genérica q_0 , \dot{q}_0 :

$$\begin{aligned} q(t) &= e^{-\frac{\gamma}{2}t} \left(q_0 \cos \omega t + \frac{\dot{q}_0 + (\gamma/2)q_0}{\omega} \sin \omega t \right) \\ \dot{q}(t) &= e^{-\frac{\gamma}{2}t} \left(\dot{q}_0 \cos \omega t - \frac{(\gamma/2)\dot{q}_0 + \omega_0^2 q_0}{\omega} \sin \omega t \right). \end{aligned}$$

No limite $\frac{\gamma^2}{4 \omega_0^2} \rightarrow 0$, $\omega \approx \omega_0$ e temos a seguinte forma aproximada da solução particular

$$\begin{aligned} q(t) &= e^{-\frac{\gamma}{2}t} \left(q_0 \cos \omega t + \frac{\dot{q}_0}{\omega} \sin \omega t \right) \\ \dot{q}(t) &= e^{-\frac{\gamma}{2}t} (\dot{q}_0 \cos \omega t - \omega q_0 \sin \omega t), \end{aligned}$$

que corresponde a um oscilador harmónico cuja amplitude diminui exponencialmente com o tempo. Geometricamente, as trajectórias no espaço (q, \dot{q}) correspondem, mediante o rescalamento $\dot{q} \rightarrow \dot{q}/\omega$, a espirais logarítmicas.

A variação do elemento de área vem regida pelo jacobiano

$$J = \frac{\partial(q, \dot{q})}{\partial(q_0, \dot{q}_0)} = \begin{vmatrix} e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos \omega t & e^{-\frac{\gamma}{2}t} \frac{\sin \omega t}{\omega} \\ -e^{-\frac{\gamma}{2}t} \omega \sin \omega t & e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos \omega t \end{vmatrix} = e^{-\gamma t},$$

diminuindo exponencialmente ao longo do tempo.

■

1.4 Verifique a conservação da extensão em fase no choque elástico entre duas partículas que se movem ao longo de uma linha recta, considerando os valores das variáveis canónicas imediatamente antes e depois do choque.

Sugestão: Na hipótese do choque ser elástico, obtenha os p e os q depois do choque em função dos seus valores antes do choque. Uma vez mais analise o que sucede ao Jacobiano dessa "transformação".

Resolução. Tudo se reduz a verificar a conservação da extensão em fase "durante" o choque, já que "fora" do choque as partículas evoluem sem qualquer interacção, sendo óbvio que a extensão em fase é então conservada. Designemos então por q_1, p_1 e q_2, p_2 os valores das coordenadas canónicas das partículas 1 e 2 imediatamente antes do choque, e por q'_1, p'_1 e q'_2, p'_2 os valores imediatamente a seguir ao choque. Para o choque elástico, a conservação da energia e da impulsão exprime-se por

$$\begin{cases} \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} = \frac{p_1'^2}{2m_1} + \frac{p_2'^2}{2m_2} \\ p_1 + p_2 = p'_1 + p'_2 \end{cases} \implies \begin{cases} m_2(p_1^2 - p_1'^2) = m_1(p_2'^2 - p_2^2) \\ p_1 - p'_1 = p'_2 - p_2 \end{cases},$$

e substituindo a segunda identidade na primeira vem

$$\begin{cases} m_2(p_1 + p'_1) = m_1(p_2 + p'_2) \\ p_1 - p'_1 = p'_2 - p_2 \end{cases}.$$

É imediato resolver este sistema linear em ordem a p'_1, p'_2 para obter

$$\begin{cases} p'_1 = \delta p_1 + 2\mu_1 p_2 \\ p'_2 = 2\mu_2 p_1 - \delta p_2 \end{cases}, \quad (2)$$

onde $\delta = (m_1 - m_2)/(m_1 + m_2)$, $\mu_i = m_i/(m_1 - m_2)$, $i = 1, 2$. Usando as equações (2), e atendendo a que devemos tomar $q'_1 = q_1$, $q'_2 = q_2$, é fácil calcular o jacobiano da transformação associada à colisão elástica:

$$J = \frac{\partial(q'_1, q'_2, p'_1, p'_2)}{\partial(q_1, q_2, p_1, p_2)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial q'_1}{\partial q_1} & \frac{\partial q'_1}{\partial q_2} \\ \frac{\partial q'_2}{\partial q_1} & \frac{\partial q'_2}{\partial q_2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{\partial p'_1}{\partial p_1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial p'_1}{\partial p_1} \\ \frac{\partial p'_1}{\partial p_2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \delta & 2\mu_1 \\ 2\mu_2 & -\delta \end{vmatrix} = -1.$$

Assim, $|J| = 1$. ■

1.5 Considere um conjunto de sistemas hamiltonianos idênticos, N-dimensionais, em número suficientemente grande para que se possa definir uma densidade associada aos pontos representativos (PR's) 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, a variação da densidade $\rho(x, y, z, t)$ de um fluido no espaço habitual 3-dimensional. Para ambos os casos é válida a equação de continuidade $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0$ 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 $\vec{v} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{p}_N, t)$. No âmbito desta interpretação hidrodinâmica da representação de um colectivo de sistemas no espaço das fases deduz a conservação da medida do volume em fase $dV = dq_1 dq_2 \dots dq_N dp_1 dp_2 \dots dp_N$ (teorema de Liouville).

Sugestão: Parta da equação da continuidade que surge no enunciado. Verifique que o campo de velocidades $\vec{v} = (\dot{q}, \dot{p})$ é "incompressível" (i.e., satisfaz a $\nabla \cdot \vec{v} = 0$). Tenha em conta que a derivada total hidrodinâmica é $\frac{\partial}{\partial t}(\cdot) + \vec{v} \cdot \nabla(\cdot)$ e deduz que $\frac{d\rho}{dt} = 0$. Conclua que o volume de D_t se conserva.

Resolução (Kahan, pp. 474 e seguintes). Em virtude das hipóteses sobre o grande número de sistemas, podemos definir uma densidade $\rho(q_1, q_2, \dots, p_N, t)$ tal que $\rho(q_1, q_2, \dots, p_N, t) dq dp$ designa o número de sistemas cujos PR's se encontram na região do espaço das fases $(q, p; q + dq, p + dp)$, de medida $\prod_{i=1}^N dq_i dp_i$. No que se segue vamos determinar a variação de ρ ao longo do movimento.

Começemos por recordar a distinção entre a variação (no tempo) de uma dada grandeza num certo ponto fixo do espaço das fases - traduzida pela derivação parcial em t , $\frac{\partial}{\partial t}$ - e a variação dessa grandeza num ponto que acompanha o movimento descrevendo uma certa trajectória - derivada total/de arrastamento/hidrodinâmica, etc :

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} \dot{x}_k = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla},$$

onde $v_k \equiv \dot{x}_k$.

Fazemos intervir um resultado de Mecânica de Meios Contínuos que consiste na equação de balanço

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t} f(\vec{x}, t) d\vec{x} = \int_{D_t} \frac{\partial f}{\partial t} d\vec{x} + \int_{\delta D_t} f \vec{v} \cdot \vec{n} dS, \quad (3)$$

válida para uma função regular $f(\vec{x}, t)$ e uma região D_t de fronteira δD_t . Em geral, D_t é uma região que depende do tempo e $\vec{v}(\vec{x}, t)$ representa em cada ponto da superfície δD_t a velocidade local do elemento de superfície. Assim, o primeiro termo do segundo membro de (3) representa a variação devida à dependência no tempo do campo f , e o segundo termo a variação devida à dependência no tempo da região de integração D_t . Usando Gauss, (3) pode ser reescrita na forma

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t} f(\vec{x}, t) d\vec{x} = \int_{D_t} \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (f \vec{v}) \right) d\vec{x}. \quad (4)$$

No caso particular do balanço da massa e de D_t ser uma região que acompanha o movimento do fluido, $\vec{v}(\vec{x}, t)$ é a velocidade de escoamento e a conservação da massa implica balanço nulo,

$$0 = \frac{d}{dt} \int_{D_t} \rho(\vec{x}, t) d\vec{x} = \int_{D_t} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) \right) d\vec{x}. \quad (5)$$

A forma local da equação (5) é a equação da continuidade.

No caso que estamos a considerar, o espaço ambiente é o espaço Γ , de dimensão $3N$, $\vec{x} = (q, p)$, $\vec{\nabla} = (\frac{\partial}{\partial q}, \frac{\partial}{\partial p})$ e $\vec{v} = (\dot{q}, \dot{p}) = (\frac{\partial H}{\partial p}, -\frac{\partial H}{\partial q})$. A conservação, ao longo do movimento, do número de sistemas com PR numa dada região D_t que acompanha o movimento exprime-se então por

$$0 = \frac{d}{dt} \int_{D_t} \rho(q, p, t) dq dp = \int_{D_t} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) \right) dq dp,$$

ou, atendendo que isto é verdade para qualquer D_t , na forma local

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}).$$

Antes de prosseguir, calculemos o valor de $\vec{\nabla} \cdot \vec{v}$ para este caso:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \sum_k \left(\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right) = (\text{Hamilton}) = \sum_k \left(\frac{\partial}{\partial q_k} \left(\frac{\partial H}{\partial p_k} \right) + \frac{\partial}{\partial p_k} \left(-\frac{\partial H}{\partial q_k} \right) \right) = 0, \quad (6)$$

ou seja, $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$ com $\vec{v} = (\dot{q}, \dot{p})$. O fluxo do conjunto de PR's no espaço das fases é portanto o de um "fluido" incompressível. Temos então, introduzindo na equação da continuidade,

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho = \frac{D \rho}{D t} \quad (7)$$

Daqui se conclui que um observador que acompanhe o movimento $\vec{v} = (\dot{q}, \dot{p})$ deste "fluido" em Γ verá sempre a mesma densidade onde quer que se encontre. Considerando então os sistemas que em $t = t_1$ se encontrem em $(q^1, p^1; q^1 + dq^1, p^1 + dp^1)$ - em número de $\rho(q^1, p^1) dq^1 dp^1$ - e seguindo-os no seu movimento, eles encontrar-se-ão no instante t_2 em $(q^2, p^2; q^2 + dq^2, p^2 + dp^2)$, sendo o seu número igual a $\rho(q^2, p^2) dq^2 dp^2$. Como $\frac{D \rho}{D t} = 0$, $\rho(q^1, p^1) = \rho(q^2, p^2)$, e como o número de sistemas é evidentemente o mesmo vem

$$\rho(q^1, p^1) dq^1 dp^1 = \rho(q^2, p^2) dq^2 dp^2 = \rho(q^1, p^1) dq^2 dp^2$$

donde se segue que

$$dq^1 dp^1 = dq^2 dp^2 \iff dD_{t_1} = dD_{t_2}, \quad (8)$$

que é a forma local do teorema de Liouville apresentada na aula teórica.

A equação (7) pode ainda pôr-se sob a forma equivalente seguinte:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho = - \left(\frac{\partial H}{\partial p}, -\frac{\partial H}{\partial q} \right) \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial q}, \frac{\partial \rho}{\partial p} \right) = \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial \rho}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial \rho}{\partial q} \right)$$

ou seja, atendendo à definição dos parêntesis de Poisson, $[H, \cdot]$,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] \quad (9)$$

Se considerarmos em particular o caso de ser $\rho(q, p) = \rho(H(q, p))$ - a densidade função da energia - tem-se

$$\vec{\nabla} \rho \equiv \left(\frac{\partial \rho}{\partial q}, \frac{\partial \rho}{\partial p} \right) = \frac{d\rho}{dH} \left(\frac{\partial H}{\partial q}, \frac{\partial H}{\partial p} \right) = \frac{d\rho}{dH} (-\dot{p}, \dot{q}),$$

pelo que $\vec{\nabla} \rho$ e a velocidade no espaço das fases são ortogonais :

$$\vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho = \frac{d\rho}{dH} (\dot{q}, \dot{p}) \cdot (-\dot{p}, \dot{q}) = 0$$

Introduzindo na equação (7), obtemos $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$, de acordo também com (9), ou seja,

$$\rho(q, p) = \rho(H(q, p)) \implies \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (10)$$

traduzindo que a variação **local** da densidade é nula.

As equações (6), (7), (8), (9) e (10) constituem diferentes maneiras de apresentar o teorema de Liouville.

■

1.6 Seja $\rho(q_1, q_2, \dots, p_N, t) = \rho(q, p, t)$ uma densidade de probabilidade definida em todo o espaço das fases Γ , obedecendo ao teorema de Liouville e tal que $\rho(|qq| \rightarrow \infty) = \rho(|pp| \rightarrow \infty) = 0$. Admitindo que o Hamiltoniano é da forma $H = H(q, p) \equiv T(pp) + V(qq)$ (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 qualquer função de classe C^1 tal que $F(0) = 0$. (NB: O integral é tomado em todo o espaço das fases Γ).

Sugestão: Observe que, como se chama a atenção no enunciado, o integral é calculado em todo o espaço de fases. Logo, $\frac{d}{dt} \int_{\Gamma} F dq dp = \int_{\Gamma} \frac{\partial F}{\partial t} dq dp$. Use a equação de Liouville

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho],$$

onde $[,]$ denota o parêntesis de Poisson. Admitindo que $H = T(pp) + V(qq)$, reduza o cálculo do integral aos cálculos de integrais em pp e em qq apenas, nos quais se usam as condições de fronteira fornecidas no enunciado.

Resolução (Terletski, II-6). A fórmula (4) é válida para qualquer $D_t \subsetneq \Gamma$ evoluindo (mudando a sua posição) no tempo, mas não para Γ (todo o espaço das fases), uma vez que nesse caso não existe o termo de fronteira. Como tal, e atendendo a que a região de integração é agora a mesma (não variando com t) e coincidente com todo o espaço Γ , vem

$$\frac{d}{dt} \int_{\Gamma} F(\rho) dq dp = \int_{\Gamma} \frac{\partial F(\rho)}{\partial t} dq dp = \int_{\Gamma} F'(\rho) \frac{\partial \rho}{\partial t} dq dp.$$

Sendo ρ a densidade nas fases e usando (9) vem então

$$\frac{d}{dt} \int_{\Gamma} F(\rho) dq dp = \int_{\Gamma} F'(\rho) [H, \rho] dq dp = \sum_k \int_{\Gamma} F'(\rho) \left(\frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial \rho}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial \rho}{\partial q} \right) dq_1 \dots dp_N.$$

Como se tem $H = T(pp) + V(qq)$, segue-se que os $\frac{\partial H}{\partial q}$ não dependem dos pp e que os $\frac{\partial H}{\partial p}$ não dependem dos qq. Donde

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{\Gamma} F(\rho) dq dp &= \sum_k \left[\int_{q_1 q_2 \dots q_N} \frac{\partial H}{\partial q} \left(\int_{p_1 p_2 \dots p_N} F'(\rho) \frac{\partial \rho}{\partial p} dp_1 \dots dp_N \right) dq_1 \dots dq_N \right. \\ &\quad \left. - \int_{p_1 p_2 \dots p_N} \frac{\partial H}{\partial p} \left(\int_{q_1 q_2 \dots q_N} F'(\rho) \frac{\partial \rho}{\partial q} dq_1 \dots dq_N \right) dp_1 \dots dp_N \right] \end{aligned}$$

Cada um dos termos do somatório envolve como factor da função integranda um integral da forma $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial F}{\partial q_k} dq_k$ ou $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial F}{\partial p_k} dp_k$. Ora atendendo às hipóteses $F(0) = 0$ e $\rho(|qq| \rightarrow \infty) = \rho(|pp| \rightarrow \infty) = 0$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial F}{\partial q_k} dq_k = \lim_{q_k \rightarrow +\infty} F(\rho(q_1, \dots, q_k, \dots, q_N, p)) - \lim_{q_k \rightarrow -\infty} F(\rho(q_1, \dots, q_k, \dots, q_N, p)) = 0,$$

e, da mesma maneira, $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial F}{\partial p_k} dp_k = 0$. Donde,

$$\frac{d}{dt} \int_{\Gamma} F(\rho) dq dp = 0.$$

■

1.7 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 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).

Sugestão: Note que tanto Q como R não dependem explícitamente do tempo. Comece por ver que $dR/dt = 0$ e tenha presente a fórmula da mecânica dos meios contínuos (4).

Resolução. Utilizamos de novo (4) na forma

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t} f(\vec{x}) d\vec{x} = \int_{D_t} \vec{\nabla} \cdot (f\vec{v}) d\vec{x},$$

válida se f não depende explicitamente do tempo (que é o caso que nos interessa, como veremos). A notação designa que, no caso do enunciado, teremos $\vec{x} = (u_1, \dots, u_N, v_1, \dots, v_N) \equiv (u, v)$, $f(\vec{x}) = Q(u, v)$ e $\vec{v} = \dot{\vec{x}} = (\frac{1}{Q} \frac{\partial R}{\partial v}, -\frac{1}{Q} \frac{\partial R}{\partial u})$, pelo que vem

$$\frac{dR}{dt}(u, v) = \sum_k \left(\frac{\partial R}{\partial u_k} \dot{u}_k + \frac{\partial R}{\partial v_k} \dot{v}_k \right) = \frac{1}{Q} \left(\sum_k \frac{\partial R}{\partial u_k} \frac{\partial R}{\partial v_k} - \frac{\partial R}{\partial u_k} \frac{\partial R}{\partial v_k} \right) = 0.$$

Por outro lado

$$\vec{\nabla} \cdot (f\vec{v}) = \vec{\nabla} \cdot \left(Q \left(\frac{1}{Q} \frac{\partial R}{\partial v}, -\frac{1}{Q} \frac{\partial R}{\partial u} \right) \right) = \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\partial R}{\partial v}, -\frac{\partial R}{\partial u} \right) = \sum_k \left(\frac{\partial}{\partial u_k} \frac{\partial R}{\partial v_k} - \frac{\partial}{\partial v_k} \frac{\partial R}{\partial u_k} \right) = 0,$$

donde

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t} Q(u, v) du dv = 0.$$

■

1.8 Seja $f(\vec{x} = (q, p))$ uma função definida no espaço das fases $\Gamma \equiv (q, p)$ e $\bar{f}(P)$ a média temporal de f ao longo da trajetória que parte em $t = 0$ de um dado ponto P de Γ :

$$\bar{f}(P) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{\tau} f(\vec{x} = \vec{\varphi}(P, t)) dt.$$

(Por $\vec{\varphi}(P, t)$ designamos portanto uma trajetória em Γ que admite P como condição inicial no instante $t = 0$). Admitindo que este limite existe para todos os pontos P de Γ , mostre que o seu valor não depende do ponto (sobre a mesma trajetória) escolhido para ponto inicial. NB: Admita que $H = H(q, p) = cte.$, donde a autonomia das equações de evolução.

Resolução. Seja uma função de fase $f(\vec{x} = (q, p))$. Temos então

$$\bar{f}(P) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{\tau} f(\vec{x} = \vec{\varphi}(P, t)) dt,$$

onde $\vec{\varphi}(P, t) = (q(P, t), p(P, t))$ é a trajetória (solução das equações de Hamilton) no espaço das fases Γ que obedece à condição inicial $(q(P, t=0), p(P, t=0)) \equiv P$ - ou seja $\vec{\varphi}(P, t=0) = OP$. Ora por hipótese $H = cte = E$. Não dependendo o hamiltoniano do tempo, o sistema de equações de Hamilton é autónomo (ver MMF), o que significa que tomando sobre (qualquer) trajetória um certo ponto P' do espaço das fases que é alcançado pelo ponto representativo num certo instante $t = t'$, então a trajetória que dele parte em $t = 0$ obtem-se de $\vec{\varphi}(P, t)$ apenas com uma translação de t' unidades na origem do tempo, ou seja,

$$\vec{\varphi}(P', t) = \vec{\varphi}(P, t + t').$$

Queremos então provar que $\bar{f}(P) = \bar{f}(P')$, com P e P' relacionados da maneira acima indicada. Tem-se

$$\begin{aligned} \bar{f}(P') &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} f(\vec{x} = \vec{\varphi}(P', t)) dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} f(\vec{x} = \vec{\varphi}(P, t + t')) dt \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t'}^{\tau+t'} f(\vec{x} = \vec{\varphi}(P, t)) dt \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau+t'} f(\vec{x} = \vec{\varphi}(P, t)) dt - \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{t'} f(\vec{x} = \vec{\varphi}(P, t)) dt, \end{aligned}$$

e o segundo termo do segundo membro é nulo, uma vez que o integral é finito e independente de τ . Então,

$$\bar{f}(P') = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau+t'} f(\vec{x} = \vec{\varphi}(P, t)) dt = \bar{f}(P) + \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{\tau}^{\tau+t'} f(\vec{x} = \vec{\varphi}(P, t)) dt,$$

onde o segundo termo do segundo membro é de novo nulo, uma vez que o integral é limitado uniformemente em τ .

