

ENSEMBLE CANÔNICO

Na mesma linha das representações alternativas da termodinâmica, que se podem tornar convenientes dependendo das circunstâncias, na mecânica estatística também é possível trabalhar com outros ensembles, distintos do ensemble microcanônico, caracterizados por outro conjunto de parâmetros macroscópicos.

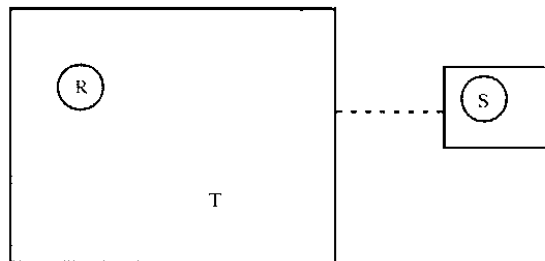


Figura 5.1 Sistema S em contato com o reservatório térmico R (a temperatura T).

Podemos, por exemplo, considerar um sistema termodinâmico simples em contato com um reservatório térmico por meio de uma parede diatérmica, mas fixa e impermeável. Na figura 5.1, o reservatório R é muito grande em relação ao sistema de interesse S (ou seja, R deve ser caracterizado por um número muito grande de graus de liberdade em relação a S). Quando o sistema composto ($S + R$) estiver isolado, com energia total E_0 , valem os postulados fundamentais da mecânica estatística de equilíbrio. Portanto, a probabilidade P_j de encontrar o sistema S num particular estado microscópico j será dada por

$$P_j = c \Omega_R(E_0 - E_j), \quad (1)$$

onde c é uma constante de normalização, E_j é a energia do sistema S no particular estado microscópico j e $\Omega_R(E)$ é o número de estados microscópicos acessíveis ao reservatório térmico R com energia E . Como o reservatório é sempre muito grande, a energia E_j deve ser muito menor do que a energia total E_0 para qualquer j . Então, justifica-se a expansão

$$\begin{aligned} \ln P_j = \ln c + \ln \Omega_R(E_0) + \left[\frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} \right]_{E=E_0} (-E_j) + \\ + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \ln \Omega_R(E)}{\partial E^2} \right]_{E=E_0} (-E_j)^2 + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Usando a definição de entropia proporcionada pelo segundo postulada da mecânica estatística, temos

$$\frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}, \quad (3)$$

onde T é a temperatura do reservatório. Também devemos ter

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega_R(E)}{\partial E^2} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) \rightarrow 0, \quad (4)$$

no limite de um verdadeiro reservatório térmico, em que a temperatura está praticamente fixa. Portanto, a expansão (2) se reduz à forma

$$\ln P_j = \text{constante} - \frac{1}{k_B T} E_j, \quad (5)$$

ou seja,

$$P_j = \frac{\exp(-\beta E_j)}{\sum_k \exp(-\beta E_k)}, \quad (6)$$

onde usamos a notação abreviada $\beta = 1/(k_B T)$, muito comum em física estatística. O ensemble canônico é constituído pelo conjunto de microestados $\{j\}$, associados à distribuição de probabilidades dada pela equação (6), acessíveis a um sistema S , em contato com um reservatório térmico a temperatura T .

(A) CONEXÃO COM A TERMODINÂMICA

Define-se *função de partição* (ou soma sobre estados, do alemão *Zustandsumme*) como a soma

$$Z = \sum_j \exp(-\beta E_j), \quad (7)$$

que está associada à normalização da probabilidade P_j . Deve-se notar que essa soma é efetuada sobre os estados microscópicos. Portanto, dado um certo valor da energia, pode haver vários termos iguais, correspondentes a todos os estados microscópicos com esse particular valor da energia. Levando em conta esse “fator de degenerescência”, podemos escrever

$$Z = \sum_j \exp(-\beta E_j) = \sum_E \Omega(E) \exp(-\beta E), \quad (8)$$

onde $\Omega(E)$ é o número de estados microscópicos do sistema S com energia E . Substituindo a soma pelo seu termo máximo, de acordo com os argumentos heurísticos que já foram utilizados no capítulo anterior, no limite de um sistema grande, temos

$$Z = \sum_E \exp[\ln \Omega(E) - \beta E] \sim \exp\left[-\beta \min_E \{E - TS(E)\}\right], \quad (9)$$

