

4 Descrição Estatística de um Sistema Físico

Vamos estabelecer um protocolo para descrevermos um sistema físico em equilíbrio a partir de uma análise mecanico-estatístico. Basicamente, o que precisamos fazer é determinar as seguintes etapas:

1. Identificar as grandezas físicas macroscópicas (grandezas termodinâmicas) que caracterizam o sistema físico.
2. Especificar os estados microscópicos do sistema físico. O conjunto completo desses estados é chamado de *ensemble estatístico*. (*ensemble* significa “conjunto” em francês).
3. Estabelecer um postulado estatístico básico que permita utilizar a teoria das probabilidades. Por exemplo, para um sistema físico que tem a energia total fixa, utilizaremos a hipótese que maximiza a incerteza, e assumimos que *todos os estados microscópicos são igualmente prováveis*. Esse é o que define o *ensemble microcanônico*.
4. Finalmente, estabelecer a *conexão com a termodinâmica*, isto é, relacionar os estados microscópicos com as variáveis macroscópicas ou termodinâmicas que caracterizam o sistema físico macroscópico.

Um sistema físico de partículas é caracterizado essencialmente pelas leis da mecânica (clássica ou quântica) que determinam sua dinâmica e pelas forças atuando nas partículas, internas ou externas. De posse desse conhecimento, podemos determinar os seus estados microscópicos. Vimos, nas discussões que fizemos até agora, que o conhecimento desses estados é essencial para compreendermos o comportamento do sistema e determinarmos sua evolução. Conhecer esses estados é, em geral, uma tarefa bastante difícil. No entanto, em muitas situações, podemos simplificar as interações e a dinâmica das partículas, restringindo-nos apenas às propriedades que interessam. Essa não é uma tarefa simples e requer intuição física e conhecimento sobre o sistema. Vamos analisar um caso - conjunto de spins - em maiores detalhes que nos permitirá entender o procedimento. O objetivo desse capítulo, e o restante dele será

dedicado a isso, é entendermos como caracterizar do ponto de vista da estatística os sistemas físicos. Para isso, vamos considerar alguns casos que serão utilizados como modelos de análise para o desenvolvimento da teoria nos próximos capítulos. O que buscamos é, uma vez conhecendo algumas características do sistema físico, encontrar as diferentes configurações microscópicas do sistema, ou seja, determinar o *ensemble estatístico* do sistema físico.

As notas desse capítulo estão baseadas nas referências 1-4, em particular na referência 4.

4.1 Sistema de spins

Vamos inicialmente retomar um dos exemplos utilizado no desenvolvimento da distribuição binomial, um sistema de spins não-interagentes. Antes de avançarmos nesse caso, vamos discutir um pouco a física desse sistema e sua conexão com sistemas reais. Tal como descrevemos anteriormente, não consideraremos a interação spin-spin (ou dipolo magnético - dipolo magnético) por considerá-la muito fraca. Para que isso ocorra, deve haver uma interação mais forte que determina a dinâmica das partículas. Um exemplo desse sistema é um sólido cristalino (não necessariamente cristalino). Nesse caso, os átomos encontram-se rígidos em suas posições de equilíbrio (na descrição da física de estado sólido, nos pontos da rede de Bravais e, se for o caso, nos pontos determinados na base do estado cristalino). Os átomos ficam nessas posições buscando a configuração de menor energia, onde a interação é essencialmente eletrostática (interações elétron-elétron, elétron-íon, íon-íon). Essa interação é ordens de grandeza mais forte que a interação dipolo magnético - dipolo magnético. Embora os íons possam vibrar em torno de suas posições de equilíbrio, vamos desconsiderar esse efeito. A energia dessas vibrações é bem inferior a energia da ligação química. No entanto, ainda assim superior a energia de interação spin-spin. Portanto, a posição dos átomos não é afetada pelo spin dos mesmos. Vamos considerar que os átomos, todos idênticos, possuem camada de preenchimento incompleta, ou seja, spin total diferente de zero. Por simplicidade, vamos assumir que o spin seja $1/2$. Vamos também desprezar, para efeitos do comportamento dos spins, a interação spin-spin. Dessa forma, a posição real dos átomos não é importante