■

1.9 Considere um oscilador harmónico, anisotrópico e tridimensional e escreva as equações do seu movimento em variáveis angulares e de acção. Mostre que para que a trajectória do ponto representativo (PR) sobre a superfície toroidal definida por $J_i = \text{const.}$, $i = 1, 2, 3$ seja fechada é C.N.S. que os quocientes das frequências sejam racionais.

Sugestão: $\theta_i = \nu_i t + c_i$, $J_i = \text{const}_i$

Resolução. Utilizamos os resultados apresentados na aula teórica sobre modos normais, nomeadamente as fórmulas (A37-A52). Temos então (A37)

$$H(\xi, \eta) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\lambda_i} \eta_i^2 + \lambda_i k_i^2 \xi_i^2 \right) = \sum_{i=1}^N H_n(\xi_i, \eta_i) = \text{const.} \equiv h$$

que toma agora a forma particular

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{\kappa_i}{2} q_i^2 \right)$$

(q,p são já coordenadas normais). A transposição da teoria é portanto imediata, agora com

$$N = 3, \quad (\xi, \eta) = (q, p), \quad \lambda_i = m_i, \quad \lambda_i k_i^2 = \kappa_i$$

e (A43), (A50) e (A51) assumem neste caso as formas seguintes:

$$\frac{1}{2m_i} \left(\frac{dK_i}{dq_i} \right)^2 + \frac{1}{2} \kappa_i q_i^2 = \text{const.} = \alpha_i, \quad \text{com} \quad \sum_{i=1}^N \alpha_i = h,$$

$$J_i = \frac{2\pi\alpha_i}{\sqrt{\kappa_i/m_i}},$$

$$H = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^N \sqrt{\frac{\kappa_i}{m_i}} J_i.$$

Donde as equações de Hamilton em variáveis angulares - θ_i - e de acção - J_i :

$$\dot{\theta}_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa_i}{m_i}} \equiv \nu_i \implies \theta_i(t) = \nu_i t + \theta_i(0)$$

$$\dot{J}_i = 0 \implies J_i = \text{const.}$$

Entrando na demonstração propriamente dita, temos

$$\theta_1(t) - \theta_1(0) = \nu_1 t$$

$$\theta_1(t) - \theta_2(0) = \nu_2 t$$

$$\theta_1(t) - \theta_3(0) = \nu_3 t$$

A trajectória será fechada sse existe um certo t tal que em $(0, t)$ o PR tenha executado um número inteiro de rotações completas em cada uma das coordenadas angulares θ_i , isto é, sse existem t e três inteiros n_1, n_2, n_3 satisfazendo a

$$\begin{aligned}\theta_1(t) - \theta_1(0) &= 2\pi n_1 \\ \theta_1(t) - \theta_2(0) &= 2\pi n_2 \\ \theta_1(t) - \theta_3(0) &= 2\pi n_3\end{aligned}$$

o que implica

$$\frac{\nu_r}{\nu_s} = \frac{n_r}{n_s}, \quad r, s = 1, 2, 3.$$

Vejamos agora o recíproco, isto é, suponhamos que os quocientes das frequências são racionais, podendo portanto escrever-se sob a forma $\nu_1/\nu_2 = a/b$, $\nu_1/\nu_3 = a'/b'$ com certos inteiros a, a', b, b' . Tomemos então o instante $t = aa'2\pi/\nu_1$. Nesse instante, os valores varridos pelas variáveis angulares (desde $t = 0$) vêm dados por

$$\begin{aligned}\theta_1(t) - \theta_1(0) &= \nu_1 t = aa'2\pi \\ \theta_1(t) - \theta_2(0) &= \nu_2 t = ba'2\pi \\ \theta_1(t) - \theta_3(0) &= \nu_3 t = b'a'2\pi\end{aligned}$$

ou seja, rotações inteiras em cada coordenada angular, qed. Partindo de $t = 0$ a trajectória fecha-se portanto ao fim de $t = aa'2\pi/\nu_1$ unidades de tempo, tendo executado aa' rotações completas em θ_1 , ba' rotações completas em θ_2 , e $b'a'$ rotações completas em θ_3 . ■

1.10 Calcule a medida $V(E)$ do volume do espaço das fases para os seguintes sistemas:

- a) Oscilador uni-dimensional;
- b) Partícula relativista com energia E movendo-se num domínio tridimensional finito.

Sugestão: Escolha convenientemente as variáveis de integração.

Resolução.

a) Com $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}q^2$ e fazendo os rescalamentos $x = \sqrt{\frac{k}{2}}q$, $y = \sqrt{\frac{1}{2m}}p$,

$$V(E) = \int_{0 \leq H(q,p) \leq E} dq dp = \int_{0 \leq x^2 + y^2 \leq E^2} 2\sqrt{\frac{m}{k}} dx dy = 2\sqrt{\frac{m}{k}} \pi E \equiv \frac{2\pi}{\omega} E,$$

onde $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ é a pulsação do oscilador.

b) Temos $E = \sqrt{c^2 \vec{p}^2 + m^2 c^4}$. Então, para esta partícula no interior do volume finito \mathcal{V}

$$\begin{aligned}V(E) &= \int_{0 \leq H(q,p) \leq E} dq dp = \int_{\vec{q} \in \mathcal{V}} dq_1 dq_2 dq_3 \int_{0 \leq \vec{p}^2 \leq \frac{E^2 - m^2 c^4}{c^2}} dp_1 dp_2 dp_3 \\ &= \mathcal{V} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{E^2 - m^2 c^4}{c^2} \right)^{3/2} = \frac{4\pi \mathcal{V}}{c^3} (E^2 - m^2 c^4)^{3/2}.\end{aligned}$$

1.11 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.

Sugestão: Escolha convenientemente as variáveis de integração.

Resolução. Com $H = \sum_{i=1}^N (\frac{p_i^2}{2m} + \frac{kq_i^2}{2})$ e fazendo os rescalamentos $x_i = \sqrt{\frac{k}{2}}q_i$, $y_i = \sqrt{\frac{1}{2m}}p_i$,

$$\begin{aligned} V(E) &= \int_{0 \leq H(q,p) \leq E} dq dp = \int_{0 \leq \sum_{i=1}^N (x_i^2 + y_i^2) \leq E^2} \prod_{i=1}^N \left(2\sqrt{\frac{m}{k}} dx_i dy_i \right) \\ &= \left(2\sqrt{\frac{m}{k}} \right)^N \int_{0 \leq \sum_{i=1}^N (x_i^2 + y_i^2) \leq E^2} dx_1 \dots dx_N dy_1 dy_N = \left(2\sqrt{\frac{m}{k}} \right)^N \mathcal{V}_{2N}(E), \end{aligned}$$

onde $\mathcal{V}_m(R) = c_m R^m$, com $c_m = \frac{\pi^{m/2}}{\Gamma(m/2+1)}$, denota o volume da esfera m-dimensional de raio R . Finalmente,

$$V(E) = \frac{1}{\Gamma(N+1)} \left(2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} \right)^N E^N = C_N E^N.$$

Donde

$$S = k_B \log V(E) = Nk_B \log E + k_B \log C_N,$$

e

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{Nk_B}{E} \implies E = Nk_B T.$$

1.12 Seja um sistema hamiltoniano descrito por N pares de coordenadas canónicas $q_1, p_1, q_2, p_2, \dots, q_N, p_N$ com $N \gg 1$, e uma colectividade constituída por um grande número de sistemas idênticos a este, com valores das suas energias entre 0 e E . Admitindo que $V(E) \propto E^{kN}$, mostre que a energia média dessa colectividade tende para E quando N tende para infinito.

Sugestão: Use o resultado visto na parte teórica

$$\int_{E_1 \leq H(q,p) \leq E_2} F(H(q,p)) dq dp = \int_{E_1}^{E_2} F(x) \Omega(x) dx \quad (11)$$

Obtem-se $\bar{E} = \frac{kN}{kN+1} E$.

Resolução. A colectividade em questão não é a canónica (já que nesta os sistemas podem tomar todos os valores da energia) nem a micro-canónica (onde a energia dos sistemas em questão é a mesma para todos). Aplicando então a fórmula (11) com $(E_1, E_2) = (0, E)$ e $f(H) = H$

$$\int_{0 \leq H(q,p) \leq E} H(q,p) dq dp = \int_0^E x \Omega(x) dx. \quad (12)$$

Ora o primeiro membro é obviamente igual a $\bar{E} V(E)$, onde \bar{E} é o valor médio da energia da colectividade e

$$V(E) = \int_{0 \leq H(q,p) \leq E} dq dp \propto E^{kN},$$

por hipótese, donde $\Omega(E) = \frac{dV(E)}{dE} = c kN E^{kN-1}$, c uma constante. A equação (12) vem então

$$V(E) \bar{E} = \int_0^E c kN x x^{kN-1} dx = c \frac{kN}{kN+1} E^{kN+1}$$

Tomando o primeiro e último membros,

$$\bar{E} = \frac{c}{V(E)} \frac{kN}{kN+1} E^{kN+1} = \frac{kN}{kN+1} E,$$

expressão que tende para E quando N tende para infinito. Comentários: para um sistema com um número muito grande de graus de liberdade, a energia tende a estar "toda contida no valor mais elevado"...(valor médio igual ao valor mais elevado possível), etc. ■

1.13 Verifique que no caso da distribuição micro-canónica (MC) a expressão $-k \overline{\log \text{Prob}}$ dá o valor da entropia.

Resolução. No caso MC a densidade de probabilidade vem dada por

$$\text{Prob}(q, p) = \frac{1}{\Omega(E)} = \text{const.}$$

Sendo o valor médio de uma grandeza $F(q, p)$ definido por

$$\bar{F} = \frac{1}{\Omega(E)} \int_{\Sigma_E} F(q, p) \frac{d\Sigma}{|\vec{\nabla}H|},$$

segue-se então que

$$-k \overline{\log \text{Prob}} = \frac{1}{\Omega(E)} \int_{\Sigma_E} -k \log \frac{1}{\Omega(E)} \frac{d\Sigma}{|\vec{\nabla}H|} = \frac{k}{\Omega(E)} \log \Omega(E) \int_{\Sigma_E} \frac{d\Sigma}{|\vec{\nabla}H|} = k \log \Omega(E) = S(E). \quad \blacksquare$$

1.14 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.

a) Determine a pressão que se exerce sobre a parede do topo do cilindro e a posição do centro de massa do gás.

b) Estude o caso limite correspondente à altura infinita.

Sugestão: Determine a soma de estados

$$\mathcal{Z} = S^{N_1+N_2} \left(\frac{kT}{g}\right)^{N_1+N_2} (2\pi m_1 kT)^{3N_1/2} (2\pi m_2 kT)^{3N_2/2} \left(\frac{1 - e^{-\frac{m_1 gh}{kT}}}{m_1}\right)^{N_1} \left(\frac{1 - e^{-\frac{m_2 gh}{kT}}}{m_2}\right)^{N_2}.$$

Obtenha então a pressão p . Para determinar o valor da ordenada do centro de massa deve ter-se em consideração que energia potencial é Mgz_{CM} , pelo que a partir da energia calculada através da soma de estados deve isolar as partes correspondentes às energias potencial e cinética ...

Resolução. a) Com $\vec{r}_i^1, \vec{p}_i^1, i = 1, \dots, N_1$ para as coordenadas em fase das moléculas do gás 1, e $\vec{r}_i^2, \vec{p}_i^2, i = 1, \dots, N_2$ para as do gás 2, o hamiltoniano escreve-se

$$H(\vec{r}_1^1, \dots, \vec{r}_{N_1}^1, \vec{p}_1^1, \dots, \vec{p}_{N_1}^1, \vec{r}_1^2, \dots, \vec{r}_{N_2}^2, \vec{p}_1^2, \dots, \vec{p}_{N_2}^2) = \sum_{i=1}^{N_1} \left(\frac{|\vec{p}_i^1|^2}{2m_1} + m_1 g z_i^1\right) + \sum_{i=1}^{N_2} \left(\frac{|\vec{p}_i^2|^2}{2m_2} + m_2 g z_i^2\right),$$

com $(x, y, z)_i^j \in S \times [0, h], \vec{p}_i^j \in \mathfrak{R}^3, i = 1, \dots, N_j$ e $j = 1, 2$. Vem então para a soma de estados

$$\mathcal{Z} = \int e^{-\frac{H}{kT}} d\vec{r}_1^1, \dots, d\vec{r}_{N_1}^1, d\vec{p}_1^1, \dots, d\vec{p}_{N_1}^1, d\vec{r}_1^2, \dots, d\vec{r}_{N_2}^2, d\vec{p}_1^2, \dots, d\vec{p}_{N_2}^2 = \mathcal{Z}_1^{N_1} \mathcal{Z}_2^{N_2}$$

com

$$\mathcal{Z}_j = \int_{(x,y) \in S} dx dy \int_0^h e^{-\frac{m_j gz}{kT}} dz \int_{\vec{p} \in \mathfrak{R}^3} e^{-\frac{|\vec{p}|^2}{2m_j kT}} d\vec{p}, j = 1, 2,$$

ou seja,

$$\mathcal{Z}_j = S \frac{kT}{m_j g} (1 - e^{-\frac{m_j gh}{kT}}) (2\pi m_j kT)^{(3/2)}, j = 1, 2.$$

A soma de estados fica então

$$\mathcal{Z} = S^{N_1+N_2} \left(\frac{kT}{g}\right)^{N_1+N_2} (2\pi m_1 kT)^{3N_1/2} (2\pi m_2 kT)^{3N_2/2} \left(\frac{1 - e^{-\frac{m_1 gh}{kT}}}{m_1}\right)^{N_1} \left(\frac{1 - e^{-\frac{m_2 gh}{kT}}}{m_2}\right)^{N_2}.$$

A energia livre vem dada pela expressão

$$\Psi = -kT \log \mathcal{Z}(T, V),$$

a partir da qual se calcula a pressão

$$p = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T.$$

Sendo a variação do volume V devida apenas à variação da altura h , vem

$$p = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial h}\right)_T \frac{dh}{dV} = -\frac{1}{S} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial h}\right)_T = \frac{kT}{S} \left(\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial h}\right)_T = \frac{kT}{\mathcal{Z} S} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial h}\right)_T.$$

O cálculo (trivial) dá então

$$p(h) = \frac{g}{S} \left(\frac{N_1 m_1}{e^{\frac{m_1 gh}{kT}} - 1} + \frac{N_2 m_2}{e^{\frac{m_2 gh}{kT}} - 1} \right)$$

De notar que para um cilindro de altura h tendendo para infinito se tem $p \rightarrow 0$.

b) Para obtermos o valor da ordenada z_{CM} do centro de massa (por razões de simetria as coordenadas x, y são óbvias) raciocinamos da seguinte maneira: é possível obter, a partir da soma de estados \mathcal{Z} , o valor da energia total do sistema. Ora essa energia total terá uma parte devida a energia cinética, a qual, como sabemos da equipartição, vem dada por $(3/2)(N_1 + N_2)/(kT)$. O remanescente é energia devida à gravidade, i.e., energia potencial, valor que pode ser escrito na forma Mgz_{CM} onde M é a massa total do sistema (conjunto dos dois gases), $M = N_1m_1 + N_2m_2$. Começamos então por calcular

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial T} \right)_V.$$

Ora tendo em conta que

$$\log \mathcal{Z} = (N_1 + N_2) \log T + N_1 \log(1 - e^{-\frac{m_1gh}{kT}}) + N_2 \log(1 - e^{-\frac{m_2gh}{kT}}) + \frac{3}{2}(N_1 + N_2) \log T + (\dots),$$

onde (...) designa o conjunto dos termos independentes de T , vem

$$\begin{aligned} E &= kT(N_1 + N_2) + kT^2 \left(\frac{N_1 e^{-\frac{m_1gh}{kT}}}{1 - e^{-\frac{m_1gh}{kT}}} \left(-\frac{m_1gh}{kT^2} \right) + \frac{N_2 e^{-\frac{m_2gh}{kT}}}{1 - e^{-\frac{m_2gh}{kT}}} \left(-\frac{m_2gh}{kT^2} \right) \right) + \frac{3}{2}kT(N_1 + N_2) \\ &= kT(N_1 + N_2) - \frac{N_1 m_1 gh}{e^{\frac{m_1gh}{kT}} - 1} - \frac{N_2 m_2 gh}{e^{\frac{m_2gh}{kT}} - 1} + \frac{3}{2}kT(N_1 + N_2) \end{aligned}$$

onde o 3º termo do 2º membro é a energia cinética. Segue-se que os restantes termos mais não são que a energia potencial Mgz_{CM} , donde a expressão pretendida para a ordenada do centro de massa:

$$z_{CM} = \frac{1}{N_1 m_1 + N_2 m_2} \left(\frac{kT}{g} (N_1 + N_2) - \frac{N_1 m_1 h}{e^{\frac{m_1gh}{kT}} - 1} - \frac{N_2 m_2 h}{e^{\frac{m_2gh}{kT}} - 1} \right).$$

A finalizar, acentue-se que para um cilindro de altura h tendendo para infinito se tem $E \rightarrow \frac{5}{2}kT(N_1 + N_2)$, $z_{CM} \rightarrow \frac{kT}{\mu g}$, onde μ é a massa média por partícula. ■

1.15 Um gás ideal com N partículas idênticas de massa m em equilíbrio à temperatura T está contido no interior de um cilindro vertical fechado no 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 acrescer 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.

Sugestão: Derivar a condição de normalização da probabilidade em ordem ao parâmetro M (massa do pistão) para obter a equação de estado do sistema.

Resolução. Os pares de coordenadas canónicas (posição e impulso) aqui intervenientes são, para as N partículas, $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N$, e para o pistão (z, p) . Estas grandezas tomam os seus valores

nos intervalos seguintes: $p \in \mathfrak{R}$, $z \in (0, +\infty)$, $\vec{p}_k \in \mathfrak{R}^3$, $(x_k, y_k) \in S$, $z_k \in (0, z)$, $k = 1, \dots, N$ (S é a área do pistão). O hamiltoniano do sistema total (gás + pistão) tem a forma

$$H(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, z, p) = \sum_{n=1}^N \frac{|\vec{p}_n|^2}{2m} + Mgz + \frac{p^2}{2M}.$$

donde a soma de estados

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \int_{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, z, p} e^{-\frac{1}{kT} \left(\sum_{n=1}^N \frac{|\vec{p}_n|^2}{2m} + Mgz + \frac{p^2}{2M} \right)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N dz dp \\ &= \left(\int_{\vec{p}} e^{-\frac{|\vec{p}|^2}{2kTm}} d\vec{p} \right)^N \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2kTM}} dp \right) \left(\int_S dx dy \right)^N \int_{z=0}^{+\infty} \left(\int_{z_n=0}^{z_n=z} dz_n \right)^N e^{-\frac{Mgz}{kT}} dz \\ &= (2\pi mkT)^{3N/2} (2\pi MkT)^{1/2} S^N \int_{z=0}^{+\infty} z^N e^{-\frac{Mgz}{kT}} dz. \end{aligned}$$

O último factor integra-se por partes e calcula-se por recorrência:

$$I_N = \int_{z=0}^{+\infty} z^N e^{-az} dz = -\frac{1}{a} z^N e^{-az} \Big|_{z=0}^{+\infty} + \frac{1}{a} \int_{z=0}^{+\infty} N z^{N-1} e^{-az} dz = \frac{N}{a} I_{N-1}$$

Donde, por aplicação repetida

$$I_N = \frac{N}{a} I_{N-1} = \dots = \frac{N!}{a^N} I_0 = \frac{N!}{a^{N+1}}$$

Vem então, com $a = Mg/kT$,

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= (2\pi mkT)^{3N/2} (2\pi MkT)^{1/2} S^N N! \left(\frac{kT}{Mg} \right)^{N+1} \\ &= (2\pi kT)^{\frac{3N+1}{2}} S^N \left(\frac{kT}{g} \right)^{N+1} m^{3N/2} M^{-N-1/2} N!. \end{aligned} \quad (13)$$

A energia livre vem dada por $\Psi = -kT \log \mathcal{Z}(T, V)$.