onde novamente utilizamos a definição de entropia, $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$. Como a operação de minimização em relação à energia corresponde a uma transformação de Legendre, esse raciocínio heurístico sugere que a conexão entre o ensemble canônico e a termodinâmica seja dada pela correspondência

$$Z \rightarrow \exp(-\beta F), \quad (10)$$

onde F é a energia livre de Helmholtz. No caso de um fluido puro, os níveis de energia E_j devem ser funções do volume V e do número de partículas N . Portanto,

a função de partição Z depende de T , V e N , ou seja, $Z = Z(T, V, N)$. Nesse caso, podemos escrever

$$F = F(T, V, N) \rightarrow -\frac{1}{\beta} \ln Z(T, V, N). \quad (11)$$

Com maior precisão, podemos definir a conexão com a termodinâmica por meio do limite

$$-\beta f(T, v) = \lim_{V, N \rightarrow \infty; \frac{V}{N} = v} \frac{1}{N} \ln Z(T, V, N). \quad (12)$$

(B) ENSEMBLE CANÔNICO NO ESPAÇO DE FASE CLÁSSICO

Com pequenas modificações de linguagem, argumentos heurísticos dessa mesma natureza também poderiam ter sido apresentados no contexto do espaço de fase clássico. De fato, na mecânica estatística clássica, podemos definir a *distribuição canônica de Gibbs* mediante a densidade de probabilidade no espaço de fase,

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z} \exp\{-\beta \mathcal{H}_S(q, p)\}, \quad (13)$$

onde

$$Z = \int \exp\{-\beta \mathcal{H}_S(q, p)\} dq dp, \quad (14)$$

em que o sistema S , dado pelo hamiltoniano $\mathcal{H}_S(q, p)$, está em equilíbrio com um reservatório térmico infinitamente grande R , com temperatura absoluta $T = 1/(k_B \beta)$. A conexão entre o ensemble canônico e a termodinâmica é realizada no limite termodinâmico, expresso pela energia livre de Helmholtz por partícula, definida pela equação (12). Em determinadas circunstâncias, supondo uma forma conveniente para o reservatório R , é possível deduzir rigorosamente a distribuição canônica (13) a partir do postulado fundamental da mecânica estatística; o leitor interessado deverá consultar o capítulo 2 do texto de C. J. Thompson, *Classical Equilibrium Statistical Mechanics*, Oxford, Clarendon Press, 1988.

(C) FLUTUAÇÕES DA ENERGIA

Certamente há flutuações da energia no ensemble canônico. Utilizando a distribuição de probabilidades P_j , dada pela equação (6), podemos obter o valor médio, ou valor esperado probabilístico, da energia do sistema S ,

$$\langle E_j \rangle = \frac{\sum_j E_j \exp(-\beta E_j)}{\sum_j \exp(-\beta E_j)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad (15)$$

onde a função de partição Z é dada pela equação (7). No limite termodinâmico, lançando mão da conexão com a termodinâmica, $F \rightarrow -k_B T \ln Z$, é fácil perceber que o valor esperado da energia pode ser identificado com a própria energia interna U do sistema S , ou seja, que $U \rightarrow \langle E_j \rangle$. Vamos agora obter uma expressão para o desvio quadrático,

$$\begin{aligned} \left\langle \left(E_j - \langle E_j \rangle \right)^2 \right\rangle &= \langle E_j^2 \rangle - \langle E_j \rangle^2 = \\ &= Z^{-1} \sum_j E_j^2 \exp(-\beta E_j) - \left[Z^{-1} \sum_j E_j \exp(-\beta E_j) \right]^2, \end{aligned} \quad (16)$$

ou seja,

$$\left\langle \left(E_j - \langle E_j \rangle \right)^2 \right\rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E_j \rangle. \quad (17)$$

Identificando o valor esperado da energia com a energia média termodinâmica, temos

$$\left\langle \left(E_j - \langle E_j \rangle \right)^2 \right\rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} U = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = N k_B T^2 c_v \geq 0. \quad (18)$$

onde já se manifesta a positividade do calor específico a volume constante. Finalmente, podemos escrever o desvio relativo,

$$\frac{\left\langle \left(E_j - \langle E_j \rangle \right)^2 \right\rangle^{1/2}}{\langle E_j \rangle} = \frac{\sqrt{Nk_B T^2 c_V}}{Nu} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (19)$$

Portanto, de acordo com nossas expectativas, o desvio relativo se anula com $1/\sqrt{N}$, no limite $N \rightarrow \infty$, garantindo a conexão com a termodinâmica. No entanto, em situações especiais, o calor específico pode ser muito grande, provocando enormes flutuações da energia no ensemble canônico. Mais adiante vamos ver que isso acontece nas proximidades das transições de fases de segunda ordem, dando origem às peculiaridades do comportamento crítico da matéria.