e desacoplamos inteiramente os estados de spin dos estados eletrônicos. Embora drástica, essas aproximações nos permitem determinar propriedades magnéticas de alguns sólidos que depois podem ser refinadas por modelos teóricos mais sofisticados (ver capítulo 31 da ref. 5). Em particular, esse modelo permite compreender as propriedades térmicas de um sólido paramagnético ideal. Se incluíssemos interações entre os spins - nas suas diversas formas, o que torna o problema bem mais complicado, é possível descrever os fenômenos de ordenamento magnético como o ferromagnetismo, antiferromagnetismo, etc.

Com essas aproximações, cada partícula é caracterizada por seu spin e possui dois estados, $s_z = \pm 1/2$ e, na presença de um campo magnético (cuja direção é definida como \hat{z} , sua energia é,

$$H = -g_s \mu_B \vec{s} \cdot \vec{B} = \begin{cases} \mu_B B & \text{para o spin } \downarrow \\ -\mu_B B & \text{para o spin } \uparrow \end{cases} \quad (1)$$

onde utilizamos $g_s = 2$ (observação: esse valor é uma boa aproximação para o elétron mas não é válido para os átomos em geral).

O caso mais simples, de três spins, é analisado no livro do Salinas (ref 1). Vamos analisar aqui o caso de cinco spins.

Sistema com 5 spins isolados. Vamos considerar agora um sistema com $N = 5$ spins, isolados, na presença de um campo magnético estático e independente do tempo, $\vec{B} // \hat{z}$. Nesse caso, a energia do sistema é fixa e é igual a

$$E = -g_s \mu_B (s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + s_5) = -g_s \mu_B B \sum_{i=1}^5 s_i \quad (2)$$

Vamos seguir o nosso protocolo para compreendermos o sistema. Inicialmente identificamos as grandezas macroscópicas que conhecemos e que são fixas, determinando, portanto o *macroestado* do sistema físico ou seja, seu estado macroscópico. Como o sistema é isolado e não há nenhuma dependência temporal do hamiltoniano, a energia total, E e o número total

de partículas (spins) N caracterizam o estado macroscópico.

A próxima etapa é determinarmos os microestados que caracterizam o sistema físico. A energia total, no entanto, é fixa. Precisamos conhecê-la. Para efeitos do nosso exemplo, vamos assumir que a energia total do sistema é $E = -\mu_B B$. O número total de microestados é $2^5 = 32$. No entanto, não são todos que têm a energia $E = -\mu_B B$. A figura 1 mostra um exemplo de microestado energeticamente não-compatível e todos os microestados energeticamente possíveis. Temos portanto 10 microestados acessíveis dos 32 possíveis, uma vez fixando $E(= -\mu_B B)$, $N(= 5)$ fixos, que define o ensemble de microestados (ou ensemble microcanônico, como explicitaremos mais adiante) do sistema físico.

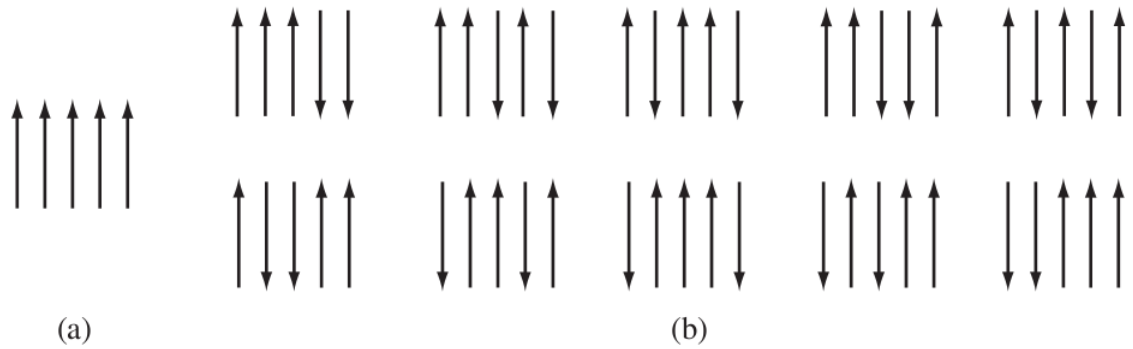


Figura 1: (a) Exemplo de estado de 5 spins não compatíveis com as condições $E = -\mu_B B$ e $N = 5$. (b) Os dez microestados possíveis com essas condições. (ref. 3).