Para obtermos a equação de estado derivamos a condição de normalização da probabilidade

$$1 = \int e^{\frac{\Psi - H(q,p)}{kT}} dq dp$$

em ordem ao parâmetro M (massa do pistão):

$$\begin{aligned} 0 &= \int e^{\frac{\Psi - H(q,p)}{kT}} \left(\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial M} - \frac{\partial H}{\partial M} \right) \right) dq dp \\ &= \left(\frac{1}{kT} \right) \left(\frac{\partial \Psi}{\partial M} \right) \int e^{\frac{\Psi - H(q,p)}{kT}} dq dp - \left(\frac{1}{kT} \right) \int \frac{\partial H}{\partial M} e^{\frac{\Psi - H(q,p)}{kT}} dq dp \\ &= \left(\frac{1}{kT} \right) \left(\frac{\partial \Psi}{\partial M} \right) - \left(\frac{1}{kT} \right) \int \left(gz - \frac{p^2}{2M^2} \right) e^{\frac{\Psi - H(q,p)}{kT}} dq dp \\ &= \left(\frac{1}{kT} \right) \left(\frac{\partial \Psi}{\partial M} \right) - \left(\frac{g}{kT} \right) \bar{z} + \left(\frac{1}{2kTM^2} \right) \int p^2 e^{\frac{\Psi - H(q,p)}{kT}} dq dp. \end{aligned} \quad (14)$$

A expressão de \mathcal{Z} (13) permite calcular

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Psi}{\partial M} &= -kT \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial M} = -\frac{kT}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial M} = -\frac{kT}{\mathcal{Z}} (-N - 1/2) \frac{\mathcal{Z}}{M} \\ &= kT \frac{N + 1/2}{M}.\end{aligned}$$

Quanto ao integral sublinhado, vem igual a

$$\int p^2 e^{\frac{\Psi - H(q,p)}{kT}} dq dp = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int p^2 e^{\frac{-H(q,p)}{kT}} dq dp$$

e, atendendo à factorização de \mathcal{Z} em integrais sobre cada uma das variáveis de estado,

$$\begin{aligned}\int p^2 e^{\frac{\Psi - H(q,p)}{kT}} dq dp &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \mathcal{Z} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2kTM}} dp \right)^{-1} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} p^2 e^{-\frac{p^2}{2kTM}} dp \right) \\ &= (2\pi kTM)^{-1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} (2kTM)^{3/2} = kTM,\end{aligned}$$

usando as expressões conhecidas para os integrais gaussianos.

Voltando a (14), obtemos finalmente, para o valor médio \bar{z} da ordenada do pistão

$$Mg \bar{z} = kT(N + 1/2) + \frac{kT}{2} = kT(N + 1) \quad (15)$$

A equação de estado pode obter-se tendo em conta que $Mg = pS$, donde, multiplicando por \bar{z} ,

$$Mg \bar{z} = p \bar{V}, \quad (16)$$

onde $\bar{V} = S\bar{z}$ é o volume médio (NB: Existem flutuações na altura do cilindro - limitada pelo pistão com posição variável- mas não na secção recta!). De (15) e (16) vem finalmente

$$p\bar{V} = (N + 1)kT.$$

■

1.16 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

$$\overline{F \frac{\partial H}{\partial q_n}} = kT \overline{\frac{\partial F}{\partial q_n}}, \quad \overline{F \frac{\partial H}{\partial p_n}} = kT \overline{\frac{\partial F}{\partial p_n}}.$$

Sugestão: As condições que se procuram são

$$\left[e^{-\frac{H}{kT}} F \right]_{q_n^{min}}^{q_n^{max}} = \left[e^{-\frac{H}{kT}} F \right]_{p_n^{min}}^{p_n^{max}} = 0.$$

Resolução. Consideremos o caso das variáveis q (os cálculos para as variáveis p são análogos).

$$\begin{aligned}\overline{F \frac{\partial H}{\partial q_n}} &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int_{q,p} F \frac{\partial H}{\partial q_n} e^{-\frac{H(q,p)}{kT}} dq dp \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int_{q_1, \dots, q_{n-1}, q_{n+1}, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N} \left(\int_{q_n} F \frac{\partial H}{\partial q_n} e^{-\frac{H(q,p)}{kT}} dq_n \right) dq_1 \dots dq_{n-1} dq_{n+1} \dots dq_N dp_1 \dots dp_N\end{aligned}$$

Mas, se tivermos $\left[e^{-\frac{H}{kT}} F \right]_{q_n^{min}}^{q_n^{max}} = 0$,

$$\begin{aligned}\int_{q_n} F \frac{\partial H}{\partial q_n} e^{-\frac{H(q,p)}{kT}} dq_n &= -kT \left(F e^{-\frac{H(q,p)}{kT}} \right)_{q_n^{min}}^{q_n^{max}} - \int_{q_n} \frac{\partial F}{\partial q_n} e^{-\frac{H(q,p)}{kT}} dq_n \\ &= kT \int_{q_n} \frac{\partial F}{\partial q_n} e^{-\frac{H(q,p)}{kT}} dq_n\end{aligned}$$

e vem

$$\begin{aligned}\overline{F \frac{\partial H}{\partial q_n}} &= \frac{kT}{\mathcal{Z}} \int_{q_1, \dots, q_{n-1}, q_{n+1}, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N} \left(\int_{q_n} \frac{\partial F}{\partial q_n} e^{-\frac{H(q,p)}{kT}} dq_n \right) dq_1 \dots dq_{n-1} dq_{n+1} \dots dq_N dp_1 \dots dp_N \\ &= \frac{kT}{\mathcal{Z}} \int_{q,p} \frac{\partial F}{\partial q_n} e^{-\frac{H(q,p)}{kT}} dq dp = kT \overline{\frac{\partial F}{\partial q_n}}.\end{aligned}$$

■

1.17 Determine o valor médio da energia de uma partícula unidimensional em equilíbrio com um termostato à temperatura T e movendo-se sob a acção de um potencial da forma $U(q) = C q^{2n}$, com n inteiro e $C > 0$ constante.

Sugestão: Note que $U = \frac{1}{2n} q \frac{dU}{dq}$ e use os resultados do exercício anterior. Obtém-se $\bar{E} = \frac{1}{2} kT (1 + \frac{1}{n})$

Resolução. Trata-se de uma aplicação do exercício 1.16. Sendo o hamiltoniano da forma

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + Cq^{2n} = T(p) + U(q)$$

segue-se que $\bar{E} = \bar{T} + \bar{U} = kT/2 + \bar{U}$ com

$$\begin{aligned}\bar{U} &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int_{q,p} U e^{-\frac{H(q,p)}{kT}} dq dp = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int_{q,p} Cq^{2n} e^{-\frac{1}{kT} \left(\frac{p^2}{2m} + Cq^{2n} \right)} dq dp \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int_q Cq^{2n} e^{-\frac{1}{kT} (Cq^{2n})} dq \int_p e^{-\frac{1}{kT} \left(\frac{p^2}{2m} \right)} dp \\ &= \frac{\sqrt{2\pi m kT}}{\mathcal{Z}} \int_q Cq^{2n} e^{-\frac{1}{kT} (Cq^{2n})} dq\end{aligned}$$

Ora o último integral não é fácil de calcular pelo que é preferível proceder de modo diferente. Com efeito, usando a sugestão, o potencial U pode escrever-se na forma $U = \frac{1}{2n} q \frac{dU}{dq}$, de modo que

$$\bar{U} = \frac{1}{2n} \overline{q \frac{dU}{dq}} = \frac{1}{2n} \overline{q \frac{\partial H}{\partial q}} = \frac{kT}{2n} \overline{\frac{dq}{dq}} = \frac{kT}{2n},$$

onde se usou o resultado do problema **1.16** com $F(q, p) = q$. A condição suficiente $\left[e^{-\frac{H}{kT}} F \right]_{q_{\min}^{min}}^{q_{\max}^{max}} = 0$ é verificada neste caso uma vez que

$$\lim_{q \rightarrow \pm\infty} q e^{-\frac{1}{kT}(Cq^{2n})} = 0.$$

Para a energia total vem

$$\bar{E} = \frac{kT}{2} + \bar{U} = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2n} = \frac{kT}{2} \left(1 + \frac{1}{n} \right).$$

■

1.18 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 $\phi_{ij} = \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$, o hamiltoniano do gás vem dado por

$$H(r, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j:1 \leq i < j \leq N} \phi_{ij}.$$

a) Mostre que a função de partição deste gás se pode escrever sob a forma $Z = Z_0 Z_{int}$, em que Z_0 é a função de partição do gás ideal e

$$Z_{int} \equiv \frac{1}{V^N} \int \dots \int \exp \left(-\frac{1}{kT} \sum_{i,j:1 \leq i < j \leq N} \phi_{ij} \right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N.$$

b) Definindo $f \equiv \exp \left(-\frac{\phi}{kT} \right) - 1$ e supondo que se tem $\frac{\phi}{kT} \ll 1$ (discuta as duas hipóteses físicas traduzidas por esta; desigualdade!), prove que

$$Z_{int} = 1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int_0^{+\infty} f(r) 4\pi r^2 dr \equiv 1 + C$$

e que a equação de estado tem a forma $pV = kT \left(N - \frac{C}{C+1} \right)$.

Resolução. a) Temos portanto para a interacção de quaisquer partículas i, j a expressão $\phi_{ij} = \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$, onde ϕ é a mesma para quaisquer partículas. O hamiltoniano permite então escrever

$$\mathcal{Z} = \int_{\vec{r}, \vec{p}} e^{-\frac{H}{kT}} d\vec{r} d\vec{p} = \left(\int_{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N} e^{-\frac{1}{kT} \sum_{i,j} \phi_{ij}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \right) \left(\int_{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N} e^{-\frac{1}{kT} \sum_i \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m}} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \right).$$

Multiplicando e dividindo por $V^N = \int_{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$ vem

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_0 \frac{1}{V^N} \int_{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N} e^{-\frac{1}{kT} \sum_{i,j} \phi_{ij}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \mathcal{Z}_0 Z_{int},$$

com \mathcal{Z}_0 a função de partição do gás ideal,

$$\mathcal{Z}_0 = V^N \int_{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N} e^{-\frac{1}{kT} \sum_i \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m}} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N = V^N (2\pi m kT)^{3N/2}. \quad (17)$$

b) Façamos então, seguindo o enunciado,

$$e^{-\frac{\phi_{ij}}{kT}} = e^{-\frac{\phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}{kT}} \equiv 1 + f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|).$$

Como $\frac{\phi}{kT} \ll 1$, temos $f \ll 1$. Como potencial que é, ϕ só toma valores significativos para pequenos valores do seu argumento e diminui muito depressa quando este aumenta. Ou seja, $\phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ só toma valores significativos na região em que duas partículas estão próximas. Estamos então a supor que o gás é rarefeito e/ou que não se formam agregados de moléculas.

Introduzindo a expressão acima na fórmula de \mathcal{Z}_{int} e atendendo a que $f \ll 1$, vem

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{int} &= \frac{1}{V^N} \int_{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N} e^{-\frac{1}{kT} \sum_{i,j} \phi_{ij}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \frac{1}{V^N} \int_{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N} \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \\ &\approx \frac{1}{V^N} \int_{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N} \left(1 + \sum_{1 \leq i < j \leq N} f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)\right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \\ &= \frac{1}{V^N} \left(V^N + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \int_{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N} f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \right) \\ &= 1 + \frac{1}{V^N} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \left(\int_{\vec{r}_i \vec{r}_j} f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \prod_{1 \leq n \leq N, n \neq i, j} \int_{\vec{r}_n} d\vec{r}_n \right) \\ &= 1 + \frac{1}{V^2} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \int_{\vec{r}_i \vec{r}_j} f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) d\vec{r}_i d\vec{r}_j. \end{aligned}$$

Introduzindo a mudança de variáveis $(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \rightarrow (\vec{s}_i = \vec{r}_i, \vec{s}_j = \vec{r}_i - \vec{r}_j)$, segue-se que

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{int} &= 1 + \frac{1}{V^2} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \int_{\vec{r}_i \vec{r}_j} f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) d\vec{r}_i d\vec{r}_j = 1 + \frac{1}{V^2} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \int_{\vec{s}_i \vec{s}_j} f(|\vec{s}_j|) d\vec{s}_i d\vec{s}_j \\ &= 1 + \frac{1}{V} \int_{\vec{s}_j} f(|\vec{s}_j|) d\vec{s}_j = 1 + \frac{1}{V} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \int_0^{+\infty} f(r) 4\pi r^2 dr \end{aligned}$$

NB: Não há contradição ao fazermos, por um lado, $\int_{\vec{r}} = V$, finito, e, por outro, integrar em todo o intervalo $(0, +\infty)$ a função $f(r)$ já que esta, pela sua natureza física (ver hipóteses) tende para zero com os grandes valores dos seus argumentos.

Como se vê, o termo geral do somatório não depende dos índices de soma. Havendo ao todo $N(N-1)/2$ termos no somatório, vem

$$\mathcal{Z}_{int} = 1 + \frac{1}{V} \frac{N(N-1)}{2} \int_0^{+\infty} f(r) 4\pi r^2 dr \equiv 1 + C(V) \equiv 1 + \frac{B}{V} \quad (18)$$

Quanto à equação de estado, partimos da fórmula $p = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_T$ com $\Psi = -kT \log \mathcal{Z}$, $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_0 \mathcal{Z}_{int}$ e usamos as expressões (17) e (18) obtidas para $\mathcal{Z}_0, \mathcal{Z}_{int}$. Vem então

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_0 \mathcal{Z}_{int} = A V^N \left(1 + \frac{B}{V}\right),$$

onde A e B não dependem de V . Donde

$$\begin{aligned} p &= -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_T = kT \frac{d}{dV} \log \left(A V^N \left(1 + \frac{B}{V}\right) \right) = kT \frac{d}{dV} \log \left(V^N \left(1 + \frac{B}{V}\right) \right) \\ &= kT \left(\frac{N}{V} + \frac{-\frac{B}{V^2}}{1 + \frac{B}{V}} \right) = \frac{kT}{V} \left(N - \frac{C(V)}{1 + C(V)} \right) \end{aligned}$$

■

1.19 Considere um gás de partículas relativistas em que a partícula i tem impulsão e energia iguais a

$$\vec{p}_i = \frac{m\vec{v}_i}{\sqrt{1 - \frac{v_i^2}{c^2}}}, \quad E_i = \sqrt{c^2 p_i^2 + m^2 c^4}$$

em equilíbrio à temperatura T . Mostre que se tem

$$\frac{1}{2} \frac{m\vec{v}_i^2}{\sqrt{1 - \frac{v_i^2}{c^2}}} = \frac{1}{2} kT.$$

Sugestão: Utilize os resultados referentes à equipartição.

Resolução. Consideramos o caso 1-dim (para 3-dim a generalização é imediata) com a partícula i identificada apenas por um par de variáveis canónicas r_i, p_i . Supondo que existem N partículas, o hamiltoniano tem a forma

$$H(r_1, r_2, \dots, r_N, p_1, p_2, \dots, p_N) = H(p_1, p_2, \dots, p_N) = \sum_{i=1}^N \sqrt{c^2 p_i^2 + m^2 c^4} = \sum_{i=1}^N H_1(p_i),$$

pois que as equações (de Hamilton) dele decorrentes são efectivamente as equações do movimento: (segue verificação)

$$\begin{aligned} \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial r_i} = 0 \implies p_i = \text{const} \\ v_i = \dot{r}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{1}{2} \frac{2c^2 p_i}{\sqrt{c^2 p_i^2 + m^2 c^4}} \implies v_i^2 = \frac{c^4 p_i^2}{c^2 p_i^2 + m^2 c^4} \implies p_i = \frac{m v_i}{\sqrt{1 - \frac{v_i^2}{c^2}}} \end{aligned}$$

Donde a expressão conhecida para a energia (relativista) do gás:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^N \sqrt{c^2 p_i^2 + m^2 c^4} = \sum_{i=1}^N \sqrt{c^4 \frac{m^2 v_i^2}{c^2 - v_i^2} + m^2 c^4} \\ &= \sum_{i=1}^N c^2 \sqrt{\frac{m^2 c^2}{c^2 - v_i^2}} = \sum_{i=1}^N \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \frac{v_i^2}{c^2}}} \end{aligned}$$

Começamos por notar que, atendendo à expressão do hamiltoniano, se tem

$$p_i \left. e^{-\frac{H(\vec{r}, \vec{p})}{kT}} \right|_{p_i=-\infty}^{p_i=+\infty} = 0$$

pelo que estamos nas condições de aplicabilidade do teorema de equipartição Segue-se que

$$p_i \overline{\frac{\partial H}{\partial p_i}} = kT.$$

Ora já calculamos acima a expressão de $\frac{\partial H}{\partial p_i}$, donde

$$\begin{aligned} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} &= p_i \frac{c^2 p_i}{\sqrt{c^2 p_i^2 + m^2 c^4}} = c^2 \frac{m^2 v_i^2}{1 - \frac{v_i^2}{c^2}} \frac{1}{\sqrt{c^2 \frac{m^2 v_i^2}{1 - \frac{v_i^2}{c^2}} + m^2 c^4}} \\ &= c^2 \frac{m^2 v_i^2}{1 - \frac{v_i^2}{c^2}} \frac{1}{\sqrt{\frac{m^2 c^4}{1 - \frac{v_i^2}{c^2}}}} = \frac{m v_i^2}{\sqrt{1 - \frac{v_i^2}{c^2}}}. \end{aligned}$$

Temos portanto

$$kT = p_i \overline{\frac{\partial H}{\partial p_i}} = \overline{\frac{m v_i^2}{\sqrt{1 - \frac{v_i^2}{c^2}}}}.$$

■

1.20 Considere um gás constituído por N partículas independentes contidas num recipiente de volume V . Admitindo que para essas partículas é válida a chamada aproximação ultra-relativista que consiste em tomar $E = p c$ (correspondendo a velocidades próximas das da luz), deduza a termodinâmica do gás (gás de fotões).

Sugestão: $\mathcal{Z} = V^N (8\pi)^N \left(\frac{kT}{c}\right)^{3N}$

Resolução. A partícula i está identificada por três pares de coordenadas conjugadas (posição e momento) (\vec{r}_i, \vec{p}_i) , e o hamiltoniano do gás (ver exercício 1.19) tem a forma

$$H(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = H(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \sum_{i=1}^N c |\vec{p}_i|.$$

A função de partição vem então

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \int_{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N} e^{-\frac{H(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)}{kT}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N = V^N \int_{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N} e^{-\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^N c |\vec{p}_i|} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \\ &= V^N \left(\int_{\vec{p}} e^{-\frac{c|\vec{p}|}{kT}} d\vec{p} \right)^N = V^N (4\pi)^N \int_0^{+\infty} p^2 e^{-\frac{cp}{kT}} dp \end{aligned}$$

Calculando este integral por partes, obtemos

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} p^2 e^{-\frac{cp}{kT}} dp &= -\frac{kT}{c} p^2 e^{-\frac{cp}{kT}} \Big|_0^{+\infty} + \frac{kT}{c} \int_0^{+\infty} 2p e^{-\frac{cp}{kT}} dp \\ &= -2 \left(\frac{kT}{c} \right)^2 \left(p e^{-\frac{cp}{kT}} \Big|_0^{+\infty} - \int_0^{+\infty} e^{-\frac{cp}{kT}} dp \right) = 2 \left(\frac{kT}{c} \right)^3. \end{aligned}$$

Donde

$$\mathcal{Z} = V^N (8\pi)^N \left(\frac{kT}{c} \right)^{3N}$$

Decorre daqui para a energia livre do gás

$$\Psi = -kT \log \mathcal{Z} = -kT \left(N \log V + N \log 8\pi + 3N \log \frac{kT}{c} \right)$$

Quanto à equação de estado obtém-se a partir de

$$p = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_T = -kT \frac{N}{V} \implies pV = NkT$$

E a energia total do gás vem dada por

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial T} \right)_V = kT^2 3N \frac{\frac{k}{c}}{\frac{kT}{c}} = 3NkT$$

NB:A aproximação ultra-relativista refere-se a partículas animadas de velocidade muito próxima da luz (fotões, etc) Ora vimos acima (exercício 1.19) que

$$p = \frac{m v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad E = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4} = \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Então para $v \approx c$, $p \approx E/c$.