(D) DEDUÇÃO ALTERNATIVA DA DISTRIBUIÇÃO CANÔNICA

Ainda dentro de uma perspectiva heurística, podemos obter a distribuição canônica a partir de um raciocínio alternativo, que se mostrou particularmente útil em certas aplicações. Escrevendo a energia livre de Helmholtz na forma

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln \sum_j \exp(-\beta E_j), \quad (20)$$

temos a entropia

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta} = k_B \ln Z + k_B \beta \frac{1}{Z} \sum_j E_j \exp(-\beta E_j). \quad (21)$$

No entanto, a partir da expressão de P_j , dada pela equação (6), temos

$$-\beta E_j = \ln(Z P_j). \quad (22)$$

Inserindo na equação (21), obtemos uma expressão para a entropia em termos da distribuição de probabilidades,

$$S = -k_B \sum_j P_j \ln P_j, \quad (23)$$

que, às vezes, é conhecida na literatura como entropia de Shannon. Na realidade, uma expressão desse tipo também é válida no ensemble microcanônico; nesse

caso, $P_j = 1/\Omega$, há Ω estados acessíveis ao sistema, e a equação (23) se reduz à forma conhecida $S = k_B \ln \Omega$. No passado houve diversas tentativas de generalizar a equação (23). Recentemente, Constantino Tsallis, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, no Rio de Janeiro, inspirado nas equações para as dimensões generalizadas dos objetos fractais, propôs a definição alternativa

$$S_q = k_B \frac{1}{q-1} \left[1 - \sum_j P_j^q \right], \quad (24)$$

que se reduz à entropia de Boltzmann-Gibbs, dada pela equação (23), no limite $q \rightarrow 1$ [ver C. Tsallis, *J. Stat. Phys.* **52**, 479 (1988)]. A entropia de Tsallis não é aditiva e não pode, portanto, ser aplicada a problemas de interesse termodinâmico. No entanto, é uma forma interessante, que dá origem a diversos desdobramentos e que talvez encontre aplicações em outros domínios da ciência.

Poderíamos agora introduzir um postulado de maximização da entropia, dada pela equação (23), para uma distribuição arbitrária de probabilidades, $\{P_j\}$, sujeita a determinados vínculos. No caso do ensemble canônico, temos os vínculos de normalização,

$$\sum_j P_j = 1, \quad (25)$$

e a energia média termodinâmica,

$$\sum_j E_j P_j = U. \quad (26)$$

Usando a técnica dos multiplicadores de Lagrange, devemos, então, maximizar a função

$$f(\{P_j\}, \lambda_1, \lambda_2) = -k_B \sum_j P_j \ln P_j - \lambda_1 \left(\sum_j P_j - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_j E_j P_j - U \right). \quad (27)$$

Então, temos

$$\frac{\partial f}{\partial P_j} = -k_B \ln P_j - k_B - \lambda_1 - \lambda_2 E_j = 0. \quad (28)$$

Eliminando λ_1 por meio da equação (25), vem

$$P_j = \frac{\exp(-\lambda_2 E_j / k_B)}{\sum_j \exp(-\lambda_2 E_j / k_B)}. \quad (29)$$

A equação (26) possibilita a identificação do multiplicador de Lagrange λ_2 com o inverso da temperatura absoluta, reproduzindo a distribuição de probabilidades característica do ensemble canônico.

Por enquanto, adotamos uma linha de raciocínio puramente heurística, longe de qualquer rigor matemático. Dessa forma, conseguimos construir o ensemble canônico e estabelecer a conexão com a termodinâmica por meio da energia livre de Helmholtz. Atualmente, é possível colocar essa argumentação em bases matemáticas mais sólidas. Para uma classe muito grande de potenciais intermoleculares, pode-se provar a existência da energia livre por partícula no limite termodinâmico, com as propriedades de convexidade exigidas pela termodinâmica clássica. Pode-se também mostrar que os potenciais termodinâmicos nos ensembles canônico e microcanônico estão devidamente interligados mediante uma transformação de Legendre, proporcionando a mesma descrição termodinâmica de um sistema físico. Vamos apresentar um exemplo dessas demonstrações matemáticas no próximo capítulo. Antes disso, no entanto, vamos percorrer uma série de exemplos de utilização do formalismo canônico.

