

Estatística Quântica

- **Indistinguibilidade e Estatística Quântica**
- **Comparação entre as Distribuições Estatísticas**
- **Aplicações das Distribuições Estatísticas**

• Indistinguibilidade e Estatística quântica

Sabemos que nos sistemas quânticos as partículas são indistinguíveis e são descritas por funções cuja paridade é definida sob a troca de índices.

Para um sistema composto por duas partículas idênticas temos:

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2) \pm \psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2)]$$

onde os sinais +/-, representam as autofunções simétrica/antissimétrica.

➤ *Fator de inibição (1-n)*

A exigência da indistinguibilidade, reduz a probabilidade de que um férmion venha a ocupar um estado quântico já ocupado por outros n férmions. Este fato se traduz pelo chamado fator de inibição $(1-n)$.

Resumindo:

➤ $n = 0 \rightarrow (1 - 0) = 1$, não há nenhum férmion no estado, logo não há inibição.

➤ $n = 1 \rightarrow (1 - 1) = 0$, há um férmion no estado, logo a inibição é total.

Para um sistema quântico de férmions idênticos, há apenas dois valores possíveis de ocupação de um estado quântico: 0 ou 1.

➤ *Vamos examinar um sistema de bósons.*

A autofunção que representa dois bósons idênticos é dada por:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2) + \Psi_\alpha(2)\Psi_\beta(1)]$$

Se os dois bósons ocupam o mesmo estado, isto é, $\alpha = \beta$, a autofunção é dada por:

$$\psi_s = \sqrt{2} \psi_\beta(1) \psi_\beta(2)$$

e a densidade de probabilidade por:

$$\psi_s \psi_s^* = 2 \psi_\beta^*(1) \psi_\beta^*(2) \psi_\beta(1) \psi_\beta(2)$$

➤ *Se a exigência da indistinguibilidade da mecânica quântica não fosse levada em conta, a autofunção representativa do sistema de duas partículas, seria:*

$$\psi = \psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2)$$

Para autoestados $\alpha = \beta$:

$$\psi = \psi_{\beta}(1)\psi_{\beta}(2)$$

e a densidade de probabilidade:

$$|\psi^* \psi| = \psi_{\beta}^*(1)\psi_{\beta}^*(2)\psi_{\beta}(1)\psi_{\beta}(2)$$

As densidades de probabilidade são portanto:

sistema quântico, partículas indistinguíveis

$$|\psi_s^* \psi_s| = 2 \psi_\beta^*(1) \psi_\beta^*(2) \psi_\beta(1) \psi_\beta(2)$$

sistema clássico, partículas distinguíveis

$$|\psi^* \psi| = \psi_\beta^*(1) \psi_\beta^*(2) \psi_\beta(1) \psi_\beta(2)$$

ou seja:

$$|\psi_s^* \psi_s| = 2 |\psi^* \psi|$$

A presença de um bóson em um estado quântico particular, duplica a chance de que um segundo bóson esteja no mesmo estado, em comparação com o caso clássico.

Generalizando, podemos dizer que a probabilidade de que mais um bóson venha a ocupar um estado populado por n outros bósons idênticos, é $(1+n)$ vezes maior do que ocorreria se estas partículas se comportassem classicamente.

Fator de reforço: $(1+n)$

Este termo é o correspondente para bósons ao fator de inibição para os férmions.

Tabela com simetria de várias partículas

Partículas	Simetria	Nome	Spin (s)
elétron	anti-simétrica	férmion	$\frac{1}{2}$
pósitron	anti-simétrica	férmion	$\frac{1}{2}$
múons	anti-simétrica	férmion	$\frac{1}{2}$
próton	anti-simétrica	férmion	$\frac{1}{2}$
neutron	anti-simétrica	férmion	$\frac{1}{2}$
alpha	simétrica	bóson	0
méson π	simétrica	bóson	0
W^{\pm}	simétrica	bóson	1
fóton	simétrica	bóson	1

• Funções de Distribuições Quânticas

Para obter as funções de distribuição de sistemas constituídos por bósons e férmions, vamos examinar as taxas de transição entre níveis de energia de um sistema de partículas idênticas, em equilíbrio térmico.

Definimos:

- E_1 e E_2 , *energia dos níveis 1 e 2;*
- n_1 e n_2 , *número médio de partículas nos estados 1 e 2;*
- $R_{1 \rightarrow 2}$ e $R_{2 \rightarrow 1}$, *taxas de transição por partículas entre os estados 1 e 2.*

Então:

$n_1 R_{1 \rightarrow 2}$ - taxa total de transição do estado 1 para o estado 2.

$n_2 R_{2 \rightarrow 1}$ - taxa total de transição do estado 2 para o estado 1.

Se as as taxas totais de transição são iguais $n_1 R_{1 \rightarrow 2} = n_2 R_{2 \rightarrow 1}$, as populações médias dos estados permanecem constantes.

Condição para equilíbrio térmico.

➤ *Partículas clássicas*

Distribuição de Boltzmann

$$n_1 = n(E_1) = A e^{-E_1/KT}$$

A condição de equilíbrio resulta em:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{R_{2 \rightarrow 1}}{R_{1 \rightarrow 2}} = \frac{e^{-E_1/KT}}{e^{-E_2/KT}}$$

Consideremos a seguir as partículas quânticas.

➤ *Partículas quânticas: bósons*

Considerando a condição de equilíbrio as taxas de transição do estado 1 para o estado 2 é igual à taxa de transição do estado 2 para o estado 1, ou seja:

$$n_1 R_{1 \rightarrow 2}^{boson} = n_2 R_{2 \rightarrow 1}^{boson}$$

Porém a taxa de transição de bósons do estado 1 para o estado 2 é análoga ao caso clássico, acrescida do fator de reforço, $(1+n)$. Portanto na condição de equilíbrio, temos:

$$n_1 (1+n_2) R_{1 \rightarrow 2} = n_2 (1+n_1) R_{2 \rightarrow 1}$$

$$\frac{n_1 (1+n_2)}{n_2 (1+n_1)} = \frac{R_{2 \rightarrow 1}}{R_{1 \rightarrow 2}}$$

$$\frac{n_1(1+n_2)}{n_2(1+n_1)} = \frac{e^{-E_1/KT}}{e^{-E_2/KT}}$$

$$\frac{n_1}{(1+n_1)} e^{E_1/KT} = \frac{n_2}{(1+n_2)} e^{E_2/KT}$$

Cada termo da igualdade depende apenas da partícula e da temperatura, ambos portanto devem corresponder a mesma função de temperatura:

$$f(T) = e^{-\alpha T}$$

$$\frac{n}{(1+n)} e^{E/KT} = e^{-\alpha(T)}$$

$$n(E) = \frac{1}{e^{\alpha(T)} e^{E/KT} - 1}$$

Distribuição de Bose-Einstein, a qual especifica o número médio ou provável de bósons no estado E de energia, de um sistema em equilíbrio térmico.