Como podemos estabelecer a probabilidade relativa do sistema encontrar-se em um dos dez possíveis microestados? As condições físicas iniciais, sistema isolado e consistência dos dez microestados com os parâmetros macroscópicos (energia total e número de partículas fixo) sugerem que cada microestado tem *igual probabilidade de ocorrer*. Ou seja, a probabilidade que o sistema encontre-se no microestado s é,

$$P_s = \frac{1}{\Omega} \quad (3)$$

onde $\Omega = 10$, no nosso exemplo. Essa suposição, de igual probabilidade, reflete o maior grau de incerteza sobre o sistema, como discutimos no capítulo 2 (também conhecida como

menor viés).

As grandezas macroscópicas que definem o estado físico (E, N) , os microestados consistentes com esses valores e as respectivas probabilidades definem completamente o sistema físico. Podemos agora calcular valores médios e outras propriedades estatísticas. Por exemplo, o valor médio da orientação do spin da primeira partícula é,

$$\bar{s}_1 = \sum_{i=1}^{10} P_i s_{1,i} = \frac{1}{2} \frac{1}{10} [6(+1) + 4(-1)] = \frac{2}{20} = \frac{1}{10} \quad (4)$$

Poderíamos calcular \bar{s}_1 de outra maneira. A magnetização do sistema é $M = \mu_B/2$, com três spins para cima e dois para baixo. Como os spins são equivalentes, podemos dizer que a probabilidade do spin estar para cima é $3/5$. Temos então,

$$\bar{s}_1 = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{3}{5} + \left(-\frac{1}{2}\right) \frac{2}{5} = \frac{1}{10} \quad (5)$$

Exercício: Compare as suposições feitas em cada cálculo de \bar{s}_1 .

Sistema isolado com N spins não-interagentes Vamos estender o nosso exemplo para o caso geral de um sistema isolado com N spins não-interagentes. Como podemos distinguir cada spin em cada sítio diferente da rede, um microestado particular ou configuração do sistema é determinado simplesmente pela orientação dos spins em cada sítio, ou seja, dos N spins. As grandezas macroscópicas que determinam o macroestado são: E, B, N , onde incluímos o campo magnético uma vez que ele determina a energia do sistema. Se temos n spins paralelos ao campo B , teremos $N - n$ spins antiparalelos a B . A energia do sistema será,

$$E = -g_s \mu_B B \sum_{i=1}^N = n(-\mu_B B) + (N - n)(\mu_B B) = -(2n - N)\mu_B B \quad (6)$$

Podemos escrever n em função de E e B ,

$$n = \frac{N}{2} - \frac{E}{2\mu_B B} \quad (7)$$

Podemos agora calcular o número de microestados do sistema para E, B, N fixados:

$$\begin{aligned} \Omega(n, N) &= \frac{N!}{n!(N-n)!} \\ \implies \Omega(E, N; B) &= \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} - \frac{E}{2\mu_B B}\right)! \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\mu_B B}\right)!} \end{aligned} \quad (8)$$

Com isso, percorremos duas etapas do nosso protocolo. Voltaremos mais tarde a esse sistema quando discutiremos o *ensemble microcanônico*. Antes, vamos discutir outros exemplos e algumas aplicações simples.