5.1 PARAMAGNETO IDEAL DE SPIN 1/2

Vamos novamente considerar um sistema de N partículas magnéticas localizadas, de spin 1/2, na presença de um campo magnético H , mas agora em contato com um reservatório térmico à temperatura T . O hamiltoniano do sistema é dado por

$$\mathcal{H} = -\mu_o H \sum_{j=1}^N \sigma_j, \quad (30)$$

onde $\sigma_j = \pm 1$, para $j = 1, 2, \dots, N$. Como o estado microscópico do sistema é caracterizado pelo conjunto de valores das variáveis de spin, $\{\sigma_j\}$, a função canônica de partição pode ser escrita na forma

$$Z = \sum_{\{\sigma_j\}} \exp(-\beta H) = \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \exp\left(\beta \mu_o H \sum_{j=1}^N \sigma_j\right). \quad (31)$$

Agora é fácil perceber que essa soma múltipla se fatoriza, podendo ser escrita como

$$Z = \left[\sum_{\sigma_1} \exp(\beta \mu_o H \sigma_1) \right] \dots \left[\sum_{\sigma_N} \exp(\beta \mu_o H \sigma_N) \right] = Z_1^N, \quad (32)$$

onde

$$Z_1 = \sum_{\sigma=\pm 1} \exp(\beta \mu_o H \sigma) = 2 \cosh(\beta \mu_o H). \quad (33)$$

Portanto, torna-se muito simples calcular a função de partição sem a necessidade de lançar mão de argumentos combinatórios, em geral bem mais difíceis. Esse mesmo tipo de fatorização da soma (ou da integral, no caso do espaço de fase clássico) na expressão da função canônica de partição vai ocorrer no caso de todos os sistemas clássicos ou semiclássicos de partículas não-interagentes. Tudo se passa como se bastasse calcular a função de partição Z_1 de uma única partícula!

A partir da função de partição, estabelecemos a conexão com a termodinâmica por meio da energia livre magnética por partícula,

$$g(T, H) = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z = -k_B T \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\mu_o H}{k_B T} \right) \right]. \quad (34)$$

Devido à forma do hamiltoniano (que reflete a nossa escolha da energia magnética, incluindo a interação com o campo aplicado), a energia livre magnética por partícula surge como uma função de T e de H . Vamos, então, adotar a nomenclatura $g = g(T, H)$, em analogia com a função de Gibbs de um fluido puro, que depende dos parâmetros intensivos p e T . Agora é fácil obter todas as propriedades termodinâmicas do paramagneto ideal (que devem ser idênticas aos resultados obtidos no contexto do ensemble microcanônico). A entropia por partícula é dada por

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_H = k_B \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\mu_0 H}{k_B T} \right) \right] - k_B \left(\frac{\mu_0 H}{k_B T} \right) \tanh \left(\frac{\mu_0 H}{k_B T} \right), \quad (35)$$

de onde podemos calcular o calor específico a campo fixo. A magnetização por partícula é dada por

$$m = -\left(\frac{\partial g}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \tanh \left(\frac{\mu_0 H}{k_B T} \right), \quad (36)$$

que é exatamente a mesma expressão obtida anteriormente no contexto do ensemble microcanônico. Pode-se também notar que esse valor termodinâmico da magnetização por partícula corresponde ao valor médio probabilístico no ensemble canônico. De fato, utilizando a distribuição canônica, temos

$$\frac{1}{N} \left\langle \mu_0 \sum_{j=1}^N \sigma_j \right\rangle = \frac{1}{N\beta} \frac{\partial}{\partial H} \ln Z = \mu_0 \tanh(\beta \mu_0 H), \quad (37)$$

que fornece a mesma expressão da magnetização por partícula da equação (36). Como já foi visto no contexto do ensemble microcanônico, a partir da expressão $m = m(T, H)$ obtemos a suscetibilidade magnética,

$$\chi(T, H) = \left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_T = \frac{\mu_0^2}{k_B T} \cosh^{-2} \left(\frac{\mu_0 H}{k_B T} \right), \quad (38)$$

de onde vem a famosa lei de Curie,

$$\chi(T, H = 0) = \frac{\mu_0^2}{k_B T}. \quad (39)$$

Utilizando as equações (34) e (35), a energia interna termodinâmica por partícula pode ser calculada a partir da energia livre magnética e da entropia,

$$u = g + Ts = -\mu_0 H \tanh \left(\frac{\mu_0 H}{k_B T} \right), \quad (40)$$

que também coincide com o resultado do capítulo anterior. Poderíamos igualmente ter utilizado a equação (15) a fim de obter a energia interna termodinâmica por meio do valor esperado probabilístico da energia,

$$\frac{1}{N} \langle E \{ \sigma_j \} \rangle = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\mu_0 H \tanh(\beta \mu_0 H) = u. \quad (41)$$