➤ *Partículas Quânticas: Férmions*

Analogamente para férmions, a condição de equilíbrio:

$$n_1 R_{1 \rightarrow 2}^{\text{fermion}} = n_2 R_{2 \rightarrow 1}^{\text{fermion}}$$

$$n_1(1-n_2) R_{1 \rightarrow 2} = n_2(1-n_1) R_{2 \rightarrow 1}$$

$$\frac{n_1(1-n_2)}{n_2(1-n_1)} = \frac{R_{2 \rightarrow 1}}{R_{1 \rightarrow 2}} = \frac{e^{-E_1/KT}}{e^{-E_2/KT}}$$

$$\frac{n_1}{(1-n_1)} e^{E_1/KT} = \frac{n_2}{(1-n_2)} e^{E_2/KT}$$

Novamente cada um dos termos depende somente da temperatura.

$$\frac{n}{(1-n)} e^{E/KT} = e^{-\alpha}$$

$$n(E) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{E/KT} + 1}$$

Distribuição de Fermi-Dirac, a qual especifica o número médio ou provável de férmions no estado de energia E , de um sistema em equilíbrio térmico.

- **Comparação entre as Distribuições Estatísticas**

Distribuição de Boltzmann:

$$n_{\text{Boltz}}(E) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{E/KT}}$$

Distribuição de Bose-Einstein:

$$n_{\text{BE}}(E) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{E/KT} - 1}$$

Distribuição de Fermi-Dirac:

$$n_{\text{FD}}(E) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{E/KT} + 1}$$

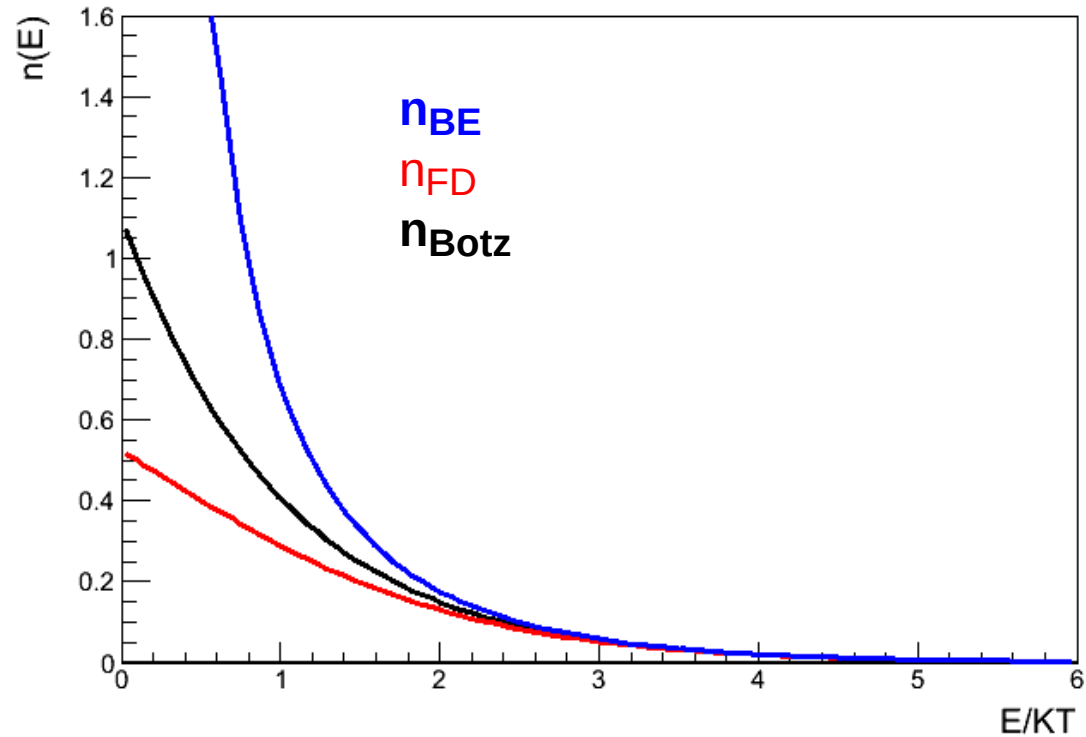
O parâmetro α , depende das propriedades do sistema em particular e pode ser uma função da temperatura.

- *Distribuição de Bose-Einstein: termo -1 , expressa o aumento da probabilidade de ocupação de um estado de energia por bósons, comparado com partículas distinguíveis.*

- *Distribuição de Fermi-Dirac: termo $+1$, é uma consequência do princípio de exclusão de Pauli. Não importa quais valores assumam α , E e T , $n(E)$, nunca poderá ser maior que 1.*

Para cada valor de KT , a função é uma exponencial que decai com $1/e$.

*Funções distribuição
para $\alpha = 0$*



• *Nas regiões nas quais os valores de E são pequenos comparados com KT ($E \ll KT$), $n_{BE} \gg n_{Boltz}$; consequência do termo -1 e $n_{FD} \ll n_{Boltz}$; consequência do termo $+1$.*

Nas regiões nas quais os valores de E são grandes comparados com KT ($E \gg KT$), o termo exponencial torna-se muito maior que 1, portanto, $n_{BE} \approx n_{Boltz} \approx n_{FD}$.