■

1.21 Considere o cálculo apresentado na aula teórica 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.

Resolução.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= 0, \quad x \in [0, L], \quad u(x=0, t) = u(x=L, t) = 0, \quad c = \sqrt{\frac{T}{\rho}} \\ u(x, t) &= \sum_n q_n(t) \sin \frac{n\pi x}{L} \implies \sum_n \left(-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 q_n(t) - \frac{1}{c^2} \ddot{q}_n(t) \right) \sin \frac{n\pi x}{L} \equiv 0 \\ \implies \ddot{q}_n(t) + \left(\frac{n\pi c}{L}\right)^2 q_n(t) &= 0, \quad n = 1, \dots \end{aligned} \quad (19)$$

Temos portanto uma infinidade discreta de osciladores (modos normais) de pulsação $\omega_n = \frac{n\pi c}{L}$.

$$\begin{aligned} E &= \int_0^L \left(\frac{1}{2} T \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2} \rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 \right) dx = \sum_{k,n} \frac{1}{2} T q_n q_k \frac{n\pi c}{L} \frac{k\pi c}{L} \int_0^L \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{k\pi x}{L} dx + \\ &+ \sum_{k,n} \frac{1}{2} \rho \dot{q}_n \dot{q}_k \int_0^L \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{k\pi x}{L} dx = \sum_n \frac{1}{2} T \left(\frac{n\pi c}{L} \right)^2 \frac{L}{2} q_n^2 + \sum_n \frac{1}{2} \rho \frac{L}{2} \dot{q}_n^2. \end{aligned}$$

Como $p_n \equiv \frac{\partial E}{\partial \dot{q}_n} = \rho \frac{L}{2} \dot{q}_n$, vem

$$\begin{aligned} H(\vec{q}, \vec{p}) &= \sum_n \left(\frac{1}{\rho L} p_n^2 + \frac{1}{2} T \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \frac{L}{2} q_n^2 \right), \\ \dot{q}_n &= \frac{\partial H}{\partial p_n} = \frac{2}{\rho L} p_n \quad \dot{p}_n = -\frac{\partial H}{\partial q_n} = -T \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \frac{L}{2} q_n, \quad n = 1, \dots \end{aligned}$$

forma equivalente das equações do movimento (19).

O número de osciladores com pulsação compreendida entre ω e $\omega + d\omega$ vem dado por

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

Associando a cada um deles uma energia média igual a kT , vem para a energia contida nos osciladores com pulsação compreendida entre ω e $\omega + d\omega$

$$E(\omega) = kT \frac{L}{\pi c} d\omega = \text{const. } d\omega$$

NB: Também aqui encontramos a divergência do integral da energia total! (catástrofe "de ultravioleta" na corda vibrante...)

■

1.22 a) Sendo $\Omega_1(E_1)$, $\Omega_2(E_2)$ as funções de estrutura das duas componentes 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.

Resolução. a) Trata-se de um raciocínio muito semelhante ao utilizado no parágrafo **1.19** do curso (Distribuição de probabilidade para uma componente de um sistema microcanónico).

$$\begin{aligned} V(E) &= \int_{0 \leq H(q,p) \leq E} dq dp = \int_{(q',p'): 0 \leq H'(q',p') \leq E} \left(\int_{(q'',p''): 0 \leq H''(q'',p'') \leq E - H'(q',p')} dq'' dp'' \right) dq' dp' \\ &= \int_{(q',p'): 0 \leq H'(q',p') \leq E} V''(E - H'(q',p')) dq' dp' \end{aligned}$$

Esta última expressão só depende de (q',p') através de H' . Podemos então utilizar a fórmula **1.54** do parágrafo **1.10** do curso (Função de estrutura)

$$\int_{V_{E_1 - V_{E_2}}} f(H) dV = \int_{E_1}^{E_2} f(x) \Omega(x) dx$$

pelo que vem então

$$V(E) = \int_0^E V''(E - x) \Omega'(x) dx.$$

Derivando em ordem a E os dois membros da igualdade obtemos

$$\frac{dV}{dE} = \Omega(E) = V''(0) \Omega'(E) + \int_0^E \Omega''(E - x) \Omega'(x) dx = \int_0^E \Omega''(E - x) \Omega'(x) dx,$$

que é a expressão pretendida. NB: A integração pode ser estendida até infinito (para efeitos de "convolução"...) mas a contribuição do integrando é nula, etc.

b) Talvez seja útil apresentar a generalização de $V(E)$ e $\Omega(E)$ ao caso gran-canónico: (a dependência do número de partículas está sublinhada!)

$$V(E, \underline{N}) = \int_{0 \leq H(q,p,\underline{N}) \leq E} dq_1 \dots dp_N, \quad \Omega(E, \underline{N}) = \frac{\partial}{\partial E} V(E, \underline{N})$$

Temos também, naturalmente,

$$H(q, p, N) = H(q', p', N') + H(q'', p'', N'') = H(q', p', N') + H(q'', p'', N - N'),$$

(pois que $N' + N'' = N$). O raciocínio segue o da alínea anterior e vem

$$\begin{aligned} V(E) &= \sum_{s=0}^N \int_{(q',p'): 0 \leq H'(q',p',s) \leq E} \left(\int_{(q'',p''): 0 \leq H''(q'',p'',N-s) \leq E - H'(q',p',s)} dq'' dp'' \right) dq' dp' \\ &= \sum_{s=0}^N \int_{(q',p'): 0 \leq H'(q',p',s) \leq E} V''(E - H'(q',p',s), N - s) dq' dp' \\ &= \sum_{s=0}^N \int_0^E V''(E - x, N - s) \Omega'(x, s) dx. \end{aligned}$$

Derivando em ordem a E o primeiro e último membros, obtemos

$$\Omega(E, N) = \frac{\partial}{\partial E} V(E, N) = \sum_{s=0}^N \left(V''(0, N - s) \Omega'(E, s) + \int_0^E \Omega''(E - x, N - s) \Omega'(x, s) dx \right)$$

donde

$$\Omega(E, N) = \sum_{s=0}^N \int_0^E \Omega''(E-x, N-s) \Omega'(x, s) dx.$$

NB: Também aqui o limite da região de integração se pode pôr igual a infinito etc

■

1.23 Considere a demonstração segundo a qual a maximização de

$$\text{Prob}(H' = E', dE') = \frac{\Omega'(E') \Omega''(E'' = E - E')}{\Omega(E)} dE'$$

é equivalente, sob certas condições, à igualdade de temperaturas de dois corpos macroscópicos em contacto térmico, estando isolado o conjunto desse dois corpos. Generalise essa demonstração para o caso em que os dois corpos podem trocar partículas entre si, sendo constante o número total das partículas.

Resolução. Utilizando o raciocínio de b) do exercício **1.22**, é imediato transpôr o resultado apresentado na aula teórica e concluir que, nestas condições [dois corpos em interacção trocando partículas e energia, estando o conjunto dos dois energética e materialmente isolado: energia total constante E , número total de partículas constante N] se tem

$$\text{Prob}(H' = E', dE', N') = \frac{\Omega'(E', N') \Omega''(E'' = E - E', N'' = N - N')}{\Omega(E, N)} dE'.$$

Retomemos a partir daqui (generalizando-a de modo a ter em conta o número de partículas) a demonstração conhecida: Procuramos então os valores de E' e N' (considerando este como variável contínua...) que estacionarizam Prob :

$$\begin{cases} \frac{\partial \text{Prob}}{\partial E'} = 0 & (20) \\ \frac{\partial \text{Prob}}{\partial N'} = 0 & (21) \end{cases}$$

Atendendo a que $\frac{\partial E''}{\partial E'} = \frac{\partial N''}{\partial N'} = -1$, vem

$$\begin{cases} \frac{\partial \Omega'(E', N')}{\partial E'} \Omega''(E'', N'') - \Omega'(E', N') \frac{\partial \Omega''(E'', N'')}{\partial E''} = 0 & (22) \\ \frac{\partial \Omega'(E', N')}{\partial N'} \Omega''(E'', N'') - \Omega'(E', N') \frac{\partial \Omega''(E'', N'')}{\partial N''} = 0 & (23) \end{cases}$$

Dividindo ambos os membros por $\Omega'(E', N') \Omega''(E'', N'')$

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial E'} \log \Omega'(E', N') = \frac{\partial}{\partial E''} \log \Omega''(E'', N'') \\ \frac{\partial}{\partial N'} \log \Omega'(E', N') = \frac{\partial}{\partial N''} \log \Omega''(E'', N'') \end{cases} \quad (24)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial E'} \log \Omega'(E', N') = \frac{\partial}{\partial E''} \log \Omega''(E'', N'') \\ \frac{\partial}{\partial N'} \log \Omega'(E', N') = \frac{\partial}{\partial N''} \log \Omega''(E'', N'') \end{cases} \quad (25)$$

e como $S = k \log \Omega$

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial E'} S'(E', N') = \frac{\partial}{\partial E''} S''(E'', N'') \\ \frac{\partial}{\partial N'} S'(E', N') = \frac{\partial}{\partial N''} S''(E'', N'') \end{cases} \quad (26)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial E'} S'(E', N') = \frac{\partial}{\partial E''} S''(E'', N'') \\ \frac{\partial}{\partial N'} S'(E', N') = \frac{\partial}{\partial N''} S''(E'', N'') \end{cases} \quad (27)$$

Ou seja, pelas definições $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$, $\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\mu}{T}$,

$$\begin{cases} \frac{1}{T'} = \frac{1}{T''} \\ \frac{\mu'}{T'} = \frac{\mu''}{T''} \end{cases} \quad (28)$$

$$\begin{cases} \frac{1}{T'} = \frac{1}{T''} \\ \frac{\mu'}{T'} = \frac{\mu''}{T''} \end{cases} \quad (29)$$

isto é, igualdade das temperaturas e dos potenciais químicos. ■

1.24 Deduza para a distribuição gran-canónica o resultado correspondente aos dois lemas de Gibbs deduzidos para a distribuição canónica.

Resolução. A distribuição gran-canónica tem a forma

$$P(q, p, N) = Z_{GC}^{-1} \frac{1}{N!} \exp\left(\frac{\mu N - H(q, p)}{kT}\right)$$

com

$$Z_{GC} = \sum_N \int_{q,p,N} \frac{1}{N!} \exp\left(\frac{\mu N - H(q, p)}{kT}\right) dq_1, \dots, dp_N.$$

O valor médio de uma grandeza $G(q, p, N)$ vem então dado por

$$\bar{G} = \frac{\sum_N \int_{\Gamma_N} \frac{1}{N!} G(q, p, N) \exp\left(\frac{\mu N - H(q, p)}{kT}\right) dq_1, \dots, dp_N}{\sum_N \int_{\Gamma_N} \frac{1}{N!} \exp\left(\frac{\mu N - H(q, p)}{kT}\right) dq_1, \dots, dp_N}.$$

Calculemos então

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{G}}{\partial T} &= \frac{Z_{GC} \sum_N \int_{\Gamma_N} \frac{G}{N!} \frac{H - \mu N}{kT^2} e^{\frac{\mu N - H}{kT}} d\vec{q} d\vec{p} - \bar{G} Z_{GC} \sum_N \int_{\Gamma_N} \frac{1}{N!} \frac{H - \mu N}{kT^2} e^{\frac{\mu N - H}{kT}} d\vec{q} d\vec{p}}{Z_{GC}^2} \\ &= -\frac{\mu}{kT^2} \bar{G} \bar{N} + \frac{1}{kT^2} \bar{G} \bar{H} - \frac{1}{kT^2} \bar{G} \bar{H} + \frac{\mu}{kT^2} \bar{G} \bar{N}. \end{aligned}$$

E como se tem

$$\overline{GH} - \bar{G}\bar{H} = \overline{(G - \bar{G})(H - \bar{H})} \quad \overline{GN} - \bar{G}\bar{N} = \overline{(G - \bar{G})(N - \bar{N})}$$

segue-se que

$$\frac{\partial \bar{G}}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \overline{(G - \bar{G})(H - \bar{H})} - \frac{\mu}{kT^2} \overline{(G - \bar{G})(N - \bar{N})}.$$

Quanto à derivada em ordem a um parametro a interveniente na expressão do hamiltoniano $H(q, p, N, a)$, vem dada por

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{G}}{\partial a} &= \frac{\mathcal{Z}_{GC} \sum_N \frac{1}{N!} \int_{\Gamma_N} \left(\frac{\partial G}{\partial a} - \frac{G}{kT} \frac{\partial H}{\partial a} \right) e^{\frac{\mu N - H}{kT}} d\vec{q} d\vec{p} - \bar{G} \mathcal{Z}_{GC} \sum_N \frac{1}{N!} \int_{\Gamma_N} \left(-\frac{1}{kT} \frac{\partial H}{\partial a} \right) e^{\frac{\mu N - H}{kT}} d\vec{q} d\vec{p}}{\mathcal{Z}_{GC}^2} \\ &= \frac{\overline{\partial G}}{\partial a} - \frac{1}{kT} \overline{\frac{\partial H}{\partial a} G} + \frac{1}{kT} \bar{G} \overline{\frac{\partial H}{\partial a}} \\ &= \frac{\overline{\partial G}}{\partial a} - \frac{1}{kT} (G - \bar{G}) \left(\frac{\partial H}{\partial a} - \overline{\frac{\partial H}{\partial a}} \right). \end{aligned}$$

E finalmente, derivando em ordem ao potencial químico μ ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{G}}{\partial \mu} &= \frac{\mathcal{Z}_{GC} \sum_N \frac{1}{N!} \int_{\Gamma_N} \frac{GN}{kT} e^{\frac{\mu N - H}{kT}} d\vec{q} d\vec{p} - \bar{G} \mathcal{Z}_{GC} \sum_N \frac{1}{N!} \int_{\Gamma_N} \frac{N}{kT} e^{\frac{\mu N - H}{kT}} d\vec{q} d\vec{p}}{\mathcal{Z}_{GC}^2} \\ &= \frac{1}{kT} \overline{GN} - \frac{1}{kT} \bar{G}\bar{N} \\ &= \frac{1}{kT} \overline{(G - \bar{G})(N - \bar{N})}. \end{aligned}$$

■

1.25 Seja uma partícula com momento dipolar \vec{p} (isto é, em presença de um campo eléctrico \vec{E} , a energia de interacção entre uma 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 $N \gg 1$ destas partículas, em equilíbrio à temperatura T e em presença de um campo eléctrico constante \vec{E} .

Resolução. Para simplificar, adoptamos a direcção do vector constante \vec{E} como eixo OZ . Por definição, a polarização é a componente segundo a direcção do campo \vec{E} do vector polarização total, ou seja, é

$$\vec{u}_z \cdot \sum_n \vec{p}_n = \sum_n \vec{p}_n \cdot \vec{u}_z = \sum_n p \cos \theta_n = pN \overline{\cos \theta},$$

onde a soma é sobre todas as partículas e θ_n é a colatitude das coordenadas esféricas associadas à orientação de \vec{p}_n .

Procuramos a forma da distribuição estatística que permitirá calcular o valor médio de θ_n . Como a energia (eléctrica) devida à interacção do campo com uma dada partícula é dada por

$$H_e = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -p E \cos \theta = H_e(\theta),$$

segue-se que uma partícula em equilíbrio à temperatura T (distribuição canónica) terá a probabilidade

$$\frac{e^{-\frac{H_e}{kT}} dH_e}{\int_{H_e} e^{-\frac{H_e}{kT}} dH_e}$$

de ter o valor da sua energia eléctrica compreendido entre H_e e $H_e + dH_e$. Donde o valor médio (para uma partícula) desta energia:

$$\overline{H_e} = -\overline{pE \cos \theta} = -pE \overline{\cos \theta},$$

com

$$\begin{aligned} \overline{\cos \theta} &= -\frac{1}{pE} \overline{H_e} = -\frac{1}{pE} \frac{\int_{H_e} H_e e^{-\frac{H_e}{kT}} dH_e}{\int_{H_e} e^{-\frac{H_e}{kT}} dH_e} = -\frac{1}{pE} \frac{\int_{\theta} (-pE \cos \theta) e^{\frac{pE \cos \theta}{kT}} (pE \sin \theta) d\theta}{\int_{\theta} e^{\frac{pE \cos \theta}{kT}} (pE \sin \theta) d\theta} \\ &= \frac{\int_{\theta} \sin \theta \cos \theta e^{\frac{pE \cos \theta}{kT}} d\theta}{\int_{\theta} \sin \theta e^{\frac{pE \cos \theta}{kT}} d\theta}. \end{aligned} \quad (30)$$

Os integrais calculam-se imediatamente:

$$\int_{\theta \in [0, \pi]} \sin \theta e^{\frac{pE \cos \theta}{kT}} d\theta = \left. \frac{kT}{pE} e^{\frac{pE \cos \theta}{kT}} \right]_0^{\pi} = \frac{kT}{pE} \sinh \frac{pE}{kT}.$$

$$\begin{aligned} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \sin \theta \cos \theta e^{\frac{pE \cos \theta}{kT}} d\theta &= - \int_{x=+1}^{x=-1} x e^{\frac{pEx}{kT}} dx = \left. \frac{kT}{pE} x e^{\frac{pEx}{kT}} \right]_{-1}^{+1} - \frac{kT}{pE} \int_{-1}^1 e^{\frac{pEx}{kT}} dx \\ &= \frac{kT}{pE} \cosh \frac{pE}{kT} - \left(\frac{kT}{pE} \right)^2 \sinh \frac{pE}{kT}. \end{aligned}$$

Introduzindo em (30), vem

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\frac{kT}{pE} \cosh \frac{pE}{kT} - \left(\frac{kT}{pE} \right)^2 \sinh \frac{pE}{kT}}{\frac{kT}{pE} \sinh \frac{pE}{kT}} = \coth \frac{pE}{kT} - \frac{kT}{pE}.$$

Donde a expressão pretendida para a polarização,

$$pN \overline{\cos \theta} = pN \coth \frac{pE}{kT} - \frac{NkT}{E}.$$

■

1.26 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) da cada partícula vem dada por $H_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. 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.

Resolução. A magnetização do gás é (o simétrico) do quociente da energia magnética total do gás pelo módulo do campo magnético aplicado, ou seja (e designando por H_m o valor médio da energia magnética de uma partícula do gás)

$$M \equiv -\frac{N\bar{H}_m}{B} \quad \text{ou} \quad N\bar{H}_m = -MB$$

(comparar com $H_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$). Quanto à susceptibilidade magnética (por partícula - para o gás total, deve multiplicar-se por N), a sua definição é

$$\chi \equiv \frac{1}{N} \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial B} \left(-\frac{N\bar{H}_m}{B} \right)$$

Tudo se reduz portanto ao cálculo do valor médio da energia magnética de uma partícula, cujo valor depende da orientação do seu momento magnético :

$$H_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B \cos \theta = H_m(\theta).$$

Tal como no exercício **1.25**, θ é a colatitude das coordenadas esféricas associadas à orientação de $\vec{\mu}$.

Daqui decorre a probabilidade para que, no equilíbrio à temperatura T (distribuição canónica), uma partícula tenha o valor da sua energia magnética compreendido entre H_m e $H_m + dH_m$:

$$\text{Pob}(H_m, dH_m) = \frac{e^{-\frac{H_m}{kT}} dH_m}{\int_{H_m} e^{-\frac{H_m}{kT}} dH_m} = \frac{e^{\frac{\mu B}{kT} \cos \theta} \mu B \sin \theta d\theta}{\int_{\theta} e^{\frac{\mu B}{kT} \cos \theta} \mu B \sin \theta d\theta} = \text{Pob}'(\theta, d\theta).$$

Donde, para o valor médio da energia magnética de uma partícula:

$$\begin{aligned} \bar{H}_m &= \frac{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} (-\mu B \cos \theta) e^{\frac{\mu B}{kT} \cos \theta} \sin \theta d\theta}{\int_{\theta} e^{\frac{\mu B}{kT} \cos \theta} \sin \theta d\theta} \\ &= -\mu B \frac{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} e^{\frac{\mu B}{kT} \cos \theta} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_{\theta} e^{\frac{\mu B}{kT} \cos \theta} \sin \theta d\theta} \end{aligned}$$

Como se verifica, pela comparação com o exercício **1.25**, equação (30), a expressão de \bar{H}_m obtém-se da de \bar{H}_e com a substituição de p, E por μ, B :

$$\bar{H}_m = -\mu B \coth \frac{\mu B}{kT} + kT$$

Em consequência,

$$\begin{aligned} M &= -\frac{N\bar{H}_m}{B} = \mu N \coth \frac{\mu B}{kT} - \frac{NkT}{B}, \\ \chi &\equiv \frac{1}{N} \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{\partial}{\partial B} \left(\mu \coth \frac{\mu B}{kT} - \frac{kT}{B} \right) = -\frac{\mu^2}{kT} \text{csch}^2 \frac{\mu B}{kT} + \frac{kT}{B^2} \end{aligned}$$

Em particular, para altas temperaturas, tem-se $\frac{\mu B}{kT} \ll 1$, e como

$$\coth x \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$$

para $x \ll 1$, vem

$$M \approx \mu N \left(\frac{kT}{\mu B} + \frac{\mu B}{3kT} \right) - \frac{NkT}{B} = \frac{\mu^2 NB}{3k} \frac{1}{T}.$$

NB:

$$\begin{aligned} \coth x &= \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} \approx \frac{2 + x^2}{2x + 2\frac{x^3}{3!}} = \left(1 + \frac{x^2}{2}\right) \frac{1}{x + \frac{x^3}{3!}} = \frac{1}{x} \left(1 + \frac{x^2}{2}\right) \frac{1}{1 + \frac{x^2}{6}} \\ &\approx \frac{1}{x} \left(1 + \frac{x^2}{2}\right) \left(1 - \frac{x^2}{6}\right) \approx \frac{1}{x} \left(1 + \frac{x^2}{3}\right) \end{aligned}$$

■

1.27 Considere uma situação idêntica à do problema anterior, 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 susceptibilidade magnética e compare com os resultados do problema anterior.