Nesse ponto, vale a pena notar que a função de partição também poderia ter sido obtida mediante uma soma sobre os valores discretos da energia, utilizando o fator combinatório calculado no contexto do ensemble microcanônico. De fato, supondo que haja N_1 spins para cima e $N_2 = N - N_1$ spins para baixo, a energia do sistema pode ser escrita na forma

$$E(N_1) = -\mu_0 H N_1 + \mu_0 H (N - N_1). \quad (42)$$

Portanto, a função canônica de partição é dada por

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \exp[\beta \mu_0 H N_1 - \beta \mu_0 H (N - N_1)] = \\ &= [\exp(\beta \mu_0 H) + \exp(-\beta \mu_0 H)]^N = [2 \cosh(\beta \mu_0 H)]^N, \end{aligned} \quad (43)$$

em concordância com o resultado anterior.

5.2 SÓLIDO DE EINSTEIN

Vamos retomar o exemplo do sólido de Einstein discutido no capítulo anterior, considerando N osciladores harmônicos unidimensionais, localizados e não-interagentes, oscilando com a mesma frequência fundamental ω , mas agora em contato com um reservatório térmico a temperatura T . Os estados microscópicos desse sistema são caracterizados pelo conjunto de números quânticos $\{n_1, n_2, \dots, n_N\}$, onde n_j designa o número de quanta de energia do j -ésimo oscilador. Dado um estado microscópico $\{n_j\}$, a energia desse estado pode ser escrita na forma

$$E \{ n_j \} = \sum_{j=1}^N \left(n_j + \frac{1}{2} \right) h \omega. \quad (44)$$

Portanto, a função canônica de partição é dada por

$$Z = \sum_{\{n_j\}} \exp(-\beta E\{n_j\}) = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \exp\left[-\sum_{j=1}^N \left(n_j + \frac{1}{2}\right) \beta \hbar \omega\right]. \quad (45)$$

Novamente, como não há termos de interação, a soma múltipla se fatoriza, dando origem a uma expressão muito simples,

$$Z = \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\left(n + \frac{1}{2}\right) \beta \hbar \omega\right] \right\}^N = Z_1^N, \quad (46)$$

onde

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\left(n + \frac{1}{2}\right) \beta \hbar \omega\right] = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega\right)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)}. \quad (47)$$

De novo, tudo se passa como se estivéssemos considerando a função de partição de um único oscilador isolado.

A energia livre de Helmholtz por oscilador é dada pela expressão

$$f = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z = \frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) \right]. \quad (48)$$

A partir dessa equação fundamental podemos calcular todas as propriedades termodinâmicas do modelo. Em particular, a entropia por oscilador como função da temperatura é dada por

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = -k_B \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) \right] + k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \frac{\exp(-\hbar \omega / k_B T)}{\left[1 - \exp(-\hbar \omega / k_B T) \right]}, \quad (49)$$

de onde podemos obter o calor específico do sólido de Einstein,

$$c = T \frac{\partial s}{\partial T} = k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega / k_B T)}{\left[\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1 \right]^2}, \quad (50)$$

que é exatamente a mesma expressão calculada anteriormente no contexto do ensemble microcanônico.

Utilizando a equação (15), podemos calcular a energia interna por oscilador como função da temperatura,

$$u = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1}, \quad (51)$$

que corresponde à mesma expressão obtida no capítulo anterior. Como vamos ver mais adiante, essa expressão também coincide com a energia média em função da frequência do modelo de osciladores de Planck para explicar a radiação do corpo negro. No limite clássico ($k_B T \gg \hbar \omega$), temos $u \rightarrow k_B T$, fornecendo um calor específico constante com a temperatura (lei de Dulong e Petit para um cristal unidimensional). No limite de baixas temperaturas ($k_B T \ll \hbar \omega$), $u \rightarrow \hbar \omega / 2$, que é o conhecido valor da energia de ponto zero (do vácuo quântico).