•Energia de Fermi

Definimos energia de Fermi, como a energia na qual o número provável de férmions é igual 1/2($n_{FD} = 1/2$)

$$E_F = - \alpha KT$$

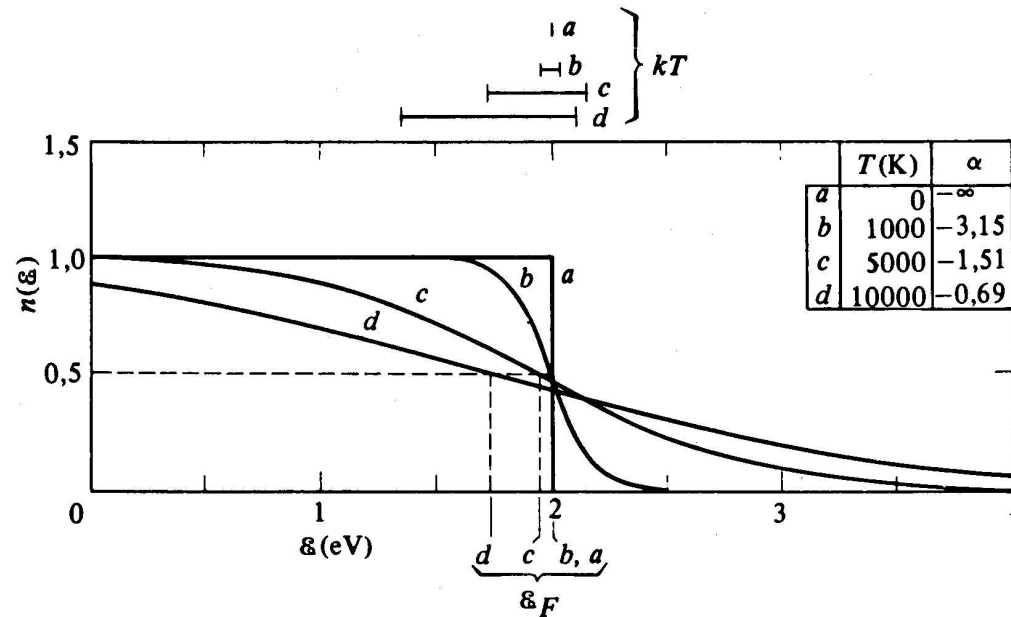
Em termos desta energia, a distribuição de Fermi-Dirac pode ser escrita como:

$$n_{FD} = \frac{1}{e^{(E - E_F)/KT} + 1}$$

Vamos analisar a distribuição de Fermi-Dirac para diferentes intervalos de temperatura.

Distribuição de Fermi versus temperatura

$$n_{FD} = \frac{1}{e^{(E-E_F)/KT} + 1}$$



Distribuição de Fermi para quatro valores de T e de α (Fig 11-3 Eisberg & Resnick)

Para pequenos valores de temperatura, T:

- Em energias $E \ll E_F$, a exponencial tende a zero e a distribuição $n_{FD} = 1$.
- Em energias $E \gg E_F$, a exponencial torna-se dominante e a distribuição

$$n_{FD} \approx n_{Boltz}$$

$$E = E_F, n_{FD} = 1/2.$$

Para $T=0$ (zero absoluto),

• $E < E_F$: $n_{FD}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/KT} + 1} = \frac{1}{0+1}$

$$n_{FD}(E) = 1$$

• $E > E_F$: $n_{FD}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/KT} + 1} = \frac{1}{\infty+1}$

$$n_{FD}(E) = 0$$

Resumindo, em $T=0$:

- *todos os estados de energia até a energia E_F , estão ocupados, enquanto que acima de E_F , todos os estados estão vazios;*
 - *para um sistema com N férmions, os estados de energia são preenchidos cada um com 1 férmion, partindo do limite inferior de energia, até o limite superior de energia, $E = E_F$.*
- Assim, a energia total do sistema é minimizada.*

Para valores baixos de temperatura, porém diferentes de zero, curva b,

- *Sendo a exponencial positiva, isto é, $E_F \gg KT$ ($E_F \approx E_F$ em $T=0$):*
 - *férmions em estados ligeiramente abaixo de E_F , se movem para estados ligeiramente acima de E_F . Situação representada pela curva b;*
 - *as mudanças populacionais ficam restritas a estados cujas energias se situam num intervalo de largura KT (energia térmica por partícula do sistema);*
 - *a distribuição da população é praticamente simétrica em torno da energia de Fermi. Assim, E_F se mantém praticamente inalterada.*
- *A medida que a temperatura aumenta esta simetria desaparece e a energia de Fermi se desloca para valores inferiores, curvas c e d.*

• *Características gerais das funções de distribuição*

- *Altas energias, $E \gg KT$:*

$$n_{FD} \simeq n_{BE} \simeq n_{Boltz} \ll 1$$

- *Baixas energias, $E \ll KT$, ($n \geq 1$):*

$$n_{FD} < n_{Boltz} < n_{BE}, \\ \text{se } n_{Boltz} > 1$$

Quando $n_{Boltz} \ll 1$, os efeitos da indistinguibilidade são desprezíveis pois a probabilidade de que duas partículas ocupem o mesmo estado quântico é pequena.

- Aplicações das distribuições estatísticas
- *Aplicações da Distribuição de Boltzmann*
- *O Laser (Light Amplification by Stimulated Emissions of Radiation)*

Sistema em equilíbrio térmico, à temperatura T:

$$n \ll 1 \Rightarrow n_{\text{Boltz}} \approx n_B \approx n_F$$

O número relativo de partículas por estado quântico, nas energias E_1 e E_2 , em um sistema em equilíbrio térmico, dado pelo fator de Boltzmann, é:

$$\frac{n_{\text{Boltz}}(E_2)}{n_{\text{Boltz}}(E_1)} = e^{-(E_2 - E_1)/KT}$$

Mecanismos de transição entre estados de energia em um átomo

Emissão espontânea: transição entre os estados $E_2 \rightarrow E_1$; com a emissão de um fóton de frequência, $\nu = (E_2 - E_1)/h$.

Absorção estimulada: um fóton incidente de frequência ν , de um campo eletromagnético aplicado, é absorvido pelo átomo, estimulando-o a fazer uma transição do estado de energia E_1 para E_2 .

Emissão estimulada: um fóton incidente de frequência ν , estimula o átomo a fazer uma transição de E_2 para E_1 . Ao retornar para o estado E_1 , um segundo fóton de igual direção, frequência, fase e polarização é emitido.