4.2 Oscilador quântico, sólido de Einstein: aplicação simples de interação térmica

Vamos considerar um sistema simplificado e testar algumas ideias do que ocorre quando dois sistemas estão em contato ou quando os sistemas podem trocar energia. Sabemos da termodinâmica (isto é, da relação entre propriedades térmicas de sistemas macroscópicos) que dois corpos com temperaturas diferentes, quando em contato térmico, transferem energia do corpo mais quente para o corpo mais frio até que as temperaturas fiquem em equilíbrio, isto é, os dois corpos fiquem a mesma temperatura. Vamos examinar um caso microscópico simples que possa nos ilustrar o que acontece nesses casos.

Consideremos um sistema de N partículas distinguíveis e não-interagentes. A energia de cada partícula é restrita a valores inteiros, isto é, pode assumir os valores $\epsilon_n = 0, 1, 2, 3, \dots$ em unidades arbitrárias. Esse sistema é similar a aproximação feita por Einstein para descrever as propriedades térmicas de um sólido. Basicamente, considera-se o sólido como um conjunto

de osciladores, todos na mesma frequência, ω , e a energia de cada oscilador é determinada por $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$, onde n é o número quântico do oscilador e $\hbar = h/2\pi$ e h é a constante de Planck. Como veremos mais adiante, esse modelo simples permitiu Einstein determinar corretamente as propriedades térmicas (calor específico) de um sólido para temperaturas não muito inferiores a temperatura ambiente (mais especificamente, Einstein calculou o desvio para baixas temperaturas do calor específico em relação a lei de Dulong-Petit). No nosso exemplo, podemos medir as energias de cada partícula colocando o zero de energia em $\hbar\omega/2$ (ou seja, o zero de energia do sistema todo é $N\hbar\omega/2$, que é uma constante do sistema) e estaremos trabalhando em unidades de energia de $\hbar\omega$. A energia total de N osciladores é,

$$\begin{aligned} E(n_1, n_2, \dots, n_N) &= \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \dots + \left(n_N + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \\ \longrightarrow &= n_1 + n_2 + \dots + n_N \end{aligned} \tag{9}$$

onde, $n_i = 0, 1, 2, \dots$ para qualquer valor de i . Podemos escrever a eq. 9 na forma,

$$\begin{aligned} E(n_1, \dots, n_N) &= M\hbar\omega + \frac{N}{2}\hbar\omega \\ \longrightarrow &= M \end{aligned} \tag{10}$$

onde $M = n_1 + n_2 + \dots + n_N$. M representa o número total de *quanta* de energia do sistema. Nas expressões, utilizaremos o valor total da energia mas nas simulações será desprezada a energia de ponto zero (isso não deve trazer nenhuma dificuldade).

Como podemos encontrar o número de microestados desse sistema? Primeiro, vamos observar o que está “fixo” no sistema macroscópico. Como no exemplo anterior, estamos lidando com um sistema isolado e não-interagente. Logo, estamos considerando um sistema com a energia total E constante e o número de osciladores (partículas) N fixo. Nossa tarefa é encontrarmos uma forma de organizarmos M quanta de energia em N osciladores. Esse

problema é semelhante ao de distribuir M bolas idênticas em N caixas dispostas ao longo de uma determinada direção. Temos portanto, $M + N - 1$ elementos (isto é, bolas mais divisórias que definem as caixas) o que permite $(M + N - 1)!$ ordenamentos diferentes. No entanto, as bolas são idênticas (não há nenhuma razão para diferenciar um quanta de energia do outro) e as divisórias também, logo,

$$\Omega(E, N) = \frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!} = \frac{(E + N - 1)!}{E!(N - 1)!} \quad (11)$$

que pode ser reescrito explicitando todas as energias,

$$\Omega(E, N) = \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right)!}{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right)!(N - 1)!} \quad (12)$$

4.3 Partícula quântica em uma caixa

Antes de considerarmos o caso clássico, vamos examinar o caso quântico que, para os propósitos da *contagem de estados* é mais simples. O curso não exige conhecimentos de mecânica quântica. O que faremos aqui permitirá seguir algumas aplicações que faremos. Aqueles que já dominam a mecânica quântica podem pular essa etapa ou apenas se concentrarem na descrição quase-contínua dos estados.