Resolução. Tal como nos exercícios anteriores também aqui se toma \vec{B} segundo OZ . Devido à discretização referida no enunciado, θ só pode tomar agora os valores $0, \pi$, correspondendo aos dois valores da energia $\pm\mu B$, onde μ designa o magnetão de Bohr. Temos então para a soma de estados

$$\mathcal{Z} = e^{+\frac{\mu B}{kT}} + e^{-\frac{\mu B}{kT}},$$

donde a energia média de uma partícula

$$\bar{H}_m = \mathcal{Z}^{-1} \left(\mu B e^{-\frac{\mu B}{kT}} - \mu B e^{+\frac{\mu B}{kT}} \right) = (-\mu B) \frac{e^{+\frac{\mu B}{kT}} - e^{-\frac{\mu B}{kT}}}{e^{+\frac{\mu B}{kT}} + e^{-\frac{\mu B}{kT}}} = -\mu B \tanh \frac{\mu B}{kT}$$

A magnetização do gás vem assim dada por

$$M = -\frac{N\bar{H}_m}{B} = -\frac{N}{B}(-\mu B) \tanh \frac{\mu B}{kT} = \mu N \tanh \frac{\mu B}{kT}$$

e a susceptibilidade magnética do gás

$$\chi \equiv \frac{\partial M}{\partial B} = N\mu \frac{\partial}{\partial B} \left(\tanh \frac{\mu B}{kT} \right) = \frac{N\mu^2}{kT} \operatorname{sech}^2 \frac{\mu B}{kT}$$

São estas duas fórmulas que se devem comparar com as fórmulas coorespondentes do exercício anterior **1.26**, traduzindo as alterações introduzidas pela discretização dos valores da energia.

No caso das altas temperaturas, vem

$$M = \mu N \tanh \frac{\mu B}{kT} \approx \mu N \frac{\mu B}{kT} = \frac{\mu^2 NB}{k} \frac{1}{T},$$

resultado que difere (factor 3 no denominador) do encontrado acima para a lei de Curie.

NB:

$$\tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \approx \frac{x + \frac{x^3}{6}}{1 + x^2} \approx x$$

■

Física Estatística Quântica - Enunciados

2.1 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.

2.2 Considere um sistema de N osciladores quânticos de energia total E . Deduza a fórmula de Planck para a energia média por oscilador através dos dois processos seguintes :

a) Partindo do espaço μ do sistema e da sua divisão em células finitas (processo que se justifica para o oscilador quântico já que a cada estado corresponde uma célula de área h no espaço μ) e usando o método da distribuição mais provável.

b) Partindo do cálculo do número de microestados compatíveis com os constrangimentos e da hipótese da sua equiprobabilidade.

2.3 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.

2.4 A curva correspondente à lei de Planck para a radiação do corpo negro tem um máximo para uma certa frequência ν_M . Determine a dependência de ν_M na temperatura.

2.5 Determine o calor específico a baixas temperaturas de um sólido traduzido pelo modelo físico 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 $\omega \in (0, \omega_M)$.

b) O número de modos por unidade de frequência é igual ao valor $dN(\omega)/d\omega$ correspondente a um meio contínuo onde as ondas associadas 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 bi-dimensional o calor específico a baixas temperaturas seria proporcional a T e T^2 , respectivamente.

2.6 Considerando um sistema em equilíbrio à temperatura T , relacione o seu calor específico C_v om o desvio médio quadrático da sua energia, $\sigma^2 = \overline{E^2} - \overline{E}^2$. Mostre que para um sólido em equilíbrio à temperatura T e cujo calor específico obedece à lei de Debye se tem $\sigma^2 \propto T^5$.

2.7 Considere a matriz densidade ρ correspondente a um conjunto de sistemas quânticos. Mostre que

a) O valor médio de uma grandeza física a que está associado o operador F é dado por $Tr(\rho F)$.

b) A evolução no tempo da matriz densidade é regida pela equação

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho].$$

2.8 Utilizando a distribuição GC, prove as seguintes fórmulas para as flutuações dos números de ocupação:

$$\overline{(n - \bar{n}_i)(n - \bar{n}_k)} = \begin{cases} \delta_{ik} \bar{n}_k & \text{clássico} \\ \delta_{ik} \bar{n}_k (1 + \bar{n}_k) & \text{BE} \\ \delta_{ik} \bar{n}_k (1 - \bar{n}_k) & \text{FD.} \end{cases}$$

2.9 Utilizando a distribuição GC, determine a forma aproximada da equação de estado de um gás perfeito quântico (BE ou FD).

2.10 Considerando a distribuição GC para um conjunto de partículas em que são fixados o número médio 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

$$\begin{aligned} S_{\text{clássico}} &= -k \sum_s \bar{n}_s \log \bar{n}_s + k \sum_s \bar{n}_s \\ S_{\text{BE}} &= -k \sum_s \bar{n}_s \log \bar{n}_s + k \sum_s (1 + \bar{n}_s) \log(1 + \bar{n}_s) \\ S_{\text{FD}} &= -k \sum_s \bar{n}_s \log \bar{n}_s - k \sum_s (1 - \bar{n}_s) \log(1 - \bar{n}_s) \end{aligned}$$

é dado pelas distribuições

$$\bar{n}_s = \begin{cases} e^{\frac{\mu - \epsilon_s}{kT}} & \text{clássico} \\ \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_s - \mu}{kT}} - 1} & \text{BE} \\ \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_s - \mu}{kT}} + 1} & \text{FD.} \end{cases}$$

respectivamente.

Física Estatística Quântica - Resoluções

2.1 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.

Resolução. Começemos por determinar o número de estados cuja energia vem igual a E . A equação de Schrödinger estacionária deste sistema (problema elementar tratado no curso de Mecânica Quântica) escreve-se

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

com as condições aos limites $\psi(0,y,z) = \psi(L,y,z) = 0$, $\psi(x,0,z) = \psi(x,L,z) = 0$, $\psi(x,y,0) = \psi(x,y,L) = 0$. Fazendo como habitualmente separação de variáveis $\psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z)$ obtém-se

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{X''(x)}{X(x)} = E_1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{Y''(y)}{Y(y)} = E_2 \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{Z''(z)}{Z(z)} = E_3 \end{cases} \quad (31)$$

com $E_1 + E_2 + E_3 = E$. A primeira das equações (31), com as condições fronteira $X(0) = X(L) = 0$ tem como solução genérica $c_1 \sin \frac{n_1\pi x}{L}$ com c_1 constante, n_1 inteiro e $E_1 = \frac{\hbar^2}{8mL^2}n_1^2$. Analogamente, $Y(y) = c_2 \sin \frac{n_2\pi y}{L}$ e $Z(z) = c_3 \sin \frac{n_3\pi z}{L}$, A função de estado procurada é portanto combinação linear de

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x,y,z) = cte. \sin \frac{n_1\pi x}{L} \sin \frac{n_2\pi y}{L} \sin \frac{n_3\pi z}{L}$$

com valores admissíveis para os inteiros n_1, n, n_3 e para a energia E dados por

$$E = E_{n_1 n_2 n_3} = E_1(n_1) + E_2(n_2) + E_3(n_3) = \frac{\hbar^2}{8mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2).$$

Dado então um certo valor E para a energia, os estados com energia igual ou inferior a E são todos aqueles caracterizados por valores inteiros dos índices n_1, n, n_3 tais que

$$\frac{\hbar^2}{8mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \leq E \quad \implies \quad n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \leq E \frac{8mL^2}{\hbar^2}$$

Tomando então um sistema de coordenadas ortogonais n_1, n, n_3 (números inteiros) cada ponto desta malha está em correspondência com um estado quântico. Como os n_1, n_2, n_3 tomam apenas valores inteiros e positivos (pois apenas valores positivos dos inteiros n_i corresponderão a soluções independentes), vem que o número de estados procurados é igual a um oitavo (1° octante do espaço n_1, n, n_3) do volume da esfera de raio $\sqrt{E \frac{8mL^2}{\hbar^2}}$ dividido pelo elemento de volume da malha (unitária!) :

$$N(E) = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\sqrt{E \frac{8mL^2}{\hbar^2}} \right)^3 = \frac{4}{3} \pi \frac{V}{h^3} (\sqrt{2mE})^3$$

Recorde-se que o volume correspondente do espaço das fases, tal como se considera em teoria clássica, é dado por

$$\mathcal{V}(E) = \int_{0 \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq E} d\vec{q} d\vec{p} = L^3 \int_{0 \leq |\vec{p}|^2 / (2m) \leq E} d\vec{p} = V \int_{0 \leq p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 \leq 2mE} d\vec{p} = V \frac{4}{3} \pi (\sqrt{2mE})^3$$

O caso quântico é portanto dado pela mesma expressão, apenas dividida pela medida da célula elementar, h^3 , tal como acima deixámos dito. ■

2.2 Considere um sistema de N osciladores quânticos de energia total E . Deduza a fórmula de Planck para a energia média por oscilador através dos dois processos seguintes :

a) Partindo do espaço μ do sistema e da sua divisão em células finitas (processo que se justifica para o oscilador quântico já que a cada estado corresponde uma célula de área h no espaço μ) e usando o método da distribuição mais provável.

b) Partindo do cálculo do número de microestados compatíveis com os constrangimentos e da hipótese da sua equiprobabilidade.

Resolução. Este problema encontra-se resolvido no curso teórico (cf parágrafo 1.36 "Oscilador harmónico quântico", equação (1.410) e seguintes). ■

2.3 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.

Resolução. No caso microcanónico temos :

- o número total de partículas constante e igual a N , ou seja, os n_j (número de ocupação no nível de energia ϵ_j) têm de obedecer a

$$I_1(n_1, n_2, \dots) = \sum_j n_j = N = const.$$

- a energia total rigorosamente fixada:

$$I_2(n_1, n_2, \dots) = \sum_j n_j \epsilon_j = E = const.$$

Supomos que todas as configurações são igualmente prováveis, pelo que temos de procurar o conjunto n_1, n_2, \dots de números de ocupação que corresponde a (ou seja, que é realizado por) um maior

número de configurações. (NB:em tudo o que segue c_j designa o número de estados dentro do nível de energia ϵ_j). Separamos os dois casos :

a) Bose-Einstein.

Não existe aqui limitação para o número de partículas ocupando cada estado. Por outro lado, se um dado nível de energia ϵ_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 $\frac{(n_j+c_j-1)!}{n_j!(c_j-1)!}$. NB: Lembrar que o número de maneiras de distribuir M bolas por N caixas (eventualmente com repetição) é dado em análise combinatória por

$$W(N, M) = \frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!}$$

Considerando todos os níveis de energia, vem então para o número de configurações correspondente a uma colecção de valores para os n_j :

$$\prod_j \frac{(n_j + c_j - 1)!}{n_j!(c_j - 1)!} \approx \prod_j \frac{(n_j + c_j)!}{n_j! c_j!}$$

Sendo então os c_j fixos, característicos da estrutura do sistema quântico, procuremos os valores de n_j que tornam máximo (o logaritmo d)esta expressão sob as duas condições acima enunciadas:

$$\begin{aligned} \log \left(\prod_j \frac{(n_j + c_j)!}{n_j! c_j!} \right) &= \sum_j (\log(n_j + c_j)! - \log n_j! - \log c_j!) \approx (\text{Stirling}) \\ &\approx \sum_j \left((n_j + c_j) \log(n_j + c_j) - (n_j + c_j) - n_j \log n_j + n_j - c_j \log c_j + c_j \right) \\ &= \sum_j \left((n_j + c_j) \log(n_j + c_j) - n_j \log n_j - c_j \log c_j \right) \equiv I(n_1, n_2, \dots) \end{aligned}$$

As condições de estacionaridade condicionada são portanto

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial I}{\partial n_j} - \lambda \frac{\partial I_1}{\partial n_j} - \mu \frac{\partial I_2}{\partial n_j} \\ &= \log(n_j + c_j) + (n_j + c_j) \frac{1}{n_j + c_j} - \log n_j - n_j \frac{1}{n_j} + \lambda - \mu \epsilon_j \\ &= \log(n_j + c_j) - \log n_j + \lambda - \mu \epsilon_j \implies \\ 1 &= \frac{n_j + c_j}{n_j} \exp(-\lambda - \mu \epsilon_j) \implies n_j(1 - e^{-\lambda - \mu \epsilon_j}) = c_j e^{-\lambda - \mu \epsilon_j} \implies \\ n_j &= c_j \frac{1}{e^{\lambda + \mu \epsilon_j} - 1} \quad (\text{Bose-Einstein}) \end{aligned}$$

a) Fermi-Dirac.

Neste caso em cada nível de energia ϵ_j as n_j partículas repartem-se pelos c_j estados, mas sem repetição, já que 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 $\frac{c_j!}{n_j!(c_j-n_j)!}$.

NB: Lembrar que o número de maneiras de distribuir M bolas por N caixas sem repetição é dado em análise combinatória por

$$W(N, M) = \frac{N!}{M!(N - M)!}$$

Considerando todos os níveis de energia, vem então para o número de configurações correspondente a uma coleção de valores para os n_j

$$\prod_j \frac{c_j!}{n_j!(c_j - n_j)!}$$

O resto do cálculo prossegue como acima, pela estacionarização condicionada do logaritmo da expressão anterior:

$$\begin{aligned} \log \left(\prod_j \frac{c_j!}{n_j!(c_j - n_j)!} \right) &= \sum_j (\log c_j! - \log n_j! - \log(c_j - n_j)!) \approx (\text{Stirling}) \\ &\approx \sum_j \left(c_j \log c_j - c_j - n_j \log n_j + n_j - (c_j - n_j) \log(c_j - n_j) + c_j - n_j \right) \\ &= \sum_j \left(c_j \log c_j - n_j \log n_j - (c_j - n_j) \log(c_j - n_j) \right) \equiv I(n_1, n_2, \dots) \end{aligned}$$

Vem então

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial I}{\partial n_j} - \lambda \frac{\partial I_1}{\partial n_j} - \mu \frac{\partial I_2}{\partial n_j} \\ &= -\log n_j - n_j \frac{1}{n_j} + \log(c_j - n_j) + (c_j - n_j) \frac{1}{c_j - n_j} + \lambda - \mu \epsilon_j \\ &= -\log n_j + \log(c_j - n_j) + \lambda - \mu \epsilon_j \implies \\ 1 &= \frac{c_j - n_j}{n_j} \exp(-\lambda - \mu \epsilon_j) \implies n_j(1 + e^{-\lambda - \mu \epsilon_j}) = c_j e^{-\lambda - \mu \epsilon_j} \implies \\ n_j &= c_j \frac{1}{e^{\lambda + \mu \epsilon_j} + 1} \quad (\text{Fermi-Dirac}) \end{aligned}$$

■

2.4 A curva correspondente à lei de Planck para a radiação do corpo negro tem um máximo para uma certa frequência ν_M . Determine a dependência de ν_M na temperatura.

Resolução. Escrita em frequência (ou na pulsação) $\omega = 2\pi\nu$ a lei de Planck tem a forma

$$U(\omega) d\omega = \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right) \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3} d\omega = \left(\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right) \frac{8\pi\nu^2 V}{c^3} d\nu \equiv f(\nu) d\nu$$

Deixemos cair o primeiro termo e calculemos o valor da pulsação correspondente ao máximo desta distribuição (assim truncada...): (NB: esta truncatura constitui uma aproximação válida para as baixas frequências, caso em que o primeiro termo vem muito inferior ao segundo)

$$0 = \frac{d}{d\omega} U^*(\omega) = \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \frac{3\omega^2 (e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1) - \omega^3 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \frac{\hbar}{kT}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)^2}$$

$$\implies 3(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1) - e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \frac{\hbar\omega}{kT} = 0$$

É esta a equação que determina o valor ω_{max} da pulsação correspondendo ao máximo valor da distribuição de Planck. Ora o primeiro membro é (!) uma função do argumento $\frac{\hbar\omega}{kT}$. Sendo a equação da forma

$$F\left(\frac{\hbar\omega_{max}}{kT}\right) = 0,$$

segue-se necessariamente a lei de Wien

$$\frac{\hbar\omega_{max}}{kT} = \text{constante.}$$

■

2.5 Determine o calor específico a baixas temperaturas de um sólido traduzido pelo modelo físico 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 $\omega \in (0, \omega_M)$.

b) O número de modos por unidade de frequência é igual ao valor $dN(\omega)/d\omega$ correspondente a um meio contínuo onde as ondas associadas 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).

Resolução. [Comentário prévio : Como é sabido, a teoria de Einstein para o calor específico dos sólidos não explica o facto experimentalmente reconhecido segundo o qual certos sólidos apresentam a baixas temperaturas um calor específico proporcional a T^3 . O modelo aqui apresentado (devido a Debye), ao limitar superiormente as frequências possíveis dos modos de vibração (ou seja, ao eliminar a possibilidade de altas frequências) considera apenas os grandes comprimentos de onda. Deste modo, pode aceitar-se que o fenómeno deve ser pouco diferente se utilizarmos um meio contínuo (com as suas vibrações dadas pela equação de Poisson) em vez de um conjunto de pontos (átomos) separados entre si por distâncias muito inferiores aos (grandes) comprimentos de onda considerados. Acresce que para baixas temperaturas (que é a situação de aplicação deste modelo) as energias dos modos de vibração têm de ser baixas, justificando a exclusão acima referida dos altos valores das frequências.]