Em 1917, Einstein apontou a possibilidade da ocorrência da emissão estimulada.

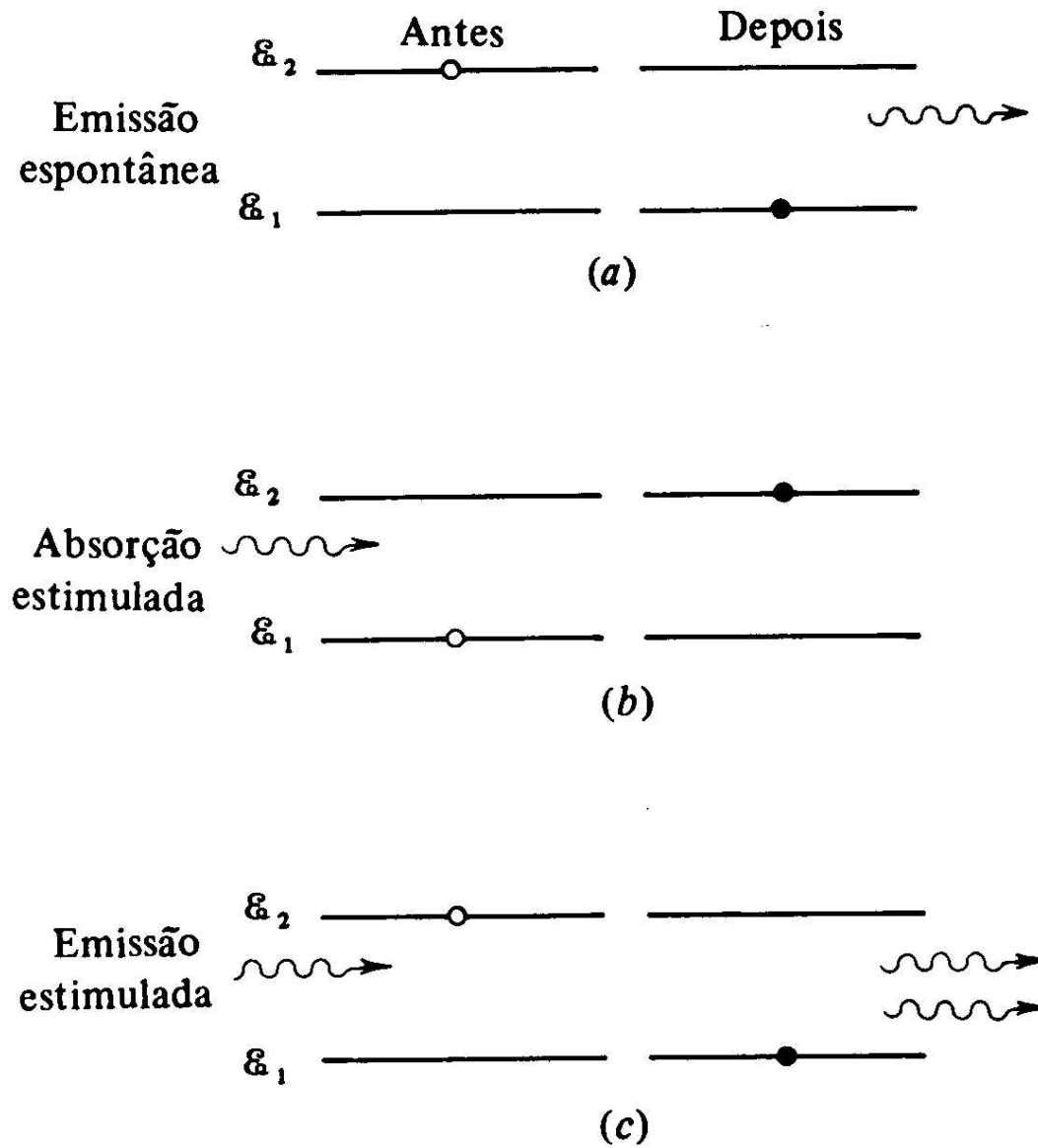


Fig. 11-6 Eisberg. Esquema de transição entre estados de energia

Um feixe laser é obtido como resultado de um mecanismo físico compreendido e controlado (emissão estimulada) de forma a produzir um dispositivo de amplo uso no mundo moderno.

Uma propriedade física de fundamental importância na produção de um feixe laser é a vida média dos átomos:

- ♦ *Vida média de um átomo no estado excitado $\tau \approx 10^{-8}s$*
- ♦ *Vida média de estados metaestáveis $\tau \approx 10^{-3}s$*

Para entender melhor os mecanismos físicos que levam a transição entre estados de energia, vamos examinar como os três processos mencionados, resultam da interação de um campo eletromagnético com o átomo.

Emissão espontânea – processo quântico.

Segundo a eletrodinâmica quântica, a emissão espontânea ocorre porque existe sempre um campo eletromagnético na vizinhança de um átomo, mesmo quando não existe campo eletromagnético aplicado.

♦ *Na emissão espontânea o campo eletromagnético que envolve o átomo se encontra em seu estado de energia de ponto zero (energia mais baixa que uma partícula ligada pode ter). Haverá sempre uma oscilação eletromagnética que induz a oscilações de carga que levam o átomo a irradiar.*

♦ *Na emissão estimulada aplica-se um campo eletromagnético externo, conseqüentemente o campo no qual o átomo está mergulhado se encontra em um estado energético mais alto, o que aumenta a probabilidade de irradiar.*

Relação entre os três processos

- $\rho(\nu)$, a densidade de energia espectral da radiação eletromagnética aplicada ao átomo;
- n_1 e n_2 , número médio de átomos nos estados de energia E_1 e E_2 , sendo $E_2 > E_1$;
- $R_{1 \rightarrow 2}$, taxa de transição por átomo, de que um átomo no estado 1, faça uma transição para o estado 2 (**absorção estimulada**);
- $R_{1 \rightarrow 2}$, proporcional à $\rho(\nu)$, com $\nu = (E_1 - E_2)/h$;
- emissão espontânea não contém $\rho(\nu)$, não há campo eletromagnético aplicado.

