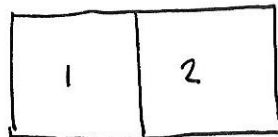


## Propriedades da função de partição canônica

- Se a energia de um sistema pode ser expressa pela soma das energias de subsistemas independentes,



$$E = E_1 + E_2 \Rightarrow P(E) = P_1(E_1) \times P_2(E_2) \text{ (independentes)}$$

a função de partição do sistema pode ser expressa pelo produto das funções de partição de cada subsistema.

$$\frac{1}{Z} e^{-\beta(E_1 + E_2)} = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta E_1} \times \frac{1}{Z_2} e^{-\beta E_2} \Rightarrow \boxed{Z = Z_1 \times Z_2}$$

- Se o grau de degenerescência de cada nível de energia ( $E_n$ ) de um sistema é dado por  $g_n$ , em vez de soma sobre os estados, a função de partição pode ser calculada por uma soma sobre os níveis de energia ponderada pelo respectivo grau de degenerescência.

$$\boxed{Z = \sum_n g_n e^{-\beta E_n}}$$

- Para a maioria dos sistemas macroscópicos o nº de estados associado a um dado nível de energia é tão grande que a degenerescência é substituída por uma densidade de estados  $g(E)$ , tal que a soma é substituída por uma integral.

$$Z = \int g(E) e^{-\beta E} dE$$

- Para sistemas nos quais seus constituintes são independentes e distinguíveis por suas localizações, ou qualquer outra propriedade (frequência, nº de onda, ...), a fatoração da função de partição pode ser levada ao nível de seus constituintes. (spins, dípolos, ...)

$$Z = \prod_{i=1}^N z_i \quad (N \rightarrow \text{nº de constituintes})$$


---


$$z_i = \sum_{\text{estados}} e^{-\beta \epsilon_m^i} \quad (\text{função de partição de cada tipo de constituinte})$$

P/ constituintes idênticos:  $Z = z^N$

• a aproximação clássica

$$Z = \int g(E) e^{-\beta E} dE = \int e^{-\beta E} dG \quad dG = g(E) dE \quad (\text{nº de estados no intervalo } dE)$$

Segundo a Mec. Clássica, o nº de estados de um sistema com  $N$  graus de liberdade é proporcional ao volume,

$$d\Omega = \prod_{i=1}^N dq_i dp_i \quad (q_i, p_i) \text{ são as coordenadas e momentos das partículas do sistema.}$$

De acordo com o Princípio de Heisenberg, o volume mínimo para cada partícula é da ordem da constante de Planck,

$$(\Delta q_i \Delta p_i)_{\min} \sim h$$

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

assim, o nº de estados é fixado por

$$dG = \prod_i \frac{dq_i dp_i}{h^N} = \frac{d\Omega}{h^N}$$

e a função de partição clássica é dada por

$$Z_{\text{class.}} = \frac{1}{h^N} \int e^{-\beta E} d\Omega$$

gases  
→  
não-degenerados

$$Z_{\text{class.}} = \frac{1}{N! h^N} \int e^{-\beta E} d\Omega$$

• Flutuações da energia

$$\begin{cases} \langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum E e^{-\beta E} \\ \langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum E^2 e^{-\beta E} \end{cases}$$

$$\Rightarrow Z \langle E \rangle = \sum E e^{-\beta E}$$

$$Z = \sum e^{-\beta E} \Rightarrow \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \underbrace{\sum E e^{-\beta E}}_{Z \langle E \rangle}$$

$\Downarrow$

$$Z \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} + \langle E \rangle \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \underbrace{- \sum E^2 e^{-\beta E}}_{-Z \langle E^2 \rangle}$$

$$-\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \underbrace{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}_{(\Delta E)^2} \Rightarrow \boxed{(\Delta E)^2 = - \frac{\partial U}{\partial \beta}}$$

Para um gás ideal:  $U \sim NkT \Rightarrow -\frac{\partial U}{\partial \beta} = - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial \beta} = kT^2 \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) \sim Nk^2 T^2$

$$\beta = \frac{1}{kT} \Rightarrow \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2}$$