5.3 PARTÍCULAS COM DOIS NÍVEIS DE ENERGIA

Vamos novamente considerar o gás de N partículas semiclássicas que podem ser encontradas em dois estados, com energias $\varepsilon_1 = 0$ e $\varepsilon_2 = \varepsilon > 0$, respectivamente, numa situação em que a energia total do sistema pode flutuar, mas a temperatura permanece com um valor fixo T . Um estado microscópico do sistema global fica caracterizado pela atribuição do estado de energia de cada partícula. Podemos, então, introduzir uma variável t_j , associada à j -ésima partícula, com $j = 1, 2, \dots, N$, tal que $t_j = 0$, quando a partícula j tiver energia nula, e $t_j = 1$, quando a partícula j tiver energia $\varepsilon > 0$. Um estado microscópico do sistema, caracterizado pelo conjunto de valores $\{t_j\}$, tem energia

$$E\{t_j\} = \sum_{j=1}^N \varepsilon t_j. \quad (52)$$

Portanto, a função canônica de partição pode ser escrita na forma

$$Z = \sum_{\{t_j\}} \exp(-\beta E\{t_j\}) = \sum_{t_1, \dots, t_N} \exp\left(-\sum_{j=1}^N \beta \varepsilon t_j\right), \quad (53)$$

que novamente se fatoriza dando origem a uma expressão muito simples, $Z = Z_1^N$, onde

$$Z_1 = \sum_t \exp(-\beta \varepsilon t) = 1 + \exp(-\beta \varepsilon). \quad (54)$$

Também poderíamos ter obtido esta mesma expressão para a função de partição, de forma alternativa, a partir do número de estados microscópicos no ensemble canônico. De fato, bastaria ter escrito

$$Z = \sum_E \Omega(E, N) \exp(-\beta \varepsilon) = \sum_{\substack{N_1, N_2=0 \\ (N_1+N_2=N)}}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} \exp(-\beta \varepsilon N_2), \quad (55)$$

onde N_1 é o número de partículas com energia $\varepsilon_1 = 0$ e N_2 é o número de partículas com energia $\varepsilon_2 = \varepsilon > 0$. Aplicando o teorema do binômio de Newton, recuperamos o resultado anterior.

A conexão com a termodinâmica se faz por meio da energia livre de Helmholtz por partícula,

$$f = f(T) = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z = -k_B T \ln \left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right]. \quad (56)$$

A partir dessa expressão obtemos a entropia por partícula,

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = k_B \ln \left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right] + \frac{\varepsilon}{T} \frac{\exp(-\varepsilon / k_B T)}{1 + \exp(-\varepsilon / k_B T)}, \quad (57)$$

e o calor específico,

$$c = T \frac{\partial s}{\partial T} = k_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(-\varepsilon / k_B T)}{[1 + \exp(-\varepsilon / k_B T)]^2}, \quad (58)$$

que coincide com a expressão obtida anteriormente no contexto do ensemble microcanônico.

Observando que $f = u - Ts$, podemos utilizar as equações (56) e (57) para escrever

$$u = \frac{\varepsilon \exp(-\varepsilon / k_B T)}{1 + \exp(-\varepsilon / k_B T)}, \quad (59)$$

que já havíamos obtido na capítulo 4. A fatorização da função canônica de partição é que possibilita a interpretação probabilística dessa fórmula, apresentada no capítulo anterior. De fato, considerando uma única partícula, as probabilidades canônicas de encontrar essa partícula nos estados com energia nula ou com energia $\varepsilon > 0$ serão dadas, respectivamente, por

$$P_1 = \frac{1}{Z_1} \quad \text{e} \quad P_2 = \frac{\exp(-\beta\varepsilon)}{Z_1}, \quad (60)$$

onde

$$Z_1 = 1 + \exp(-\beta\varepsilon), \quad (61)$$

como na equação (54). Para $\varepsilon > 0$ (e temperaturas positivas!), temos sempre $P_1 > P_2$, ou seja, o nível de energia mais baixa está sempre mais populado de partículas. Para $T \rightarrow 0$ (isto é, $\beta \rightarrow \infty$), $P_1 \rightarrow 1$ e $P_2 \rightarrow 0$, indicando que todas as partículas estão no estado fundamental, com energia nula. Para $T \rightarrow \infty$ (isto é, $\beta \rightarrow 0$), $P_1 \rightarrow 1/2$ e $P_2 \rightarrow 1/2$, indicando que os dois níveis de energia estão igualmente populados (e que a energia interna por partícula tende a $\varepsilon/2$). Já nos referimos à possibilidade de inverter o sinal de ε , simulando uma situação efetiva de temperaturas negativas, em que as populações dos dois níveis estariam invertidas.