As taxas de transição dependem também de características detalhadas dos estados 1 e 2, via elemento de matriz do momento de dipolo elétrico entre os estados inicial e final.

$$|p_{fi} = \int \psi_f^* e \vec{r} \psi_i d\tau|$$

Assim, podemos representar a probabilidade por unidade de tempo que ocorra uma transição do estado 1 para o estado 2 como:

$$R_{1 \rightarrow 2} = B_{12} \rho(\nu)$$

onde B_{12} , guarda as características dos estados 1 e 2.

Vejam os o caso de emissão de radiação.

A probabilidade total de que ocorra uma transição do estado 2 para o estado 1, pode ser representada por:

$$R_{2 \rightarrow 1} = A_{21} + B_{21} \rho(\nu)$$

sendo

A_{21} - probabilidade de emissão espontânea;

$B_{21} \rho(\nu)$ – probabilidade de emissão estimulada.

A_{21} e B_{21} guardam as características dos estados 1 e 2

Supondo que o sistema esteja em equilíbrio térmico à temperatura T , com o campo de radiação $\rho(\nu)$. A taxa total de absorção será igual à taxa total de emissão:

$$n_1 R_{1 \rightarrow 2} = n_2 R_{2 \rightarrow 1}$$

$$n_1 B_{12} \rho(\nu) = n_2 [A_{21} + B_{21} \rho(\nu)]$$

$$\frac{n_1}{n_2} B_{12} \rho(\nu) = A_{21} + B_{21} \rho(\nu)$$

$$\left(\frac{n_1}{n_2} B_{12} - B_{21} \right) \rho(\nu) = A_{21}$$

$$\left(\frac{n_1}{n_2} \frac{B_{12}}{B_{21}} - 1 \right) \rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{21}}$$

$$\rho(\nu) = \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{\frac{n_1}{n_2} \frac{B_{12}}{B_{21}} - 1}$$

Considerando o fator de Boltzmann: $\frac{n_1}{n_2} = e^{(E_2 - E_1)/KT} = e^{h\nu/KT}$

temos:

$$\rho(\nu) = \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{\frac{B_{12}}{B_{21}} e^{h\nu/KT} - 1}$$

$\rho(\nu)$, a densidade espectral da radiação, deve ser consistente com a radiação de corpo negro de Planck:

$$\rho(\nu) = \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{\frac{B_{12}}{B_{21}} e^{h\nu/KT} - 1} \quad \rho_T(\nu) = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \left(\frac{1}{e^{h\nu/KT} - 1} \right)$$

Então:

$$\frac{B_{12}}{B_{21}} = 1 \quad \text{e} \quad \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi\nu^3}{c^3}$$

A e B são chamados coeficientes de Einstein.

A partir da mecânica quântica é possível obter o coeficiente de emissão espontânea A_{21} e então os coeficientes de emissão estimulada, B_{21} e absorção estimulada, B_{12} .

Podemos agora analisar a relação entre os três processos.

➤ *Os coeficientes de absorção estimulada e emissão estimulada, são iguais;*

➤ *A razão entre os coeficientes de emissão espontânea e emissão estimulada, é proporcional à ν^3 .*

Logo a probabilidade de emissão espontânea em relação à emissão estimulada, aumenta com a diferença de energia entre os dois estados.

A **razão** entre a probabilidade de **emissão espontânea** e a probabilidade de **emissão estimulada** é dada por:

$$\frac{A_{21}}{B_{21} \rho(\nu)} = e^{h\nu/KT} - 1$$

Assim, para átomos em equilíbrio térmico com a radiação:

- *Se $h\nu \gg KT$, (exponencial predominante) a emissão espontânea é muito mais provável do que a emissão estimulada;*
- *Se $h\nu \approx KT$, (exponencial pouco maior que 1) a emissão estimulada é significativa;*
- *Se $h\nu \ll KT$ (exponencial da ordem de 1), temperatura ambiente, transições na região do microondas, ν pequena; a emissão estimulada é predominante.*

• Lasers

Razão entre taxa de emissão e taxa de absorção:

$$\frac{n_2 R_{2 \rightarrow 1}}{n_1 R_{1 \rightarrow 2}} = \frac{n_2 A_{21} + n_2 B_{21} \rho(\nu)}{n_1 B_{12} \rho(\nu)} = \left[1 + \frac{A_{21}}{B_{21} \rho(\nu)} \right] \frac{n_2}{n_1}$$

Para $E_2 - E_1 \ll KT$ ou $h\nu \ll KT$, o segundo termo da expressão pode ser desprezado portanto:

$$\frac{n_2 R_{2 \rightarrow 1}}{n_1 R_{1 \rightarrow 2}} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

Observe que partimos da razão entre as taxas de emissão e absorção, sem a exigência de que o sistema esteja em equilíbrio térmico, portanto este resultado é geral.

Na condição de equilíbrio térmico, espera-se $n_2 < n_1$; fora do equilíbrio qualquer valor para a razão n_2/n_1 é possível.

Se $n_2 > n_1$, a emissão será maior que a absorção, portanto a radiação aplicada, de frequência $\nu = (E_2 - E_1)/h$, terá sua intensidade amplificada.

A medida que o sistema caminha para o equilíbrio, a população n_2 , diminui. É preciso portanto manter a condição de inversão $n_2 > n_1$.

O princípio de funcionamento dos lasers é baseado na técnica de controle das populações dos estados de modo que esta inversão possa ser mantida.

Fontes de luz comum, emitem radiação incoerentes; nas fontes de lasers os átomos irradiam em fase com a radiação incidente.

Estados envolvidos na transição:

- *superior - metaestável com tempo de vida relativamente longo de modo que seja altamente populado*
- *inferior - fundamental com tempo de vida infinitamente longo.*

Pelo princípio da incerteza, $\Delta E \Delta t \approx h$.

No estado metaestável, Δt é longo (estado superior), logo ΔE é pequeno.

Portanto a frequência da radiação é altamente monocromática.