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{1}{U} \sqrt{-\frac{\partial U}{\partial \beta}} = \sqrt{\frac{Nk^2 T^2}{N^2 k^2 T^2}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sim \frac{1}{10^{23}}$$

Aplicação da distribuição canônica

① conjunto de osciladores independentes e distintos

$$\left\{ \begin{array}{l} Z = \prod_i z_i \implies U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = - \sum_i \frac{\partial \ln z_i}{\partial \beta} \\ E_i^{(n)} = \hbar \omega_i (n + \frac{1}{2}) \implies z_i = \sum_n e^{-\beta E_i(n)} = \sum_n e^{-\beta \hbar \omega_i (n + \frac{1}{2})} \\ = e^{-\frac{\beta \hbar \omega_i}{2}} \underbrace{\sum_n e^{-\beta n \hbar \omega_i}}_{\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}}} \end{array} \right.$$

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots = \sum_n x^n$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln z_i = -\frac{\beta \hbar \omega_i}{2} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}) \\ \frac{\partial \ln z_i}{\partial \beta} = -\left( \frac{\hbar \omega_i}{2} + \frac{\hbar \omega_i e^{-\beta \hbar \omega_i}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} \right) \end{array} \right.$$

$$U = \sum_i \hbar \omega_i \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} \right)$$

Mostre que:  $U = \sum_i \frac{\hbar \omega_i}{2}$  with  $\frac{\beta \hbar \omega_i}{2}$

② conjunto de  $3N$  osciladores idênticos, independentes e localizados

$$U = \frac{3}{2} N \hbar \omega_E + 3N \hbar \omega_E \frac{1}{e^{\hbar \omega_E / kT} - 1}$$

$\omega_E \rightarrow$  freq. dos osciladores

$$a = \frac{\hbar \omega_E}{kT} = \frac{T_E}{T} \rightarrow \text{temperatura de Einstein } (\sim 100\text{K} - 300\text{K})$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = 3N \hbar \omega_E \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_{V,N}}_{\frac{-e^a}{(e^a - 1)^2}} \underbrace{\left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)}_{-a/T} = 3Nk \left( \frac{\hbar \omega_E}{kT} \right) \frac{a e^a}{(e^a - 1)^2} = 3Nk \left[ \frac{a e^{a/2}}{e^a - 1} \right]^2$$

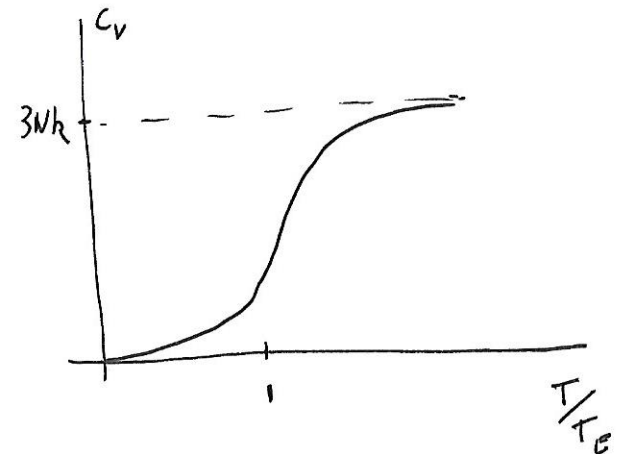
$$C_v = 3Nk \left( \frac{a/2}{\sinh a/2} \right)^2 \Rightarrow C_v = 3Nk \frac{(T_E/2T)^2}{\sinh^2 T_E/2T}$$

calor específico dos sólidos - Modelo de Einstein

$$\left\{ \begin{array}{l} T \rightarrow 0 \\ (a \rightarrow \infty) \end{array} \right. \Rightarrow C_v \rightarrow 3Nk \left( \frac{a}{e^{a/2}} \right)^2 \rightarrow a^2 e^{-a} = e^{-T_E/T} \rightarrow 0$$

(compatível c/ os experimentos e c/ a 3ª lei)

$$\left\{ \begin{array}{l} T \rightarrow \infty \\ (a \rightarrow 0) \end{array} \right. \Rightarrow C_v = 3Nk \text{ (lei de Dulong-Petit)}$$