Finalmente, gostaríamos de observar que eliminando a temperatura e substituindo na equação (57) recuperamos a mesma equação fundamental obtida no contexto do ensemble microcanônico,

$$s = s(u) = -k_B \left(1 - \frac{u}{\varepsilon}\right) \ln \left(1 - \frac{u}{\varepsilon}\right) - k_B \frac{u}{\varepsilon} \ln \frac{u}{\varepsilon}, \quad (62)$$

justificando a perfeita equivalência entre os dois ensembles.

5.4 GÁS DE BOLTZMANN

Permitindo que a energia total possa flutuar, mas mantendo o sistema em contato com um reservatório térmico a uma determinada temperatura T , é muito fácil calcular a função canônica de partição associada ao modelo do gás de Boltzmann, definido no capítulo anterior. Vamos novamente considerar o conjunto de números de ocupação, $\{N_j; j = 1, \dots, N\}$, em que N_j designa o número de par-

tículas com energia ε_j . Dados a energia total E e o número total de partículas N , no capítulo anterior já tínhamos estabelecido que o número total de microestados acessíveis ao sistema é dado por

$$\Omega(\{N_j\}; E, N) = \frac{N!}{\prod_j N_j!}, \quad (63)$$

com as restrições

$$N = \sum_j N_j, \quad (64)$$

e

$$E = \sum_j \varepsilon_j N_j. \quad (65)$$

A função canônica de partição pode, então, ser escrita na forma

$$Z = \sum_E \Omega(\{N_j\}; E, N) \exp(-\beta E) = \sum_{\{N_j\}} \frac{N!}{\prod_j N_j!} \exp\left(-\sum_j \beta \varepsilon_j N_j\right), \quad (66)$$

onde permanece na última soma a restrição (64), fixando o número total N de partículas. Uma aplicação direta do teorema multinomial (que é uma simples generalização do teorema do binômio de Newton) permite-nos escrever $Z = Z_1^N$, onde

$$Z_1 = \sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j), \quad (67)$$

fornecendo novamente uma forma fatorizada para a função de partição (e corroborando os resultados que já haviam sido obtidos no capítulo anterior por meio do ensemble microcanônico).

No contexto clássico, o gás de Boltzmann não passa de um *toy model*, pois não há possibilidade de interpretar a discretização da energia. No entanto, mais adiante vamos ver que introduzindo certas correções a expressão (67) corresponde, de fato, aos resultados do limite clássico das estatísticas quânticas para o gás ideal.

Nesse caso, o índice j deve ser interpretado como o demarcador do estado quântico de partícula única (que vamos chamar de orbital, emprestando a linguagem da química); no orbital j a partícula tem energia ϵ_j . Com essa interpretação, a fórmula da função canônica de partição Z deve também ser dividida pelo fator de contagem correta de Boltzmann, $N!$, a fim de assegurar a existência do limite termodinâmico. Todas essas questões vão ficar claras mais adiante, por meio da análise do limite clássico das expressões termodinâmicas para os gases ideais de Bose-Einstein e de Fermi-Dirac.

EXERCÍCIOS

1. A energia de um sistema de N íons magnéticos localizados, a temperatura T , na presença de um campo H , pode ser escrita na forma

$$\mathcal{H} = D \sum_{i=1}^N S_i^2 - \mu_0 H \sum_{i=1}^N S_i ,$$

onde os parâmetros D , μ_0 e H são positivos e $S_i = +1, 0$ ou -1 , para qualquer sítio i . Obtenha expressões para a energia interna, a entropia e a magnetização por sítio. Para campo nulo ($H = 0$), esboce gráficos da energia interna, da entropia e do calor específico contra a temperatura. Indique claramente o comportamento dessas grandezas nos limites $T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$. Calcule o valor esperado do “momento de quadrupolo”,

$$Q = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N S_i^2 \right\rangle ,$$

em função do campo e da temperatura.

2. Considere um sistema magnético unidimensional de N spins localizados, a temperatura T , definido pela energia

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1,3,5,\dots,N-1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - \mu_0 H \sum_{i=1}^N \sigma_i ,$$

onde os parâmetros J , μ_0 e H são positivos e $\sigma_i = \pm 1$ para qualquer sítio i . Suponha que N seja um número par e observe que a primeira soma é sobre os valores ímpares de i .