- E_3 , com tempo de vida $\approx 10^{-8}$ s. Estado de energia mais alto.
- E_2 , estado metaestável com tempo de vida de $\approx 10^{-3}$ s.
- $E_3 - E_1 = 5500\text{Å}$

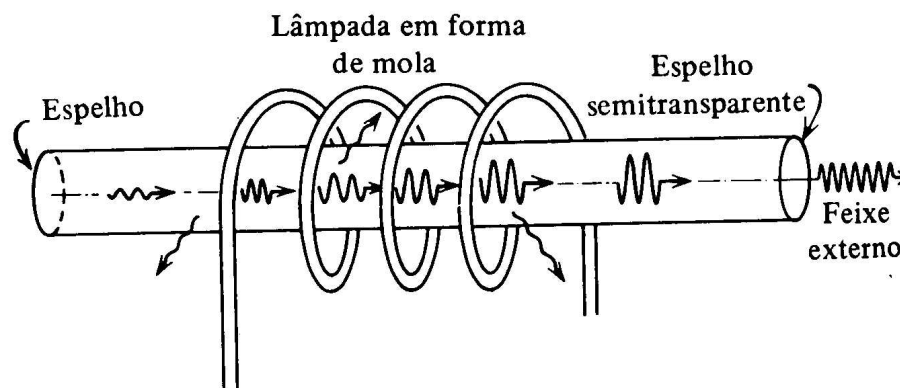
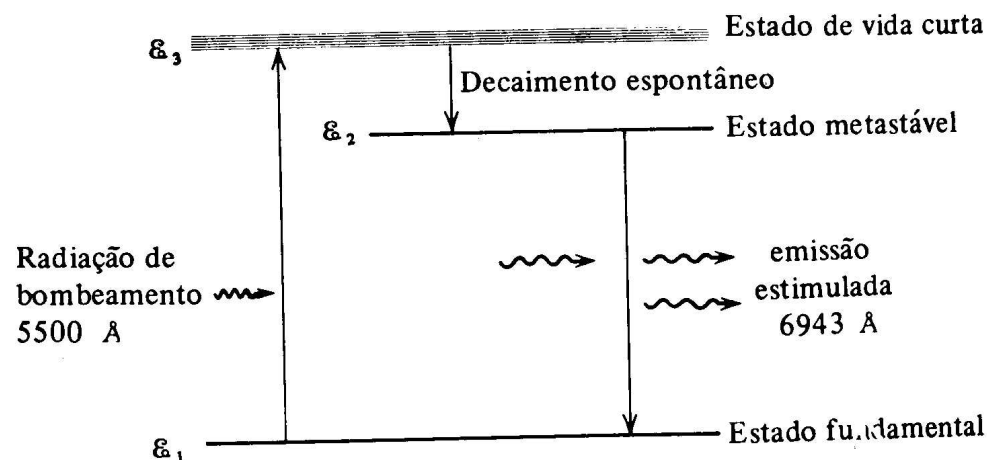


Figura 11-7, Eisberg. Esquema de funcionamento de um laser

● **Laser de estado sólido - cristal de rubi (Al_2O_3), tendo alguns átomos de Al substituídos por átomos de Cr.**

➤ Átomos de Cr em equilíbrio térmico: $n_3 < n_2 < n_1$.

➤ Efeito da radiação de bombeamento ($\lambda = 5500\text{Å}$): aumenta n_3 e diminui n_1 .

➤ Por emissão espontânea, átomos do estado de energia 3 passam para o estado de energia 2: **inversão de população, $n_2 > n_1$.**

➤ O fóton de $\lambda = 6943\text{Å}$, emitido nas transições do estado 2 para o estado 1, estimula a emissão de novos fótons de mesmo comprimento de onda.

**Produção de um feixe coerente,
monocromático e intenso.**

- ***Calor específico de um sólido cristalino***

Resultados de Dulong e Petit para o calor específico de todos os sólidos à temperatura ambiente, Lei de Dulong e Petit:

$$C_v = 6 \text{ cal/mol} \cdot K \quad \text{Calor específico constante?}$$

Interpretação clássica do resultado: cada átomo do sólido executa oscilações harmônicas simples tridimensional, em torno de sua posição na rede cristalina, de forma que cada mol tem $3N_0$ graus de liberdade.

Considerando cada mol com energia KT : $E = 3 N_0 KT = 3RT$,

Sendo N_0 , o número de Avogrado e R a constante universal dos gases.

O calor específico a volume constante será dado por:

Lei de Dulong e Petit $C_V = \frac{dE}{dT} = 3R = 6\text{cal/mol.k}$

Falha na interpretação: dados experimentais mostraram, que o calor específico varia com a temperatura.

$C_V \rightarrow 0$ quando a temperatura diminui, sendo proporcional a T^3 na vizinhança do zero absoluto.

Solução proposta por Einstein: incluir a quantização da energia do oscilador harmônico, considerando o sistema constituído por $3 N_0$ osciladores harmônicos simples de mesma frequência.

Corrigir $KT \rightarrow$ combinação da quantização da energia de Plank e distribuição de Boltzmann:

$$KT \rightarrow h\nu / (e^{h\nu / KT} - 1),$$

Neste caso, a energia de cada oscilador é dada por:

$$E = \frac{3N_0 h \nu}{e^{h\nu/KT} - 1} = 3RT \frac{h\nu/KT}{e^{h\nu/KT} - 1}$$

- *O calor específico calculado a partir desta fórmula descreve bem resultados experimentais a temperaturas razoavelmente baixas.*
- *A curva $C_v \times T$ tem a mesma forma para todas as substâncias, porém a frequência ν é diferente para cada uma delas.*
- *A fórmula obtida por Einstein falha em descrever a dependência da temperatura (T^3), para valores muito baixos.*

Portanto há falhas nesta abordagem do problema !

Debye desenvolveu uma teoria apropriada para descrever as observações experimentais.

Vejamos as hipóteses usadas nesta teoria.

➤ *O sólido é tratado como um sistema constituído por $3N_0$ vibrações acopladas.*

O problema portanto não pode ser tratado diretamente e nem por meio da estatística de partículas sem interação, visto que as partículas interagem fortemente entre si.

Solução do problema: uso de uma superposição dos modos elásticos de vibrações longitudinais do sólido como um todo para tratar o problema.

Portanto para resolver o problema é preciso determinar o espectro de frequência dos modos elásticos das vibrações longitudinais.