③ gas ideal clásico

$$Z_{ideal} \sim Z^N \left\{ \begin{array}{l} Z \sim \iiint \iiint \iiint dx dy dz dp_x dp_y dp_z e^{-\beta \mathcal{E}} = \underbrace{\iiint dx dy dz}_V \int_{-\infty}^{\infty} dp_x e^{-\frac{\beta p_x^2}{2m}} \int_{-\infty}^{\infty} dp_y e^{-\frac{\beta p_y^2}{2m}} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\frac{\beta p_z^2}{2m}} \\ \mathcal{E} = \frac{p^2}{2m} \quad p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \end{array} \right.$$

$$Z = V \left[ \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha \xi^2} d\xi}_{\sqrt{\pi/\alpha}} \right]^3 = V \left( \frac{\pi}{\alpha} \right)^{3/2} = V \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{\beta}{2m} \quad \beta = \frac{1}{kT} \end{array} \right.$$

$$\ln Z = \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + 3\alpha = \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \alpha$$

$$U = - \frac{\partial \ln Z_{ideal}}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = \boxed{\frac{3}{2} N k T = U}$$

$$\boxed{c_v = \frac{3}{2} N k}$$

$$dU = T ds - P dV \Rightarrow d(\underbrace{U - Ts}_F) = -S dT - P dV$$

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad F = -kT \ln Z$$

$$P = kT \left( \frac{\partial \ln Z_{ideal}}{\partial V} \right)_T = N k T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = \frac{N k T}{V} \Rightarrow \boxed{PV = N k T} \quad \boxed{= \frac{2}{3} U}$$

④ gas ideal ultra-relativístico

$$Z_{ideal} = Z^N \quad \left\{ \begin{array}{l} Z = \int d^3\vec{x} \int d^3\vec{p} e^{-\beta \mathcal{E}} \\ \mathcal{E}(p) = |\vec{p}|c = pc \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} d^3\vec{p} = 4\pi p^2 dp \\ \beta = 1/kT \end{array}$$

$$Z = \int \underbrace{d^3\vec{x}}_V \int d^3\vec{p} e^{-\beta pc} = 4\pi V \int_0^\infty p^2 e^{-\beta pc} dp = \frac{4\pi V}{c^3} \underbrace{\int_0^\infty (pc)^2 e^{-\beta pc} d(pc)}_{\frac{2}{\beta^2}}$$

$$Z = \frac{8\pi V}{c^3} k^3 T^3 \Rightarrow \ln Z = \ln V + 3 \ln T + \text{cte}$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z_{ideal}}{\partial \beta} = -N \underbrace{\left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)}_{\frac{3}{T}} \underbrace{\left( \frac{\partial T}{\partial \beta} \right)}_{-kT^2} = \boxed{3NkT = U}$$

$$\boxed{c_v = 3Nk}$$

$$P = NkT \underbrace{\left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)}_{\frac{1}{V}} \Rightarrow \boxed{PV = NkT = \frac{U}{3}}$$

$$I(\beta) = \int_0^\infty e^{-\beta \mathcal{E}} d\mathcal{E} = \frac{1}{\beta}$$

$$\frac{dI}{d\beta} = -\int_0^\infty \mathcal{E} e^{-\beta \mathcal{E}} d\mathcal{E} = -\frac{1}{\beta^2}$$

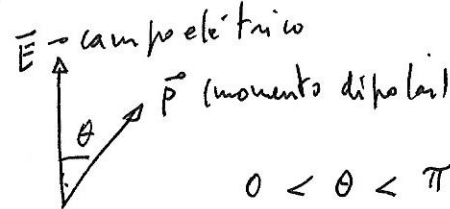
$$\frac{d^2 I}{d\beta^2} = \int_0^\infty \mathcal{E}^2 e^{-\beta \mathcal{E}} d\mathcal{E} = \frac{2}{\beta^3}$$