- (a) Obtenha a função de partição canônica e calcule a energia interna por spin, $u = u(T, H)$. Esboce um gráfico de $u(T, H=0)$ contra a temperatura T . Obtenha uma expressão para a entropia por spin, $s = s(T, H)$. Esboce um gráfico de $s(T, H=0)$ contra T .
- (b) Obtenha expressões para a magnetização por partícula,

$$m = m(T, H) = \frac{1}{N} \left\langle \mu_0 \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle,$$

e para a suscetibilidade magnética,

$$\chi = \chi(T, H) = \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T.$$

Esboce um gráfico de $\chi(T, H=0)$ contra a temperatura.

3. Considere um sistema de N partículas clássicas não-interagentes em contato com um reservatório térmico a temperatura T . Cada partícula pode ter energia 0 , $\varepsilon > 0$ ou 3ε . Obtenha uma expressão para a função canônica de partição e calcule a energia interna por partícula, $u = u(T)$. Esboce um gráfico de u contra T (indique claramente os valores de u nos limites $T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$). Calcule a entropia por partícula, $s = s(T)$, e esboce um gráfico de s contra T . Esboce um gráfico do calor específico contra a temperatura.
4. Um sistema de N osciladores quânticos localizados e independentes está em contato com um reservatório térmico à temperatura T . Os níveis de energia de cada oscilador são dados por

$$\varepsilon_n = \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad \text{com } n = 1, 3, 5, 7, \dots$$

Note que n é um número inteiro e ímpar.

- (i) Obtenha uma expressão para a energia interna u por oscilador em função da temperatura T . Esboce um gráfico de u contra T . Qual a expressão de u no limite clássico ($\hbar \omega_0 \ll k_B T$)?
- (ii) Obtenha uma expressão para a entropia por oscilador em função da temperatura. Esboce um gráfico da entropia contra a temperatura. Qual a expressão da entropia no limite clássico?
- (iii) Qual a expressão do calor específico no limite clássico?

5. Considere um sistema de N partículas clássicas e não-interagentes. Os estados de partícula única têm energia $\varepsilon_n = n\varepsilon$ e são n vezes degenerados ($\varepsilon > 0$; $n = 1, 2, 3, \dots$). Calcule a função de partição canônica desse sistema. Obtenha expressões para a energia interna e a entropia em função da temperatura. Quais os valores da entropia e do calor específico no limite de altas temperaturas?
6. Um conjunto de N osciladores clássicos em uma dimensão é definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 q_i^2 \right).$$

Utilizando o formalismo do ensemble canônico no espaço de fase clássico, obtenha expressões para a função de partição, a energia por oscilador, a entropia por oscilador e o calor específico. Compare com o limite clássico dos resultados quânticos. Calcule uma expressão para o desvio quadrático da energia em função da temperatura.

7. Considere novamente o problema anterior. A função canônica de partição pode ser escrita na forma integral

$$Z(\beta) = \int_0^{\infty} \Omega(E) \exp(-\beta E) dE,$$

onde $\Omega(E)$ é o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema com energia E [tanto em $Z(\beta)$ quanto em $\Omega(E)$ estamos omitindo a dependência com o número N de osciladores, que permanece sempre constante]. Conhecendo $Z(\beta)$ a partir do problema anterior, faça uma antitransformada de Laplace para obter uma forma assintótica (no limite termodinâmico) para $\Omega(E)$. Compare com a expressão que já foi calculada diretamente no ensemble microcanônico.

8. Um sistema de N osciladores unidimensionais localizados, a uma dada temperatura T , é definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2m} p_i^2 + V(q_i) \right],$$

onde

$$V(q) = \begin{cases} \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 & \text{para } q > 0, \\ \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 + \varepsilon & \text{para } q < 0, \end{cases}$$

com $\varepsilon > 0$.

- (i) Obtenha a função de partição canônica desse sistema clássico. Calcule a energia interna por oscilador, $u = u(T)$. Qual a forma de $u(T)$ nos limites $\varepsilon \rightarrow 0$ e $\varepsilon \rightarrow \infty$?
- (ii) Considere agora o análogo quântico desse modelo no limite $\varepsilon \rightarrow \infty$. Obtenha uma expressão para a função canônica de partição. Qual a energia interna por oscilador desse análogo quântico?