- *Cada modo pode ser tratado como um oscilador independente, com autovalores quantizados conhecidos, sendo a energia total do sistema, obtida por uma soma.*
- *Considera-se que o sólido se comporta como um corpo tridimensional, contínuo e elástico.*
- *Os modos permitidos correspondem às vibrações longitudinais que apresentam nós nas extremidades, e são caracterizados por um conjunto (n_x, n_y, n_z) de números que correspondem ao número de nós distintos de cada modo de vibração.*

O resultado é similar ao obtido para uma radiação de corpo negro:

$$N(\nu) d\nu = \frac{4\pi V}{\nu^3} \nu^2 d\nu$$

Sendo ν a velocidade de propagação das ondas elásticas e V o volume do sólido.

➤ *O número de modos de vibração é limitado a $3N_0$ por mol, igual ao número de graus de liberdade translacionais de N_0 átomos, para levar em conta a natureza atômica de um sólido cristalino.*

Esta hipótese impõe uma frequência de corte, isto é, uma frequência máxima para os modos de oscilação dos átomos no sólido, a qual pode ser obtida resolvendo-se a integral:

$$\int_0^{\nu_{\max}} N(\nu) d\nu = 3N_0 ,$$

$$\frac{4\pi V}{3\nu^3} \nu_{\max}^3 = 3N_0$$

e daí,

$$\nu_{\max} = \nu \left(\frac{9N_0}{4\pi V} \right)^{1/3}$$

Tratando-se cada modo de vibração como um oscilador unidimensional de energia média, dada pela quantização de Plank e pela distribuição de Boltzmann:

$$\bar{E} = \frac{h \nu}{e^{h\nu/KT} - 1}$$

A energia elástica total do sólido será dada por:

$$E = \bar{E} N(\nu) d\nu = \int_0^{\nu_{max}} \left[\frac{h\nu}{e^{h\nu/KT} - 1} \frac{4\pi V}{\nu^3} \nu^2 \right] d\nu$$

Utilizando-se a variável adimensional

$$x_{max} = \frac{h\nu_{max}}{KT}$$

Pode-se escrever:

$$E = 9R \frac{T^4}{\Theta^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

Sendo Θ a temperatura característica de Debye e $x_{max} = \Theta/T$.

O calor específico de Debye, para um sólido é dado por:

$$C_V = 9R \left[4 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{\Theta}{T} \frac{1}{e^{\Theta/T} - 1} \right]$$

O parâmetro Θ , pode ser determinado independentemente do calor específico, a partir de outras propriedades do sólido.

Esta teoria apresenta bom acordo com os resultados experimentais. Veja figura 11.5, Eisberg & Resnick.

- *Aplicações da estatística de Bose-Einstein*
- *Gás de Fótons e a Lei de Radiação de Planck*

Consideremos um sistema constituído por fótons a temperatura T , em equilíbrio térmico com as paredes da cavidade, que o contém. Este sistema pode ser tratado como um *gás de fótons*, sendo governado pela distribuição de *Bose-Einstein*.

Vamos examinar a distribuição de energia por unidade de volume no intervalo de frequência entre ν e $\nu+d\nu$, deste sistema (densidade espectral de energia).

Podemos usar a distribuição de Bose-Einstein.

$$n_{BE}(E) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{E/KT} - 1}$$

Os fótons podem ser absorvidos ou emitidos pelas paredes da cavidade; desta forma, o número total de partículas do sistema não é conservado, isto é, não é constante. Neste caso $\alpha = 0$ e portanto:

$$n_{BE}(E) = \frac{1}{e^{E/KT} - 1}$$

Definindo para o problema em questão:

- $N(E)dE$, número de estados quânticos no intervalo de energia entre E e $E+dE$;
- $n(E)$, número provável de fótons por estado quântico;
- $n(E)N(E)dE$, número de fótons no intervalo de energia entre E e $E+dE$.

Vamos usar então o resultado obtido quando consideramos apenas o caráter ondulatório dos fótons em uma cavidade,

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

Usando a relação $E=h\nu$, para a energia do fóton associado, temos:

$$\nu^2 = \frac{E^2}{h^2}, \quad d\nu = \frac{dE}{h}$$

$$N(E) dE = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{E^2 dE}{h^3}$$

A energia por unidade de volume no intervalo entre E e $E+dE$, $\rho_T(E)dE$, é dada por:

*Número de fótons no intervalo
de energia entre E e $E+dE$,*
 $n(E)N(E)dE$

X

*energia associada
a cada fóton, E*

Volume da cavidade, V

Agora podemos obter a energia por unidade de volume no intervalo de energia entre E e $E+dE$.

Temos então:

$$\rho_T(E) dE = \frac{E n(E) N(E) dE}{V}$$

ou ainda:

$$\rho_T(E) dE = \frac{E}{V} \frac{1}{(e^{E/KT} - 1)} \frac{8\pi V}{c^3} \frac{E^2 dE}{h^3} = \frac{8\pi E^3 dE}{c^3 h^3 (e^{E/KT} - 1)}$$

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

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

Note que a radiação da cavidade foi considerada como um conjunto de partículas indistinguíveis, fótons, cabendo portanto a aplicação da distribuição de Bose-Einstein.

Este resultado é idêntico ao obtido por Planck para a radiação de corpo negro, quantizando os modos de vibração da cavidade e aplicando a estatística de Boltzmann.

- *Condensado de Bose – comparação entre comportamentos clássicos e quânticos de um gás*

No caso que vamos examinar, o número N de partículas do sistema permanece fixo e o parâmetro α pode ser determinado impondo a condição de normalização:

$$N_{tot} = \int_0^{\infty} n(E) N(E) dE$$

- $N(E)dE$, número de estados quânticos do sistema, no intervalo de energia entre E e $E+dE$;
- $n(E)$, número provável de bósons por estado quântico.

$N(E)dE$ pode ser obtido através da determinação e contagem dos níveis de energia permitidos neste sistema. Para tal, considera-se a solução da equação de Schroedinger para um poço de potencial quadrado tridimensional infinito.