Pela fórmula de Planck, um oscilador quântico de pulsação ω em equilíbrio térmico à temperatura T tem energia dada por

$$\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Como os N átomos estão assimilados a $3N$ osciladores quânticos (modos normais), vem então para a energia do conjunto

$$E = \sum_{n=1}^{3N} \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right) = E_0 + \sum_{n=1}^{3N} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

onde a energia residual E_0 não depende da temperatura. Naturalmente que $N \gg 1$, pelo que podemos definir uma densidade de osciladores/modos normais segundo a distribuição pelos valores da pulsação ω . Mais precisamente, designamos por $N(\omega)$ o número de osciladores/modos com pulsação inferior a ω . Segue-se que em vez da expressão anterior escrevemos

$$E = E_0 + \int_{\omega=0}^{\omega_M} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \frac{dN}{d\omega} d\omega, \quad (32)$$

onde $dN = \frac{dN}{d\omega} d\omega$ é o número de osciladores/modos com pulsação compreendida entre ω e $\omega + d\omega$. Tem-se, é claro,

$$\int_{\omega=0}^{\omega_M} \frac{dN}{d\omega} d\omega = 3N \gg 1.$$

O nosso objectivo é a determinação da função $N(\omega)$ a qual, uma vez introduzida em (32) permitirá o cálculo de $C_V = (\partial E / \partial T)_V$. Ora no presente modelo os modos são considerados como certas vibrações $u(x, y, z, t)$ do meio (contínuo!), vibrações essas que se anulam na fronteira do meio e que obedecem à equação das ondas 3-dimensional

$$\vec{\nabla}^2 u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}.$$

Supondo, sem perda de generalidade, que o meio é um cubo com aresta de comprimento ℓ , sabe-se (curso de MMF) que $u(x, y, z, t)$ se pode escrever sob a forma

$$u(x, y, z, t) = \sum_{\vec{n} \equiv (n_1, n_2, n_3)} T_{\vec{n}}(t) \sin \frac{n_1 \pi x}{\ell} \sin \frac{n_2 \pi y}{\ell} \sin \frac{n_3 \pi z}{\ell},$$

onde os n_1, n_2, n_3 são inteiros e os $T_{\vec{n}}(t)$ obedecem à equação

$$\ddot{T}_{\vec{n}}(t) + \frac{\pi v^2}{\ell} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) T_{\vec{n}}(t) = 0,$$

ou seja, osciladores harmónicos de pulsação

$$\omega = \omega_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi v}{\ell} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{1/2}$$

O número destas vibrações está então directamente ligado ao número das pulsações possíveis, o qual se apresenta assim "quantificado" através dos valores inteiros de n_1, n_2, n_3 . Considerando então um espaço 3-dimensional de coordenadas n_1, n_2, n_3 com malha cúbica unitária em que cada vértice está "ocupado" por uma pulsação possível, então a última fórmula permite concluir que o número

de pulsações possíveis inferiores a ω é igual a um oitavo (só são de considerar os valores positivos dos mn !) do volume da esfera de raio $\frac{\omega\ell}{\pi v}$. Donde

$$N(\omega) = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\omega\ell}{\pi v} \right)^3$$

Cabe agora acentuar que se quisermos ter em conta (o que efectivamente se faz neste modelo) que as vibrações são longitudinais e transversais (podendo estas últimas ser polarizadas) então devemos considerar modos suplementares que traduzam estas possibilidades. Por outras palavras, a cada um dos valores da frequência ω (dado pela equação das ondas acima referida, a qual não contém "de per si" a distinção entre vibração longitudinal ou transversal, nem tão pouco a polarização das vibrações transversais) está associada não uma mas três vibrações possíveis, pelo que o valor correcto de deve ser o triplo do anteriormente concluído :

$$N(\omega) = \frac{1}{2} \pi \left(\frac{\omega\ell}{\pi v} \right)^3$$

Em consequência

$$\frac{dN(\omega)}{d\omega} = \frac{3}{2} \pi \left(\frac{\omega\ell}{\pi v} \right)^2 \frac{\ell}{\pi v} = \frac{3}{2} \frac{\omega^2 V}{\pi^2 v^3}.$$

Introduzindo na expressão da energia total (32),

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \int_{\omega=0}^{\omega_M} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \frac{3}{2} \frac{\omega^2 V}{\pi^2 v^3} d\omega \quad \left[y \equiv \frac{\hbar\omega}{kT} \right] \\ &= E_0 + \int_{y=0}^{y=\frac{\hbar\omega_M}{kT}} \frac{kTy}{e^y - 1} \frac{3}{2} \left(\frac{kTy}{\hbar} \right)^2 \frac{V}{\pi^2 v^3} \frac{kT}{\hbar} dy \\ &= E_0 + \frac{3}{2} \frac{k^4 T^4 V}{\hbar^3 \pi^2 v^3} \int_{y=0}^{y=\frac{\hbar\omega_M}{kT}} \frac{y^3}{e^y - 1} dy \approx E_0 + \frac{3}{2} \frac{k^4 T^4 V}{\hbar^3 \pi^2 v^3} \int_{y=0}^{y=+\infty} \frac{y^3}{e^y - 1} dy. \end{aligned}$$

A aproximação utilizada na última igualdade justifica-se pelos baixos valores da temperatura (o que é efectivamente o caso em estudo) e pela natureza rapidamente convergente do integrando. Quanto ao valor do último integral, este vem dado por

$$\begin{aligned} \int_{y=0}^{y=+\infty} \frac{y^3}{e^y - 1} dy &= \int_{y=0}^{y=+\infty} y^3 \frac{e^{-y}}{1 - e^{-y}} dy = \quad (\text{série geométrica}) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \int_{y=0}^{y=+\infty} y^3 e^{-y(n+1)} dy = \quad (\text{por partes}) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^4} = \quad (\text{séries de Fourier}) = \frac{\pi^4}{15}. \end{aligned}$$

Donde, substituindo,

$$E \approx E_0 + \frac{3}{2} \frac{k^4 T^4 V}{\hbar^3 \pi^2 v^3} \frac{\pi^4}{15}.$$

Daqui decorre para o calor específico

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{2}{5} \frac{k^4 \pi^2 V}{\hbar^3 v^3} T^3.$$

Imediatamente se veria (bastando para tal utilizar a equação das ondas a 2 dimensões (resp. 1)) que no caso de o sólido ser considerado a 2 dimensões (resp. 1), viria $N(\omega)$ proporcional a ω^2 (resp. ω), a energia E proporcional a T^3 (resp. T^2) e C_V proporcional a T^2 (resp. T).

■

2.6 Considerando um sistema em equilíbrio à temperatura T , relacione o seu calor específico C_V com o desvio médio quadrático da sua energia, $\sigma^2 = \overline{E^2} - \bar{E}^2$. Mostre que para um sólido em equilíbrio à temperatura T e cujo calor específico obedece à lei de Debye se tem $\sigma^2 \propto T^5$.

Resolução. Sendo então a energia (média) do sistema dada por

$$\bar{E} = \sum_s E_s e^{\frac{\Psi - E_s}{kT}}$$

segue-se a expressão para o calor específico

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \sum_s E_s e^{\frac{\Psi - E_s}{kT}} \frac{\frac{\partial \Psi}{\partial T} kT - (\Psi - E_s)k}{(kT)^2} = \sum_s E_s e^{\frac{\Psi - E_s}{kT}} \left(\frac{1}{kT} \frac{\partial \Psi}{\partial T} + \frac{1}{kT^2} (E_s - \Psi) \right)$$

ou seja

$$\begin{aligned} kT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} &= \sum_s E_s e^{\frac{\Psi - E_s}{kT}} \left(T \frac{\partial \Psi}{\partial T} + E_s - \Psi \right) = \sum_s e^{\frac{\Psi - E_s}{kT}} \left(E_s^2 - E_s (\Psi - T \frac{\partial \Psi}{\partial T}) \right) \\ &= \sum_s E_s^2 e^{\frac{\Psi - E_s}{kT}} - (\Psi - T \frac{\partial \Psi}{\partial T}) \sum_s E_s e^{\frac{\Psi - E_s}{kT}} \\ &= \overline{E^2} - (\Psi - T \frac{\partial \Psi}{\partial T}) \bar{E}. \end{aligned}$$

Ora segundo a termodinâmica fenomenológica $\Psi - T \frac{\partial \Psi}{\partial T}$ é a energia total (ver (*) abaixo), grandeza que em termodinâmica estatística se identifica com o valor médio da energia do sistema, \bar{E} . O resultado anterior toma então a forma seguinte :

$$kT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 = \overline{(E - \bar{E})^2} \equiv \sigma^2,$$

o desvio médio quadrático da energia. E como $\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$ mais não é que o calor específico C_V , conclui-se que

$$\sigma^2 = kT^2 C_V.$$

Se, em particular, se tiver a lei de Debye (C_V proporcional a T^3), vem $\sigma^2 \propto T^5$.

(*)

$$\begin{aligned} \Psi = E - TS &\implies d\Psi = dE - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT \\ &\implies \frac{\partial \Psi}{\partial T} = -S \end{aligned}$$

Donde

$$\Psi - T \frac{\partial \Psi}{\partial T} = \Psi + TS = E$$

■

2.7 Considere a matriz densidade ρ correspondente a um conjunto de sistemas quânticos. Mostre que

a) O valor médio de uma grandeza física a que está associado o operador F é dado por $Tr(\rho F)$.

b) A evolução no tempo da matriz densidade é regida pela equação

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho].$$

Resolução. a) A matriz densidade tem a forma

$$\rho = \sum_{\alpha} p_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\alpha}|$$

o que exprime que um qualquer sistema do conjunto tem a probabilidade p_{α} de estar no estado traduzido pela função de onda ψ_{α} ou, o que é equivalente, que dentre os $N \gg 1$ sistemas idênticos do conjunto, haverá $p_{\alpha}N$ sistemas com função de onda ψ_{α} . Dada então uma certa grandeza F , o seu valor médio para o conjunto de $N \gg 1$ sistemas idênticos vem dado por

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \sum_{\alpha} p_{\alpha} \bar{F}_{\alpha} = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \int_{x,x'} \psi_{\alpha}^{*}(x) F_{xx'} \psi_{\alpha}(x') dx dx' \\ &= \int_{x,x'} F_{xx'} \left(\sum_{\alpha} p_{\alpha} \psi_{\alpha}^{*}(x) \psi_{\alpha}(x') \right) dx dx' \\ &= \int_{x,x'} F_{xx'} \rho_{x'x} dx dx' \\ &= Tr(\rho F) \end{aligned}$$

onde

$$\bar{F}_{\alpha} = \int_{x,x'} \psi_{\alpha}^{*}(x) F_{xx'} \psi_{\alpha}(x') dx dx'$$

designa o valor médio da grandeza F para um sistema que possui a função de onda ψ_{α} , e

$$\rho_{xx'} = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \psi_{\alpha}(x) \psi_{\alpha}^{*}(x')$$

é o elemento xx' de ρ na representação de posições.

b) Na representação x a equação de Schrödinger escreve-se

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{\alpha}(x) = \int_{x'} H_{xx'} \psi_{\alpha}(x') dx'$$

pelo que virá então para as componentes da matriz densidade

$$\begin{aligned}
\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho\right)_{xx'} &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho_{xx'} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\sum_{\alpha}p_{\alpha}\psi_{\alpha}^{*}(x')\psi_{\alpha}(x)\right) \\
&= \sum_{\alpha}p_{\alpha}\left[\left(i\hbar\frac{\partial\psi_{\alpha}(x)}{\partial t}\right)\psi_{\alpha}^{*}(x') + \psi_{\alpha}(x)\left(i\hbar\frac{\partial\psi_{\alpha}^{*}(x')}{\partial t}\right)\right] \\
&= \sum_{\alpha}p_{\alpha}\left[\left(\int_{x''}H_{xx''}\psi_{\alpha}(x'')dx''\right)\psi_{\alpha}^{*}(x') + \psi_{\alpha}(x)\left(-\int_{x''}H_{x''x'}\psi_{\alpha}^{*}(x'')dx''\right)\right].
\end{aligned}$$

Donde

$$\begin{aligned}
\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho\right)_{xx'} &= \sum_{\alpha}p_{\alpha}\int_{x''}(H_{xx''}\psi_{\alpha}(x'')\psi_{\alpha}^{*}(x') - H_{x''x'}\psi_{\alpha}^{*}(x'')\psi_{\alpha}(x))dx'' \\
&= \int_{x''}\left[H_{xx''}\left(\sum_{\alpha}p_{\alpha}\psi_{\alpha}(x'')\psi_{\alpha}^{*}(x')\right) - H_{x''x'}\left(\sum_{\alpha}p_{\alpha}\psi_{\alpha}(x)\psi_{\alpha}^{*}(x'')\right)\right]dx'' \\
&= \int_{x''}(H_{xx''}\rho_{x''x} - \rho_{xx''}H_{x''x'})dx'' = (H\rho - \rho H)_{xx'}
\end{aligned}$$

■

2.8 Utilizando a distribuição GC, prove as seguintes fórmulas para as flutuações dos números de ocupação:

$$\overline{(n - \bar{n}_i)(n - \bar{n}_k)} = \begin{cases} \delta_{ik}\bar{n}_k & \text{clássico} \\ \delta_{ik}\bar{n}_k(1 + \bar{n}_k) & \text{BE} \\ \delta_{ik}\bar{n}_k(1 - \bar{n}_k) & \text{FD.} \end{cases}$$

Sugestão: Parta da condição de normalização $1 = \sum_{n_1, n_2, \dots} \mathcal{V}(n_1, n_2, \dots) e^{\frac{1}{kT}(\Omega + \sum_s(\mu_s - \epsilon_s)n_s)}$ e calcule $\frac{\partial^2}{\partial\mu_i\partial\mu_k}$.

Resolução. A distribuição GC tem a forma dada em (4.115a)

$$\text{Prob}(n_1, n_2, \dots) = \mathcal{V}(n_1, n_2, \dots) e^{\frac{1}{kT}(\Omega + \sum_s(\mu_s - \epsilon_s)n_s)} = \mathcal{V}(n_1, n_2, \dots) e^{\frac{1}{kT}(\Omega + \sum_s(\mu_s - \epsilon_s)n_s)} \Big|_{\mu_s = \mu}.$$

Seguindo o método acima exposto, partimos desta expressão ("antes" de se fazer $\mu_s = \mu$). Em particular, temos

$$1 = \sum_{n_1, n_2, \dots} \mathcal{V}(n_1, n_2, \dots) e^{\frac{1}{kT}(\Omega + \sum_s(\mu_s - \epsilon_s)n_s)}$$

Donde

$$\frac{\partial}{\partial\mu_k} \implies 0 = \sum_{n_1, n_2, \dots} \mathcal{V}(n_1, n_2, \dots) e^{\frac{1}{kT}(\Omega + \sum_s(\mu_s - \epsilon_s)n_s)} \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_k} + n_k \right)$$

Derivando novamente em ordem a μ_i , temos

$$0 = \sum_{n_1, n_2, \dots} \mathcal{V}(n_1, n_2, \dots) e^{\frac{1}{kT}(\Omega + \sum_s(\mu_s - \epsilon_s)n_s)} \left[\frac{1}{(kT)^2} \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_i} + n_i \right) \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_k} + n_k \right) + \frac{1}{kT} \frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu_i\partial\mu_k} \right]$$

Fazendo todos os $\mu_s = \mu$, vem

$$\begin{aligned}
0 &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \text{Prob}(n_1, n_2, \dots) \left[\frac{1}{(kT)^2} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} \right)_{\mu_s \equiv \mu} + n_i \right] \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_k} \right)_{\mu_s \equiv \mu} + n_k + \frac{1}{kT} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \Big|_{\mu_s \equiv \mu} \Big] \\
&= \frac{1}{(kT)^2} \overline{\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} \right)_{\mu_s \equiv \mu} + n_i} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_k} \right)_{\mu_s \equiv \mu} + n_k + \frac{1}{kT} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \Big|_{\mu_s \equiv \mu} \\
&= \frac{1}{(kT)^2} \overline{(-\bar{n}_i + n_i)(-\bar{n}_k + n_k)} + \frac{1}{kT} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \Big|_{\mu_s \equiv \mu} \tag{33}
\end{aligned}$$

Ora é patente das expressões de Ω (antes de se fazer $\mu_s = \mu$),

$$\Omega = \begin{cases} -kT \sum_s \exp \frac{\mu_s - \epsilon_s}{kT} & \text{clássico} \\ kT \sum_s \log(1 - e^{-\frac{\mu_s - \epsilon_s}{kT}}) & \text{BE} \\ -kT \sum_s \log(1 + e^{-\frac{\mu_s - \epsilon_s}{kT}}) & \text{FD.} \end{cases}$$

que $\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i}$ não depende de nenhum dos μ_s a não ser de μ_i :

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} = \begin{cases} -\exp \frac{\mu_i - \epsilon_i}{kT} & \text{clássico} \\ -\frac{e^{-\frac{\mu_i - \epsilon_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\mu_i - \epsilon_i}{kT}}} = \frac{-1}{e^{-\frac{\mu_i - \epsilon_i}{kT}} - 1} & \text{BE} \\ -\frac{e^{-\frac{\mu_i - \epsilon_i}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\mu_i - \epsilon_i}{kT}}} = \frac{-1}{e^{-\frac{\mu_i - \epsilon_i}{kT}} + 1} & \text{FD.} \end{cases}$$

Donde, para $i \neq k$, $\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu_i \partial \mu_k} = 0$. Por conseguinte, introduzindo em (33), vem

$$i \neq k \implies \overline{(n_i - \bar{n}_i)(n_k - \bar{n}_k)} = 0.$$

Considerando agora $i = k$, temos, separando agora o caso clássico de BE e de FD e fazendo $\mu_i = \mu$,

$$\left. \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu_i^2} \right|_{\mu_s \equiv \mu} = -\exp \frac{\mu - \epsilon_i}{kT} \frac{1}{kT} = -\frac{1}{kT} \bar{n}_i \text{ clássico}$$

Por outro lado,

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu_i^2} = \begin{cases} \frac{e^{-\frac{\mu_i - \epsilon_i}{kT}}}{(e^{-\frac{\mu_i - \epsilon_i}{kT}} - 1)^2} \left(-\frac{1}{kT} \right) = \left(-\frac{1}{kT} \right) \frac{e^{-\frac{\mu_i - \epsilon_i}{kT}} - 1 + 1}{(e^{-\frac{\mu_i - \epsilon_i}{kT}} - 1)^2} & \text{BE} \\ \frac{e^{-\frac{\mu_i - \epsilon_i}{kT}}}{(e^{-\frac{\mu_i - \epsilon_i}{kT}} + 1)^2} \left(-\frac{1}{kT} \right) = \left(-\frac{1}{kT} \right) \frac{e^{-\frac{\mu_i - \epsilon_i}{kT}} + 1 - 1}{(e^{-\frac{\mu_i - \epsilon_i}{kT}} + 1)^2} & \text{FD} \end{cases}$$

que admite a expressão compacta

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu_i^2} = \left(-\frac{1}{kT} \right) \left(\frac{1}{e^{-\frac{\mu_i - \epsilon_i}{kT}} \mp 1} \pm \frac{1}{(e^{-\frac{\mu_i - \epsilon_i}{kT}} \mp 1)^2} \right)$$

Fazendo $\mu_i = \mu$,

$$\left. \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu_i^2} \right]_{\mu_s \equiv \mu} = \left(-\frac{1}{kT} \right) (\bar{n}_i \pm \bar{n}_i^2) \begin{pmatrix} \text{BE} \\ \text{FD} \end{pmatrix}$$

Donde, introduzindo em (33)

$$0 = \frac{1}{(kT)^2} \overline{(n_i - \bar{n}_i)^2} - \frac{1}{(kT)^2} \begin{cases} \bar{n}_i & \text{clássico} \\ \bar{n}_i + \bar{n}_i^2 & \text{BE} \\ \bar{n}_i - \bar{n}_i^2 & \text{FD.} \end{cases}$$

■

2.9 Utilizando a distribuição GC, determine a forma aproximada da equação de estado de um gás perfeito quântico (BE ou FD).

Sugestão: A partir da fórmula (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 $\Omega = -pV$ e $\bar{N} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$, nas quais se introduz as expressões conhecidas de Ω (consoante as diferentes distribuições), procedendo em seguida a aproximações em $p_s = e^{\frac{\mu - \epsilon_s}{kT}} \ll 1$ em que se desprezam os termos de ordem superior a 2 em p_s .

Resolução. Sabe-se da termodinâmica (designações, etc) que

$$G(T, p, N) = \mu N \equiv \Psi + pV$$

Esta fórmula, comparada com a relação (obtida da distribuição GC) $\Omega = \Psi - \mu N$ permite concluir que

$$\Omega = -pV \quad (34)$$

relação capital para o que se segue. Na realidade, a solução do problema decorre da comparação de (34) com a fórmula conhecida

$$\bar{N} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}. \quad (35)$$

Partimos então de

$$\Omega = \pm kT \sum_s \log(1 \mp e^{\frac{\mu - \epsilon_s}{kT}}) \equiv \pm kT \sum_s \log(1 \mp p_s) \quad (36)$$

(o sinal superior corresponde sempre à distribuição de BE), onde utilizamos, para simplificar, a abreviação

$$p_s = e^{\frac{\mu - \epsilon_s}{kT}} \implies \frac{\partial p_s}{\partial \mu} = \frac{1}{kT} p_s$$

NB: De notar que em primeira ordem em $p_s \ll 1$ as distribuições quânticas (BE-FD) coincidem com a clássica, pois que

$$\frac{1}{p_s^{-1} \pm 1} = \frac{p_s}{1 \pm p_s} \approx p_s = e^{\frac{\mu - \epsilon_s}{kT}}$$

A fórmula (36) permite então escrever para (34) e (35)

$$pV = \mp kT \sum_s \log(1 \mp p_s)$$

$$\bar{N} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \mp kT \sum_s \frac{\mp p_s}{1 \mp p_s} \frac{1}{kT} = \sum_s \frac{p_s}{1 \mp p_s}$$

Utilizando desenvolvimentos de Taylor até ordem dois para estas equações, vem

$$\bar{N} = \sum_s \frac{p_s}{1 \mp p_s} \approx \sum_s p_s (1 \pm p_s)$$

$$pV = \mp kT \sum_s \log(1 \mp p_s) \approx \mp kT \sum_s (\mp p_s - \frac{1}{2} p_s^2) = kT \sum_s (p_s \pm \frac{1}{2} p_s^2)$$

$$= kT \sum_s (p_s \pm p_s^2 \mp \frac{1}{2} p_s^2) = kT (\bar{N} \mp \frac{1}{2} \sum_s p_s^2)$$

isto é,

$$pV = kT \bar{N} \left(1 \mp \frac{1}{2 \bar{N}} \sum_s p_s^2 \right).$$

Nesta fórmula é patente a correcção introduzida pelas estatísticas quânticas na equação de estado de um gás perfeito clássico, $pV = kT \bar{N}$.