## Aplicações da distribuição canônica

(5) conjunto de  $N$  dipolos elétricos idênticos, independentes e localizados sob a ação de um campo elétrico ( $\vec{E}$ )

$$Z_c = z^N \quad \left\{ \begin{array}{l} z \sim \int d^3\vec{n} \int d^3\vec{p} e^{-\beta \mathcal{E}} \sim \int d^3\vec{n} e^{-\beta \mathcal{E}(\theta)} \quad d^3\vec{n} = r^2 dr \underbrace{\sin\theta d\theta}_{-d(\cos\theta)} d\varphi \\ \mathcal{E}(\theta) = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -pE \cos\theta \end{array} \right.$$



$$0 < \theta < \pi \implies +1 < \cos\theta < -1$$

$$z \sim \int_0^\pi e^{-\beta \mathcal{E}(\theta)} \sin\theta d\theta = \int_{-1}^1 e^{\beta p E \cos\theta} d(\cos\theta)$$

$a = \beta p E = \frac{pE}{kT}$

$$\sim \int_{-1}^1 e^{ax} dx = \frac{1}{a} (e^a - e^{-a}) \implies \ln z \sim \ln(e^a - e^{-a}) - \ln a$$

$$U = - \frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = -N \left( \frac{\partial \ln z}{\partial a} \right) \left( \frac{\partial a}{\partial \beta} \right) = -N p E \left[ \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right] = -N p E \left( \underbrace{\coth a - \frac{1}{a}}_{L(a)} \right)$$

$L(a) \rightarrow$  função de Langevin

- baixas temperaturas:  $L(a \gg 1) \rightarrow 1 \implies U = -N p E$

$(T \rightarrow 0 \implies a \rightarrow \infty)$

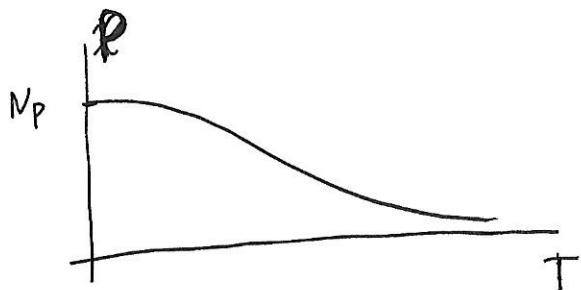
$P$  (momento dipolar total)

- altas temperaturas :  $L(a \ll 1) = \frac{a}{3} = \frac{PE}{3kT}$   
 ( $T \rightarrow \infty \Rightarrow a \rightarrow 0$ )

↓

$$U = - \frac{NP^2 E^2}{3kT} = - \underbrace{\left( \frac{NP^2 E}{3kT} \right)}_P E$$

$$P = \underbrace{\left( \frac{NP^2}{3kT} \right)}_{\chi - \text{susceptibilidad}} E \Rightarrow \chi = \frac{C}{T} \text{ (lei de Curie)}$$



à temperatura ambiente ( $E = 10^3 \text{ V/cm}$ )

$$a = \frac{PE}{kT} = \frac{edE}{kT} = \frac{dE}{\underbrace{(kT/e)}_{1.38 \times 10^{-23} \cdot 10^3 \text{ V/cm}}}$$

$\sim 10^{-3} \ll 1 \Rightarrow \text{lei de Curie}$

$$e^a = 1 + a + \frac{a^2}{2} + \frac{a^3}{6} + \frac{a^4}{24} + \dots$$

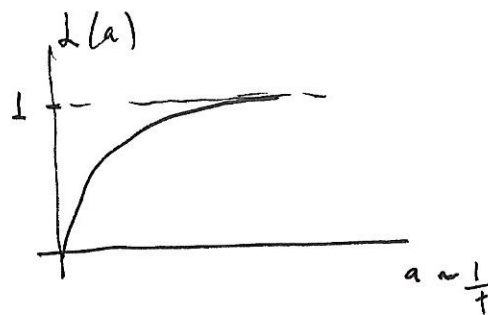
$$e^{-a} = 1 - a + \frac{a^2}{2} - \frac{a^3}{6} + \frac{a^4}{24} + \dots$$

$$e^a + e^{-a} = 2 \left( 1 + \frac{a^2}{2} + \frac{a^4}{24} + \dots \right)$$

$$e^a - e^{-a} = 2 \left( a + \frac{a^3}{6} + \dots \right) = 2a \left( 1 + \frac{a^2}{6} + \dots \right)$$