A energia dos níveis para as partículas do gás de bósons dentro do poço de lado a é dada por:

$$E = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots$$

Identificando cada ponto do espaço por $r = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$, temos para a energia:

$$E = \frac{h^2}{8ma^2} r^2 = Cr^2$$

Sendo $C = h^2/8ma^2$

O número de estados permitidos entre camadas concêntricas de raio r e $r+dr$, é dado por:

$$N(r)dr = \frac{\pi r^2 dr}{2}.$$

que vamos expressar em termos da energia de cada estado.

$$dE = 2Crdr \rightarrow rdr = \frac{1}{2C} dE$$

$$r = \left(\frac{E}{C}\right)^{1/2}, \text{ logo,}$$

$$N(r)dr = \frac{\pi}{2} \frac{1}{2C} dE \left(\frac{E}{C}\right)^{1/2}$$

$$N(r) dr = \frac{\pi}{4} \left(\frac{h^2}{8 m a^2} \right)^{-3/2} E^{1/2} dE$$

$$= \frac{\pi}{4} \left(\frac{8^{3/2} m^{3/2} a^3}{h^3} \right) E^{1/2} dE$$

$$\frac{4\pi a^3}{h^3} (2 m^3)^{1/2} E^{1/2} dE = N(E) dE$$

$$N(E) dE = \frac{4\pi V}{h^3} (2 m^3)^{1/2} E^{1/2} dE$$

Que é o número de estados de energia entre E e $E+dE$

O número total de bósons do sistema será portanto:

$$N_{tot} = \int_0^{\infty} 4\pi V \frac{(2m^3)^{1/2}}{h^3} \frac{E^{1/2} dE}{e^{\alpha} e^{E/KT} - 1}$$

A integral é resolvida através de uma expansão em série de potências do parâmetro $e^{-\alpha}$, resultando em:

$$N_{tot} = \frac{(2\pi mKT)^{3/2} V}{h^3} A \left(1 + \frac{1}{2^{3/2} A} + \frac{1}{3^{3/2} A^2} + \dots \right)$$

com $e^{-\alpha} = A$.

- *Para grandes valores de m e/ou T , $e^{-\alpha}$, deve ser pequeno, visto que N_{tot} , o número total de partículas do sistema é fixo.*

Termos superiores a primeira ordem podem ser desprezados, resultando em:

$$N_{tot} = \frac{(2\pi mKT)^{3/2} V}{h^3} A = \frac{(2\pi mKT)^{3/2} V}{h^3} e^{-\alpha}$$

Esta condição corresponde à região clássica e assim, como esperado, reproduz o resultado clássico obtido através da distribuição de Boltzmann.

Observamos ainda que para este sistema, cujo número total de partículas é fixo, α deve ser muito grande (A é muito pequeno), enquanto que $\alpha = 0$ para sistemas onde N varia.

$$e^{-\alpha} = \frac{N_{tot} h^3}{(2\pi mKT)^{3/2} V}$$

Vamos agora examinar a energia total do sistema, sendo um gás ideal. Podemos expressá-la como:

$$E_{tot} = \int_0^{\infty} E n(E) N(E) dE$$

Mais uma vez o resultado da integral é expresso por uma série de potências:

$$E = \frac{(2\pi mKT)^{3/2}}{h^3} V \left(\frac{3}{2} KT \right) e^{-\alpha} \left(1 + \frac{1}{2^{5/2}} e^{-\alpha} + \frac{1}{3^{5/2}} e^{-\alpha} + \dots \right)$$

Considerando apenas termos até primeira ordem temos:

$$E = \left(\frac{3}{2} \right) N_{tot} KT \quad \text{ou} \quad \frac{E}{N_{tot}} = \frac{3}{2} KT$$

Que reproduz o resultado da equipartição clássica de energia.

Considerando os termos até a segunda ordem(A^2):

$$\bar{E} = \frac{E}{N_{tot}} = \frac{3}{2} KT \left[1 - \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N_{tot} h^3}{V (2\pi mKT)^{3/2}} \right]$$

O termo

$$\left[\frac{1}{2^{5/2}} \frac{N_{tot} h^3}{V (2\pi mKT)^{3/2}} \right]$$

é chamado de termo de degenerescência e corresponde ao desvio do gás de Bose do comportamento de um gás clássico.

Termo de degenerescência:

- *é negativo, logo a energia média por partículas para um gás de bósons é menor do que para um gás clássico. Portanto para níveis de energia mais baixos, $n_{BE} > n_{Boltz}$.*

Para uma mesma temperatura, a pressão em um gás de Bose-Einstein é menor do que a de um gás clássico;

- *é desprezível para a maioria dos gases, sendo aproximadamente 10^{-5} , daí a distribuição de Boltzmann se aplica quase universalmente a eles;*

- *é mais significativo para pequenas massas m , baixas temperaturas T e maiores densidades N_{tot}/V .*

O efeito de degenerescência pode ser observado no He^4 ao examinar o chamado condensado de Bose-Einstein.

- **Aplicações da estatística de Fermi-Dirac**

- **Gás de Elétrons Livres**

O comportamento de um gás ideal de férmions, pode ser estudado de modo similar ao procedimento utilizado para um gás de bósons.

A energia média por partícula neste caso é dada por:

$$\bar{E} = \frac{E}{N} = \frac{3}{2}KT \left[1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N_{tot} h^3}{V (2\pi mKT)^{3/2}} \right]$$

Neste caso, o termo de degenerescência é positivo.

Termo de degenerescência

- *é positivo, logo a energia média por partículas para um gás de férmions é maior que para um gás clássico. Portanto para níveis de energia mais baixos, $n_{FD} < n_{Boltz}$.*

Para uma mesma temperatura, a pressão em um gás de Fermi-Dirac é maior do que a de um gás clássico;

- *é mais significativo para pequenas massas m , baixas temperaturas T e maiores densidades N_{tot}/V .*

Os efeitos da degenerescência são mais fáceis de serem detectados em um gás de elétrons, já que a massa dos elétrons é muito menor que a massa de qualquer átomo.

Como exemplo de um sistema que pode ser tratado como um gás de férmions, temos os elétrons de condução em um metal.

Um resultado interessante é a obtenção da energia de Fermi, para $T=0$:

$$E_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}$$

que representa uma boa aproximação para a maioria dos metais, para temperaturas $KT \ll E_F$, deixando de ser válida somente para temperaturas da ordem de vários milhares de graus.

Bibliografia

1. R. Eisberg, R. Resnick, *Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, Editora Campus, 1979
2. A. Beiser, *Concepts of Modern Physics*, McGraw-Hill, Inc, 1995
3. V. S. Bagnato, *A condensação de Bose Einstein*, Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 19, no 1, 1997.