Pode ainda dar-se a seguinte forma ao somatório

$$\sum_s p_s^2 \equiv \sum_s e^{\frac{2(\mu - \epsilon_s)}{kT}} = e^{\frac{2\mu}{kT}} \sum_s e^{\frac{-2\epsilon_s}{kT}} = e^{\frac{2\mu}{kT}} \mathcal{Z}_1(T/2),$$

onde $\mathcal{Z}_1(T/2)$ designa (!) a função de partição de uma só partícula para a temperatura $T/2$. Donde

$$pV = kT \bar{N} \left(1 \mp \frac{1}{2 \bar{N}} e^{\frac{2\mu}{kT}} \mathcal{Z}_1(T/2) \right).$$

Ou ainda, atendendo a que

$$\begin{aligned} \frac{1}{2 \bar{N}} e^{\frac{2\mu}{kT}} &= \frac{\bar{N} e^{\frac{2\mu}{kT}}}{2 \bar{N}^2} = \frac{\bar{N} e^{\frac{2\mu}{kT}}}{2 (\sum_s p_s (1 \pm p_s))^2} = \frac{\bar{N} e^{\frac{2\mu}{kT}}}{2 (\sum_s (e^{\frac{\mu - \epsilon_s}{kT}} \pm e^{\frac{2(\mu - \epsilon_s)}{kT}}))^2} \\ &= \frac{\bar{N} e^{\frac{2\mu}{kT}}}{2 (e^{\frac{\mu}{kT}} \sum_s (e^{\frac{-\epsilon_s}{kT}} \pm e^{\frac{\mu - 2\epsilon_s}{kT}}))^2} = \frac{\bar{N}}{2 (\sum_s e^{\frac{-\epsilon_s}{kT}} (1 \pm e^{\frac{\mu - \epsilon_s}{kT}}))^2} \\ &\approx \frac{\bar{N}}{2 (\sum_s e^{\frac{-\epsilon_s}{kT}})^2} \equiv \frac{\bar{N}}{2 \mathcal{Z}_1^2(T)}, \end{aligned} \quad (37)$$

onde $\mathcal{Z}_1(T)$ é a função de partição para uma partícula à temperatura T , vem ¹

$$pV = kT \bar{N} \left(1 \mp \frac{\bar{N}}{2} \frac{\mathcal{Z}_1(T/2)}{\mathcal{Z}_1^2(T)} \right).$$

¹N.E. A aproximação (37) corresponde a tomar $p_s + p_s^2 \approx p_s$, ou $\bar{N} \approx \sum_s p_s$

2.10 Considerando a distribuição GC para um conjunto de partículas em que são fixados o número médio 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

$$\begin{aligned} S_{\text{clássico}} &= -k \sum_s \bar{n}_s \log \bar{n}_s + k \sum_s \bar{n}_s \\ S_{\text{BE}} &= -k \sum_s \bar{n}_s \log \bar{n}_s + k \sum_s (1 + \bar{n}_s) \log(1 + \bar{n}_s) \\ S_{\text{FD}} &= -k \sum_s \bar{n}_s \log \bar{n}_s - k \sum_s (1 - \bar{n}_s) \log(1 - \bar{n}_s) \end{aligned}$$

é dado pelas distribuições

$$\bar{n}_s = \begin{cases} e^{\frac{\mu - \epsilon_s}{kT}} & \text{clássico} \\ \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_s - \mu}{kT}} - 1} & \text{BE} \\ \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_s - \mu}{kT}} + 1} & \text{FD.} \end{cases}$$

respectivamente.

Resolução. Apresenta-se o cálculo para os casos casos quânticos - o caso clássico seria idêntico. Com o sinal superior a corresponder a BE, vem

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_s \bar{n}_s \log \bar{n}_s \pm k \sum_s (1 \pm \bar{n}_s) \log(1 \pm \bar{n}_s) \equiv S(\bar{n}\bar{n}) \\ \bar{N} &= \sum_s \bar{n}_s \equiv \bar{N}(\bar{n}\bar{n}) \\ \bar{E} &= \sum_s \bar{n}_s \epsilon_s \equiv \bar{E}(\bar{n}\bar{n}). \end{aligned}$$

As equações de Euler vêm então, com dois multiplicadores de Lagrange α e β ,

$$\frac{\partial S}{\partial n_s} - \alpha \frac{\partial \bar{E}}{\partial n_s} - \beta \frac{\partial \bar{N}}{\partial n_s} = 0$$

ou seja

$$\begin{aligned} k \left(-1 - \log \bar{n}_s \pm (1 \pm \bar{n}_s) \frac{\pm 1}{(1 \pm \bar{n}_s)} + \log(1 \pm \bar{n}_s) \right) - \alpha \epsilon_s - \beta &= 0 \\ \log \left(\frac{1 \pm \bar{n}_s}{\bar{n}_s} \right) = \frac{\beta + \alpha \epsilon_s}{k} \implies \frac{1 \pm \bar{n}_s}{\bar{n}_s} = \exp \frac{\beta + \alpha \epsilon_s}{k} \\ 1 = \bar{n}_s \left(\mp 1 + \exp \frac{\beta + \alpha \epsilon_s}{k} \right) \implies \bar{n}_s = \frac{1}{e^{\frac{\beta + \alpha \epsilon_s}{k}} \mp 1} \end{aligned}$$

que tem a forma pretendida. As fórmulas acima para \bar{N} , \bar{E} dão

$$\bar{N} = \sum_s \frac{1}{e^{\frac{\beta + \alpha \epsilon_s}{k}} \mp 1} \quad \bar{E} = \sum_s \frac{\epsilon_s}{e^{\frac{\beta + \alpha \epsilon_s}{k}} \mp 1}$$

as quais, comparadas com as expressões conhecidas em BE e FD, permitem concluir que

$$\beta = \frac{\mu}{T}, \quad \alpha = -\frac{1}{T}.$$

■

Física Estatística Browniana - Enunciados

3.1 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 $U(\vec{r})$. Calcule a probabilidade de encontrar n partículas num volume $v < V$. Calcule o valor médio \bar{n} e o desvio médio quadrático associado a essa grandeza. Considere os casos $N \gg n$ e $\ll n \approx \bar{n} \ll N$. Considere também o caso de inexistência de potencial.

3.2 Considere uma partícula deslocando-se aleatoriamente sobre uma recta, de tal modo que no deslocamento j -ésimo a sua posição só pode variar de α_j ou β_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 $\alpha_j = \pm\Delta$, $\beta_j = m\Delta$.

3.3 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-à numa certa posição \vec{R}' ao fim de $N' < N$ deslocamentos. Considerando o caso unidimensional, prove a aditividade do teorema de Markov calculando directamente a expressão

$$\int_{\vec{R}'} W_{N'}^{1 \leftrightarrow N'}(\vec{R}') W_{N-N'}^{N'+1 \leftrightarrow N}(\vec{R} - \vec{R}') d\vec{R}'$$

3.4 (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 $\vec{F} = -\vec{\nabla}U(\vec{r})$. Admita que o processo é regido pela equação de Smoluchowski e que a cada instante é possível definir uma "energia livre" $\Psi(t) = \bar{U} - TS$, em que

$$\bar{U} = \int U(\vec{r})w(\vec{r}, t)d\vec{r} = \bar{U}(t)$$

$$S = -k \overline{\log w} = -k \int w(\vec{r}, t) \log w(\vec{r}, t)d\vec{r} = S(t)$$

(A integração é realizada em todo o domínio espacial onde tem lugar o processo de difusão).

a) Mostre que se tem $\frac{d\Psi}{dt} \leq 0$.

b) 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 boltzmaniana.

3.5 Seja um ponto deslocando-se sobre a recta OX partindo em $t = 0$ de $x = x_0$ e executando um número constante ρ de deslocamentos por unidade de tempo, com igual probabilidade e de amplitude $\Delta x = \pm\delta$. A densidade de probabilidade para que no instante $t > 0$ a sua abcissa seja igual a x tem então a forma gaussiana (com $D = \rho\delta^2/2$)

$$P(t = 0, x_0 | t, x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}$$

Supondo agora que durante $(0, t_1)$ se tem um certo valor constante D_1 e que em $(t_1, t_1 + t_2)$ outro valor constante D_2 , mostre que a densidade de probabilidade para que em $t = t_1 + t_2$ o ponto tenha abscissa x tem também a forma gaussiana

$$C_1 e^{-\frac{(x-x_0)^2}{C_2}}$$

e determine as constantes C_1 e C_2 em função de D_1 , D_2 , t_1 e t_2 .

3.6 Suponha que a densidade de probabilidade para que o valor de um certo parâmetro x varie de α (ou seja, passe de x_0 para $x_0 + \alpha$, com x_0 arbitrário) no intervalo de tempo muito pequeno $(t, t + \Delta t)$, é dada por

$$P(\alpha|t, \Delta t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\Delta t D(t)}} e^{-\frac{\alpha^2}{4\Delta t D(t)}}$$

onde $D(t)$ é uma certa função do tempo, real, positiva e regular. Designando por $w(x, t)$ a densidade de probabilidade para que no instante t o parâmetro tenha um certo valor x , prove que se tem

$$FT[w(\cdot, t)]_k = FT[w(\cdot, 0)]_k \exp\left(-4\pi^2 k^2 \int_0^t D(s) ds\right),$$

onde $FT[w(\cdot, t)]_k$ denota a função de k que é a transformada de Fourier em x da função $w(x, t)$.

Física Estatística Browniana - Resoluções

3.1 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 $U(\vec{r})$. Calcule a probabilidade de encontrar n partículas num volume $v < V$. Calcule o valor médio \bar{n} e o desvio médio quadrático associado a essa grandeza. Considere os casos $N \gg n$ e $\ll n \approx \bar{n} \ll N$. Considere também o caso de inexistência de potencial.

Resolução. Como as partículas são independentes (não interagem) o potencial que as afecta é apenas o potencial exterior U nos pontos $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ onde as partículas se encontram. Segue-se que a energia potencial do gás tem a forma

$$\mathcal{U}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = U(\vec{r}_1) + U(\vec{r}_2) + \dots + U(\vec{r}_N) = \sum_{n=1}^N U(\vec{r}_n)$$

Como a energia cinética vem dada por

$$\mathcal{T} = \sum_{n=1}^N \frac{1}{2m} |\vec{p}_n|^2$$

segue-se que a densidade de probabilidade para que o gás se encontre no estado caracterizado pelos valores de $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N$ é igual a (dist.canónica-T)

$$\mathcal{Z}^{-1} \exp\left(-\frac{1}{kT} (\mathcal{T} + \mathcal{U})\right) = \mathcal{Z}^{-1} \exp\left[-\frac{1}{kT} \left(\sum_{n=1}^N \frac{1}{2m} |\vec{p}_n|^2 + \sum_{n=1}^N U(\vec{r}_n)\right)\right]$$

A densidade de probabilidade relativa (apenas) às posições $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ obtém-se da expressão anterior integrando em todo o domínio das impulsões, ou seja:

$$\begin{aligned} \text{Pr}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) &= \mathcal{Z}^{-1} \int_{\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N} \exp\left[-\frac{1}{kT} \left(\sum_{n=1}^N \frac{1}{2m} |\vec{p}_n|^2 + \sum_{n=1}^N U(\vec{r}_n)\right)\right] d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N \\ &= C \exp\left(-\frac{1}{kT} \sum_{n=1}^N U(\vec{r}_n)\right) \equiv \prod_{n=1}^N C^{1/N} \exp\left(-\frac{1}{kT} U(\vec{r}_n)\right) \\ &\equiv \prod_{n=1}^N \rho(\vec{r}_n) \end{aligned}$$

(A mesma expressão de ρ para os diferentes \vec{r}_n !)

Começemos por calcular a probabilidade P' de encontrar certas n partículas (que na integração designaremos pelos índices $1, 2, \dots, n$) no interior do volume v - e portanto de encontrar as restantes $N - n$ no volume complementar de v em V :

$$\begin{aligned} P' &\equiv \int_{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n \in v} \int_{\vec{r}_{n+1}, \vec{r}_{n+2}, \dots, \vec{r}_N \in V \setminus v} \text{Pr}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \\ &= \prod_{k=1}^n \int_{\vec{r}_k \in v} \rho(\vec{r}_k) d\vec{r}_k \prod_{k=n+1}^N \int_{\vec{r}_k \in V \setminus v} \rho(\vec{r}_k) d\vec{r}_k \end{aligned}$$

Designando então por p o valor de

$$p \equiv \int_{\vec{r} \in v} \rho(\vec{r}) d\vec{r} = p(v)$$

vem que

$$\int_{\vec{r} \in V \setminus v} \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int_{\vec{r} \in V} \rho(\vec{r}) d\vec{r} - \int_{\vec{r} \in v} \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \text{normalização} = 1 - p$$

Donde

$$P' = p^n (1 - p)^{N-n}$$

(NB: No caso de não existência de potencial, tinha-se simplesmente $p = v/V$)

Para obtermos então a probabilidade de encontrar quaisquer n partículas no volume v , devemos multiplicar P' (prob. de encontrar em v certas n partículas) pelo número de conjuntos diferentes de n partículas que podem ser constituídos dentre as N partículas totais, ou seja, por $C_n^N = \frac{N!}{n!(N-n)!}$. A probabilidade procurada é então

$$P = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \quad (\text{Bernoulli})$$

ou seja, a distribuição binomial!

Calculemos agora o valor médio de n :

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \sum_{n=0} n P(n) = \sum_{n=1} n \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} = \sum_{n=1} n \frac{N(N-1)!}{n(n-1)!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \\ &= Np \sum_{n=1} \frac{(N-1)!}{(n-1)!((N-1)-(n-1))!} p^{n-1} (1-p)^{N-n} = Np \sum_{k=0} \frac{(N-1)!}{k!(N-1-k)!} p^k (1-p)^{N-1-k} \\ &= Np \sum_{k=0} C_k^{N-1} p^k (1-p)^{N-1-k} = \text{Binómio de Newton} \\ &= Np(p + (1-p))^{N-1} = Np \end{aligned}$$

Deste resultado se tira que

$$p = \left(\equiv \int_{\vec{r} \in v} \rho(\vec{r}) d\vec{r} = p(v) \right) = \frac{\bar{n}}{N}$$

de óbvio significado físico. Quanto ao desvio médio quadrático, vem

$$\overline{(n - \bar{n})^2} = \overline{n^2} - 2n\bar{n} + \bar{n}^2 = \overline{n^2} - 2\bar{n}^2 + \bar{n}^2 = \overline{n^2} - \bar{n}^2$$

e como o valor médio \bar{n} já foi calculado acima ($\bar{n} = Np$) resta-nos calcular o valor de $\overline{n^2}$:

$$\begin{aligned} \overline{n^2} &= \sum_{n=0} n^2 P(n) = \sum_{n=1} n^2 \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} = \sum_{n=1} n^2 \frac{N(N-1)!}{n(n-1)!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \\ &= Np \sum_{n=1} n \frac{(N-1)!}{(n-1)!((N-1)-(n-1))!} p^{n-1} (1-p)^{N-n} \\ &= Np \sum_{k=0} (k+1) \frac{(N-1)!}{k!(N-1-k)!} p^k (1-p)^{N-1-k} \\ &= Np \sum_{k=0} k \frac{(N-1)!}{k!(N-1-k)!} p^k (1-p)^{N-1-k} + Np \sum_{k=0} C_k^{N-1} p^k (1-p)^{N-1-k} \end{aligned}$$

A primeira soma do último membro é o valor médio para a distribuição binomial apenas com a substituição de N por $N - 1$, pelo que vem igual a $(N - 1)p$. A segunda soma vem de novo dada pela fórmula do binómio já acima utilizada. Donde

$$\overline{n^2} = Np(N - 1)p + Np = N^2p^2 - Np^2 + Np = Np + N(N - 1)p^2$$

Donde o desvio médio quadrático $\overline{(n - \bar{n})^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = Np + N(N - 1)p^2 - N^2p^2 = Np - Np^2$. Isto é

$$\overline{(n - \bar{n})^2} = Np(1 - p)$$

Fica como exercício complementar mostrar que todos os resultados que precedem, decorrendo da distribuição de Bernoulli, podiam igualmente ser obtidos tendo em conta que $P(n)$ mais não é que (...) o coeficiente de u^n do polinómio em u

$$(pu + (1 - p))^N = \sum_{n=0}^N C_n^N p^n u^n (1 - p)^{N-n}$$

Suponhamos agora que ao volume em consideração acrescentamos volumes cada vez maiores contendo no seu interior um gás cujo estado é em tudo análogo ao do gás no volume inicial. Isto significa que N aumenta indefinidamente mas que n e \bar{n} permanecem fixos. Nestas condições $P(n)$ toma a forma

$$\begin{aligned} P(n) &= \frac{N!}{n!(N - n)!} p^n (1 - p)^{N-n} = \frac{N!}{n!(N - n)!} \left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} \\ &= \frac{1}{n!} N(N - 1) \dots (N - n + 1) \left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} \\ &= \frac{1}{n!} 1 \left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right) \dots \left(1 - \frac{n-1}{N}\right) \bar{n}^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} \end{aligned}$$

E como n é fixo, cada factor $1 - k/N$ tende para zero com N tendendo para infinito, donde

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} P(n) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{n!} \bar{n}^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{n!} \bar{n}^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^N \\ &= \frac{1}{n!} \bar{n}^n \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^N = \frac{1}{n!} \bar{n}^n e^{-\bar{n}} \end{aligned}$$

ou seja, $P(n)$ toma a forma de uma distribuição de Poisson.

Podemos verificar que com esta forma de $P(n)$ que se obtém o mesmo valor \bar{n} para o valor médio de n :

$$\sum_{n=1}^{\infty} nP(n) = \sum_{n=1}^{\infty} n \frac{1}{n!} \bar{n}^n e^{-\bar{n}} = e^{-\bar{n}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \bar{n}^{n-1} \bar{n} = \bar{n} e^{-\bar{n}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \bar{n}^{n-1} = \bar{n} e^{-\bar{n}} e^{\bar{n}} = \bar{n}$$

Quanto ao desvio médio quadrático, tem-se como é sabido

$$\overline{(n - \bar{n})^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = \bar{n}$$

para a distribuição de Poisson. Com efeito,

$$\begin{aligned}
\overline{n^2} &= \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P(n) = \sum_{n=1}^{\infty} [n(n-1) + n] P(n) \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} n(n-1) \frac{1}{n!} \bar{n}^n e^{-\bar{n}} + \sum_{n=1}^{\infty} n P(n) = e^{-\bar{n}} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{(n-2)!} \bar{n}^n + \bar{n} \\
&= e^{-\bar{n}} \bar{n}^2 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{(n-2)!} \bar{n}^{n-2} + \bar{n} = e^{-\bar{n}} \bar{n}^2 e^{\bar{n}} + \bar{n} = \bar{n}^2 + \bar{n}
\end{aligned}$$

Por esta fórmula se vê que a maior ou menor frequência com que um estado de flutuação se realiza está unicamente dependente de \bar{n} (o valor médio do número de partículas) e é independente das características físicas dessas partículas (dimensões, etc) e do fluido onde eventualmente essas partículas estão imersas (e que produz as perturbações brownianas, responsáveis por essas flutuações), tal como a sua viscosidade. (Naturalmente, já essa dependência passa a ser primordial quando estudamos a maior ou menor rapidez com que tais estados de flutuação se sucedem no tempo - Teoria de Smoluchowski, etc)

Supondo, além das hipóteses anteriores, que n e \bar{n} têm valores muito próximos (e muito inferiores a N), a distribuição $P(n)$ toma a forma gaussiana. Com efeito, tomando o logaritmo de P , tem-se

$$\begin{aligned}
\log P(n) &= -\log n! + n \log \bar{n} - \bar{n} = \text{Stirling} \\
&\approx n - n \log n + n \log \bar{n} - \bar{n} \equiv \aleph(n)
\end{aligned}$$

Fazendo um desenvolvimento de Taylor para \aleph numa vizinhança de \bar{n} (NB: os valores de $n - \bar{n}$ são muito pequenos!) vem

$$\aleph(n) \approx \aleph(\bar{n}) + \left. \frac{d\aleph}{dn} \right|_{n=\bar{n}} (n - \bar{n}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\aleph}{dn^2} \right|_{n=\bar{n}} (n - \bar{n})^2$$

E como é

$$\aleph(n = \bar{n}) = 0, \quad \left. \frac{d\aleph}{dn} \right|_{n=\bar{n}} = 0, \quad \left. \frac{d^2\aleph}{dn^2} \right|_{n=\bar{n}} = -\frac{1}{\bar{n}}$$

vem

$$\log P(n) \approx -\frac{(n - \bar{n})^2}{2\bar{n}} \implies P(n) \approx \exp\left(-\frac{(n - \bar{n})^2}{2\bar{n}}\right)$$

ou seja, a forma gaussiana. Excelente "revisão" do sentido físico das sucessivas distribuições de probabilidade! ■

3.2 Considere uma partícula deslocando-se aleatoriamente sobre uma recta, de tal modo que no deslocamento j -ésimo a sua posição só pode variar de α_j ou β_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 $\alpha_j = \pm\Delta$, $\beta_j = \mp\Delta$.