$$\coth a = \frac{1}{a} \frac{(1 + a^2/2 + \dots)}{(1 + a^2/6 + \dots)} = \frac{1}{a} \left( 1 + \frac{a^2}{2} \right) \left( 1 - \frac{a^2}{6} + \dots \right)$$

$$= \frac{1}{a} \left( 1 + \underbrace{\frac{a^2}{2} - \frac{a^2}{6}}_{\frac{a^2}{3}} \right) = \frac{1}{a} + \frac{a}{3}$$



6) conjunto de  $N$  spins  $1/2$  independentes e localizados sob a ação de um campo magnético ( $\vec{B}$ )

$$Z_N = z^N \quad \left\{ \begin{array}{l} z = \sum_n e^{-\beta E_n} \\ E_n \begin{cases} \mu_B B \\ -\mu_B B \end{cases} \end{array} \right.$$

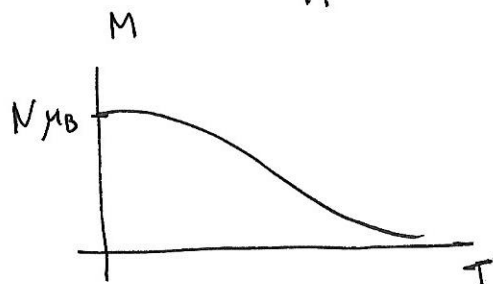
$$z = e^{\beta \mu_B B} + e^{-\beta \mu_B B} = 2 \cosh a \quad \boxed{a = \beta \mu_B B = \frac{\mu_B B}{kT}}$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = -N \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta} = -N \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial a}\right) \left(\frac{\partial a}{\partial \beta}\right)}{z} = -N \mu_B B \tanh a$$

$$U = -\underbrace{(N \mu_B \tanh a)}_M B \quad \boxed{a = \frac{T_c}{T}, T_c = \frac{\mu_B B}{k}}$$

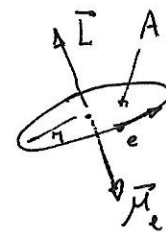
M - momento dipolar total

$$M = N \mu_B \tanh \frac{\mu_B B}{kT} = N \mu_B \tanh \frac{T_c}{T}$$



$$\begin{aligned} & N \mu_B \quad (T=0 \Leftrightarrow a \rightarrow \infty) \\ & \left(\frac{N \mu_B^2}{hT}\right) B \quad (T \gg T_c \Leftrightarrow a \ll 1) \\ & \chi = \frac{C}{T} \quad (\text{lei de Curie}) \end{aligned}$$

momento dipolar orbital



$$\begin{aligned} \mu_L &= i A \omega = \frac{e}{T} \pi r^2 \omega \\ &= \frac{e}{2} \left(\frac{2\pi}{T}\right) r^2 = \frac{e}{2m} \underbrace{m \omega r}_{L} \end{aligned}$$

$$\boxed{\vec{\mu}_L = -\gamma_L \vec{L}}$$

$\gamma_L = \frac{e}{2m}$  - razão giro magnética ( $\sim 10^{11} \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

$$E = -\vec{\mu}_L \cdot \vec{B} = \gamma_L \vec{L} \cdot \vec{B}$$

$$E = \gamma_L L_z B = \mu_{Lz} B$$

$$\mu_{Lz} = m_L (\gamma_L \hbar)$$

$\mu_B$  (magneton de Bohr)  
 $\sim 10^{-23} \text{ J/T}$

$$l=1 \Rightarrow E \begin{cases} \mu_B B \\ 0 \\ -\mu_B B \end{cases} \quad (10^{-20} \text{ erg/G})$$

momento dipolar de spin ( $1/2$ )

$$\vec{\mu}_s = -2\gamma_e \vec{S} \Rightarrow \mu_{sz} = 2m_s \mu_B$$

$$E = 2m_s \mu_B B \begin{cases} \mu_B B \quad (m_s = 1/2) \\ -\mu_B B \quad (m_s = -1/2) \end{cases}$$