Resolução. No deslocamento j a posição da partícula pode passar de x para $x + \alpha_j$ ou $x + \beta_j$, estando cada um desses deslocamentos associados à probabilidade $1/2$. Designando então por $\tau_j(x) dx$ a probabilidade para que, no deslocamento j a partícula sofra uma variação da sua posição igual a x a menos de dx , vem (!!)

$$\tau_j(x) = \frac{1}{2} [\delta(x - \alpha_j) + \delta(x - \beta_j)]$$

Ora o teorema de Markov unidimensional dá-nos, para a densidade de probabilidade para que a posição final da partícula (partindo de $x = 0$) esteja em $x = R$ ao fim de N deslocamentos, a expressão

$$W_N(R) = \frac{1}{2\pi} \int_{\eta} A_N(\eta) e^{-iR\eta} d\eta$$

com

$$A_N(\eta) = \prod_{j=1}^N \int_s \tau_j(s) e^{is\eta} ds,$$

ou seja,

$$A_N(\eta) = \frac{1}{2^N} \prod_{j=1}^N \int_s [\delta(x - \alpha_j) + \delta(x - \beta_j)] e^{is\eta} ds = \frac{1}{2^N} \prod_{j=1}^N (e^{i\alpha_j\eta} + e^{i\beta_j\eta})$$

Particularizando para o caso $\alpha_j = \Delta$, $\beta_j = -\Delta$ (o caso $\alpha_j = -\Delta$, $\beta_j = \Delta$ dará obviamente o mesmo resultado), vem

$$\begin{aligned} A_N(\eta) &= \frac{1}{2^N} \prod_{j=1}^N (e^{i\Delta\eta} + e^{-i\Delta\eta}) = \frac{1}{2^N} (e^{i\Delta\eta} + e^{-i\Delta\eta})^N = \frac{1}{2^N} \sum_{j=1}^N C_j^N e^{ij\Delta\eta} e^{-i(N-j)\Delta\eta} \\ \implies A_N(\eta) &= \frac{1}{2^N} \sum_{j=0}^N C_j^N e^{i(2j-N)\Delta\eta} \end{aligned}$$

Donde

$$\begin{aligned} W_N(R) &= \frac{1}{2\pi} \int_{\eta} \left(\frac{1}{2^N} \sum_{j=0}^N C_j^N e^{i(2j-N)\Delta\eta} \right) e^{-iR\eta} d\eta \\ &= \frac{1}{2^N} \sum_{j=0}^N C_j^N \left(\frac{1}{2\pi} \int_{\eta} e^{-i(2\Delta j - N\Delta - R)\eta} d\eta \right) = \frac{1}{2^N} \sum_{j=0}^N C_j^N \delta(R - (2j - N)\Delta) \end{aligned}$$

Os valores possíveis para R são portanto $R = (2j - N)\Delta$, $j = 0, 1, \dots, N$, isto é,

$$\frac{R}{\Delta} \in \{-N, -N + 2, \dots, N - 2, N\}$$

A probabilidade está normalizada pois que se tem

$$\frac{1}{2^N} \sum_{j=0}^N C_j^N = \frac{1}{2^N} (1 + 1)^N = 1.$$

■

3.3 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-à numa certa posição \vec{R}' ao fim de $N' < N$ deslocamentos. Considerando o caso unidimensional, prove a aditividade do teorema de Markov calculando directamente a expressão

$$\int_{\vec{R}'} W_{N'}^{1 \leftrightarrow N'}(\vec{R}') W_{N-N'}^{N'+1 \leftrightarrow N}(\vec{R} - \vec{R}') d\vec{R}'$$

Resolução. Para já, este resultado é óbvio, pelo ressabido raciocínio de composição (convolução) de probabilidades. Portanto, o que se pede é a sua confirmação directa por cálculo, utilizando o teorema de Markov, o qual afirma que

$$W_N(R) = \frac{1}{2\pi} \int_{\eta} A_N(\eta) e^{-iR\eta} d\eta$$

em que

$$A_N(\eta) = \prod_{j=1}^N \int_s \tau_j(s) e^{is\eta} ds,$$

Temos então

$$\begin{aligned} & \int_{R'} W_{N'}^{1 \leftrightarrow N'}(R') W_{N-N'}^{N'+1 \leftrightarrow N}(R - R') dR' = \\ & \int_{R'} \left(\frac{1}{2\pi} \int_{\eta} A_{N'}^{1 \leftrightarrow N'}(\eta) e^{-iR'\eta} d\eta \right) \left(\frac{1}{2\pi} \int_{\xi} A_{N-N'}^{N'+1 \leftrightarrow N}(\xi) e^{-i(R-R')\xi} d\xi \right) dR' = \\ & \frac{1}{2\pi} \int_{\eta} \int_{\xi} \left(\frac{1}{2\pi} \int_{R'} e^{-iR'(\eta-\xi)} dR' \right) A_{N'}^{1 \leftrightarrow N'}(\eta) A_{N-N'}^{N'+1 \leftrightarrow N}(\xi) e^{-iR\xi} d\xi d\eta \end{aligned}$$

E atendendo à representação de $\delta(x)$,

$$\begin{aligned} & \int_{R'} W_{N'}^{1 \leftrightarrow N'}(\vec{R}') W_{N-N'}^{N'+1 \leftrightarrow N}(\vec{R} - \vec{R}') dR' = \frac{1}{2\pi} \int_{\eta} A_{N'}^{1 \leftrightarrow N'}(\eta) A_{N-N'}^{N'+1 \leftrightarrow N}(\eta) e^{-iR\eta} d\eta = \\ & \frac{1}{2\pi} \int_{\eta} \left(\prod_{j=1}^{N'} \int_s \tau_j(s) e^{is\eta} ds \right) \left(\prod_{j=N'+1}^N \int_s \tau_j(s) e^{is\eta} ds \right) e^{-iR\eta} d\eta = \\ & \frac{1}{2\pi} \int_{\eta} \left(\prod_{j=1}^N \int_s \tau_j(s) e^{is\eta} ds \right) e^{-iR\eta} d\eta = \frac{1}{2\pi} \int_{\eta} A_N^{1 \leftrightarrow N}(\eta) e^{-iR\eta} d\eta = W_N(R) \end{aligned}$$

■

3.4 (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 $\vec{F} = -\vec{\nabla}U(\vec{r})$. Admita que o processo é regido pela equação de Smoluchowski e que a cada instante é possível definir uma "energia livre" $\Psi(t) = \bar{U} - TS$, em que

$$\bar{U} = \int U(\vec{r})w(\vec{r}, t)d\vec{r} = \bar{U}(t)$$

$$S = -k \overline{\log w} = -k \int w(\vec{r}, t) \log w(\vec{r}, t)d\vec{r} = S(t)$$

(A integração é realizada em todo o domínio espacial onde tem lugar o processo de difusão).

a) Mostre que se tem $\frac{d\Psi}{dt} \leq 0$.

b) 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 boltzmaniana.

Resolução. a) A equação de Smoluchowski toma agora a forma

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{kT}{\beta} \vec{\nabla} w - \frac{1}{\beta} w \vec{F} \right) = \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{kT}{\beta} \vec{\nabla} w + \frac{1}{\beta} w \vec{\nabla} U \right)$$

ou seja,

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \vec{s}$$

com

$$\begin{aligned} \vec{s} &= \frac{kT}{\beta} \vec{\nabla} w + \frac{1}{\beta} w \vec{\nabla} U = \frac{kT}{\beta} e^{-\frac{U}{kT}} \left(e^{\frac{U}{kT}} \vec{\nabla} w + \frac{1}{kT} e^{\frac{U}{kT}} w \vec{\nabla} U \right) \\ &= \frac{kT}{\beta} e^{-\frac{U}{kT}} \vec{\nabla} (e^{\frac{U}{kT}} w) \end{aligned}$$

Ou seja, a forma de uma equação de continuidade em que \vec{s} tem o significado físico de um vector corrente de difusão.

Consideremos então a definição da "energia livre"

$$\begin{aligned} \Psi(t) = \bar{U} - TS &= \int U(\vec{r})w(\vec{r}, t) d\vec{r} + kT \int w(\vec{r}, t) \log w(\vec{r}, t) d\vec{r} \\ &= \int (U(\vec{r}) + kT \log w(\vec{r}, t))w(\vec{r}, t) d\vec{r} \end{aligned}$$

e calculemos

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi}{dt} &= \int \left(\frac{\partial w}{\partial t} (U(\vec{r}) + kT \log w(\vec{r}, t)) + kT \frac{\partial w}{\partial t} \right) d\vec{r} \\ &= \int \frac{\partial w}{\partial t} (U(\vec{r}) + kT \log w(\vec{r}, t)) d\vec{r} + kT \frac{\partial}{\partial t} \left(\int w d\vec{r} \right) \quad (\text{normalização da probabilidade!}) \\ &= \int \frac{\partial w}{\partial t} (U(\vec{r}) + kT \log w(\vec{r}, t)) d\vec{r} \end{aligned}$$

Introduzindo a expressão de $\frac{\partial w}{\partial t}$ dada pelo segundo membro da equação de Smoluchowski, vem

$$\begin{aligned}\frac{d\Psi}{dt} &= \int (U(\vec{r}) + kT \log w(\vec{r}, t)) \vec{\nabla} \cdot \vec{s} \, d\vec{r} \\ &= \frac{kT}{\beta} \int (U(\vec{r}) + kT \log w(\vec{r}, t)) \vec{\nabla} \cdot (e^{-\frac{U}{kT}} \vec{\nabla} (e^{\frac{U}{kT}} w)) \, d\vec{r} \\ &= \frac{kT}{\beta} \int kT \log (e^{\frac{U}{kT}} w(\vec{r}, t)) \vec{\nabla} \cdot (e^{-\frac{U}{kT}} \vec{\nabla} (e^{\frac{U}{kT}} w)) \, d\vec{r} \\ &= \frac{(kT)^2}{\beta} \int \log \aleph \vec{\nabla} \cdot (e^{-\frac{U}{kT}} \vec{\nabla} (e^{\frac{U}{kT}} w)) \, d\vec{r}\end{aligned}$$

em que $\aleph = e^{\frac{U}{kT}} w$. Aplicando o teorema de Gauss

$$\int_D \vec{\nabla} (f \vec{g}) \, d\vec{r} = \int_D (f \vec{\nabla} g + \vec{g} \cdot \vec{\nabla} f) \, d\vec{r} = \int_{\partial D} f \vec{g} \cdot \vec{n} \, d\sigma$$

com $f \equiv \log \aleph$ e $\vec{g} \equiv e^{-\frac{U}{kT}} \vec{\nabla} \aleph = \frac{\beta}{kT} \vec{s}$, vem

$$\begin{aligned}\frac{d\Psi}{dt} &= \frac{(kT)^2}{\beta} \left(\int \int_{\partial D} \log \aleph (e^{-\frac{U}{kT}} \vec{\nabla} \aleph) \cdot \vec{n} \, ds - \int \int \int_D (e^{-\frac{U}{kT}} \vec{\nabla} \aleph) \cdot \frac{1}{\aleph} \vec{\nabla} \aleph \, d\vec{r} \right) \\ &= \frac{(kT)^2}{\beta} \left(\frac{\beta}{kT} \int \int_{\partial D} \log \aleph \vec{s} \cdot \vec{n} \, ds - \int \int \int_D \frac{1}{\aleph} e^{-\frac{U}{kT}} |\vec{\nabla} \aleph|^2 \, d\vec{r} \right) \\ &= -\frac{(kT)^2}{\beta} \int \int \int_D \frac{1}{w} e^{-\frac{2U}{kT}} |\vec{\nabla} \aleph|^2 \, d\vec{r} \leq 0\end{aligned}$$

já que o fluxo da difusão é nulo sobre a fronteira do domínio.

b) Pretende-se determinar a expressão de que minimiza o funcional

$$\Psi(t) = \int (U(\vec{r}) + kT \log w(\vec{r}, t)) \, d\vec{r}$$

sujeita à condição de normalização $\int w(\vec{r}, t) \, d\vec{r} = 1$. Consideramos então o funcional

$$\begin{aligned}\int (U(\vec{r}) + kT \log w(\vec{r}, t)) \, d\vec{r} + \lambda \int w(\vec{r}, t) \, d\vec{r} = \\ \int (Uw + kTw \log w + \lambda w) \, d\vec{r} \equiv \int \mathcal{J}(\vec{r}) \, d\vec{r}\end{aligned}$$

onde λ é um multiplicador de Lagrange, e escrevemos a condição de estacionaridade (condicionada)

$$\begin{aligned}0 &= \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial w} = U + kT \log w + kT + \lambda \\ \implies \log w &= -1 - \frac{\lambda}{kT} - \frac{U}{kT} \\ \implies w(\vec{r}) &= \frac{e^{-\frac{U}{kT}}}{e^{1 + \frac{\lambda}{kT}}} \equiv \text{const.} \cdot e^{-\frac{U}{kT}}\end{aligned}$$

■

3.5 Seja um ponto deslocando-se sobre a recta OX partindo em $t = 0$ de $x = x_0$ e executando um número constante ρ de deslocamentos por unidade de tempo, com igual probabilidade e de amplitude $\Delta x = \pm \delta$. A densidade de probabilidade para que no instante $t > 0$ a sua abcissa seja igual a x tem então a forma gaussiana (com $D = \rho\delta^2/2$)

$$P(t = 0, x_0 | t, x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}$$

Supondo agora que durante $(0, t_1)$ se tem um certo valor constante D_1 e que em $(t_1, t_1 + t_2)$ outro valor constante D_2 , mostre que a densidade de probabilidade para que em $t = t_1 + t_2$ o ponto tenha abcissa x tem também a forma gaussiana

$$C_1 e^{-\frac{(x-x_0)^2}{C_2}}$$

e determine as constantes C_1 e C_2 em função de D_1, D_2, t_1 e t_2 .

Resolução. É claro que esta probabilidade vem dada por uma convolução, ou seja, vem igual a

$$\begin{aligned} & \int_{x'} P(t = 0, x_0 | t_1, x') P(t = t_1, x' | t_1 + t_2, x) dx' = \\ & \int_{x'} \frac{1}{\sqrt{4\pi D_1 t_1}} e^{-\frac{(x'-x_0)^2}{4D_1 t_1}} \frac{1}{\sqrt{4\pi D_2 (t_1 + t_2 - t_1)}} e^{-\frac{(x-x')^2}{4D_2 (t_1 + t_2 - t_1)}} dx' = \quad (x'' = x - x') \\ & \frac{1}{2\pi \sqrt{2D_1 t_1 2D_2 t_2}} \int_{x''} e^{-\frac{(x-x_0-x'')^2}{4D_1 t_1}} e^{-\frac{x''^2}{4D_2 t_2}} dx'' = \\ & \frac{1}{\sqrt{4\pi (D_1 t_1 + D_2 t_2)}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4D_1 t_1 + 4D_2 t_2}}, \end{aligned}$$

em que a última igualdade é devida a uma propriedade conhecida da convolução de gaussianas (MMF):

$$\begin{aligned} & \int_z \frac{e^{-\frac{z^2}{2b}}}{\sqrt{2\pi b}} \frac{e^{-\frac{(z-\alpha)^2}{2a}}}{\sqrt{2\pi a}} dz = \frac{e^{-\frac{z^2}{2b}}}{\sqrt{2\pi b}} * \frac{e^{-\frac{z^2}{2a}}}{\sqrt{2\pi a}} \equiv f(\alpha) \\ & \implies FT[f]_\beta = FT\left[\frac{e^{-\frac{z^2}{2b}}}{\sqrt{2\pi b}}\right]_\beta FT\left[\frac{e^{-\frac{z^2}{2a}}}{\sqrt{2\pi a}}\right]_\beta = e^{-2\pi(a+b)\beta^2} \\ & \implies f(\alpha) = FT^{-1}[e^{-2\pi(a+b)\beta^2}]_\alpha = \frac{1}{\sqrt{2\pi(a+b)}} e^{-\frac{\alpha^2}{2(a+b)}} \end{aligned}$$

■

3.6 Suponha que a densidade de probabilidade para que o valor de um certo parâmetro x varie de α (ou seja, passe de x_0 para $x_0 + \alpha$, com x_0 arbitrário) no intervalo de tempo muito pequeno $(t, t + \Delta t)$, é dada por

$$P(\alpha | t, \Delta t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi \Delta t D(t)}} e^{-\frac{\alpha^2}{4\Delta t D(t)}}$$

onde $D(t)$ é uma certa função do tempo, real, positiva e regular. Designando por $w(x, t)$ a densidade de probabilidade para que no instante t o parâmetro tenha um certo valor x , prove que se tem

$$FT[w(\cdot, t)]_k = FT[w(\cdot, 0)]_k \exp\left(-4\pi^2 k^2 \int_0^t D(s) ds\right),$$

onde $FT[w(\cdot, t)]_k$ denota a função de k que é a transformada de Fourier em x da função $w(x, t)$.

Sugestão: Escreva $w(x, t + \Delta t)$ sob a forma de uma convolução e relacione $FT[w(\cdot, t + \Delta t)]_k$ com $FT[w(\cdot, t)]_k$.

Resolução. Temos então,

$$w(x, t + \Delta t) = \int_{\alpha} w(x - \alpha, t) P(\alpha|t, \Delta t) d\alpha = (w(\cdot, t) * P(\cdot|t, \Delta t))_x$$

Tendo em conta que $FT[f * g] = FT[f] FT[g]$, vem

$$FT[w(\cdot, t + \Delta t)]_k = FT[(w(\cdot, t))_k FT[P(\cdot|t, \Delta t)]_k]$$

Atendendo à expressão conhecida da FT de uma gaussiana,

$$FT[P(\cdot|t, \Delta t)]_k = FT\left[\frac{1}{\sqrt{4\pi\Delta t D(t)}} e^{-\frac{\alpha^2}{4\Delta t D(t)}}\right]_k = \exp(-4\pi\Delta t D(t)k^2)$$

segue-se que

$$FT[w(\cdot, t + \Delta t)]_k = FT[(w(\cdot, t))_k \exp(-4\pi\Delta t D(t)k^2)]$$

donde

$$\begin{aligned} \log FT[w(\cdot, t + \Delta t)]_k &= \log FT[(w(\cdot, t))_k - 4\pi\Delta t D(t)k^2] \\ \implies -4\pi D(t)k^2 &= \frac{\log FT[w(\cdot, t + \Delta t)]_k - \log FT[(w(\cdot, t))_k]}{\Delta t} = \frac{d}{dt} \log FT[(w(\cdot, t))_k] \\ \implies \log FT[(w(\cdot, t))_k] &= -4\pi k^2 \int_{s=0}^t D(s) ds + const. \end{aligned}$$

E considerando $w(x, t)$ em $t = 0$, vem

$$\begin{aligned} \log FT[(w(\cdot, t = 0))_k] &= const. \\ \implies \log FT[(w(\cdot, t))_k] &= -4\pi k^2 \int_{s=0}^t D(s) ds + \log FT[(w(\cdot, t = 0))_k] \\ \implies FT[(w(\cdot, t))_k] &= FT[(w(\cdot, t = 0))_k] \exp\left(-4\pi k^2 \int_{s=0}^t D(s) ds\right) \end{aligned}$$

■