Consideraremos uma caixa com paredes impenetráveis. Utilizaremos o princípio de de Broglie e trataremos as partículas como uma onda. A função de onda deve se anular nas paredes (em analogia com ondas mecânicas clássicas, se preferirem). Por simplicidade, consideramos uma caixa cúbica de dimensões L (macroscópicas!). Podemos então separar a solução para cada direção independentemente. Nesse caso, o comprimento de onda das partículas em uma das direções que definem o cubo deve ser,

$$\lambda_n = \frac{2L}{n} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (13)$$

onde o índice n refere-se ao estado quântico da partícula (ou harmônicos em ondas clás-

sicas). A relação de de Broglie nos dá o momento linear,

$$p_n = \frac{h}{\lambda_n} \quad (14)$$

e temos então a energia cinética,

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} \quad (15)$$

É comum escrevermos em termos do vetor de onda, k ,

$$k = \frac{2\pi}{L} n \quad (16)$$

e,

$$p = \hbar k \quad (17)$$

A separação entre os vetores de onda vizinhos é,

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L} \rightarrow \delta k \quad (18)$$

e podemos escrever,

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (19)$$

O número de microestados com energia igual ou inferior a E é,

$$n = \frac{L}{\hbar\pi} \sqrt{2mE} \quad (20)$$

Vamos denominar $\omega(E)$ o número de estados com energia igual ou menor que E . Então,

$$\omega(E) = \frac{L}{\hbar\pi} \sqrt{2mE} \quad (21)$$

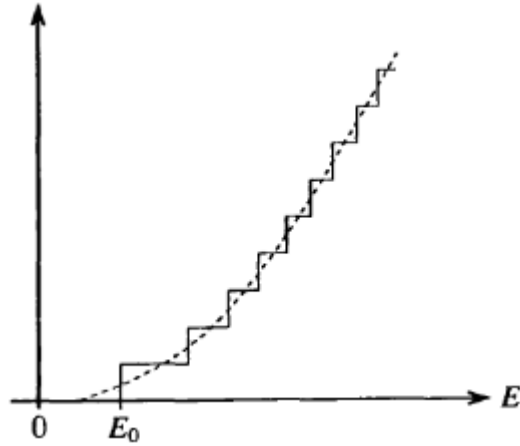


Figura 2: Número de estados quânticos de um sistema físico com energia $E_n < E$. Caso discreto e aproximação contínua. (ref. 2)

O sistema quântico permite a contagem dos estados de forma simples, devido a quantização. No entanto, para L grande (macroscópico), a separação em energia dos estados pode ser muito pequena e a incerteza da medida da energia é superior a separação entre dois estados consecutivos. Por exemplo, para um próton, em uma caixa cúbica de 1 m^3 , a separação de energia entre dois estados consecutivos é da ordem de 10^{-40} J . Nesses casos, é mais conveniente fazermos uma aproximação contínua para os estados (ver figura 2).

Definimos então uma densidade de estados, $g(E)$, na forma,

$$g(E) = \frac{\omega(E + \Delta E) - \omega(E)}{\Delta E} \rightarrow \frac{d\omega(E)}{dE} \quad (22)$$

e o número de estados existentes entre o intervalo de energia $E + \Delta E$ e E é,

$$g(E)\Delta E = \frac{d\omega(E)}{dE}\Delta E \quad (23)$$

Podemos escrever a densidade de estados na forma

$$g(E) = \frac{d\omega(E)}{dE} = \frac{d\omega(k)}{dk} \frac{dk}{dE} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{m}{2E} \right)^{1/2} \frac{d\omega(k)}{dk} \quad (24)$$

onde $d\omega(k)/dk$ é o número de estados entre $k + \Delta k$ e k . Esse valor é determinado pela

equação 18, ou seja,

$$\frac{d\omega(k)}{dk} = \frac{L}{2\pi} \quad (25)$$

e,

$$g(E) = \frac{L}{2\pi\hbar} \left(\frac{2m}{E} \right)^{1/2} \propto \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (26)$$

para uma partícula unidimensional.

Para a partícula no sistema tridimensional (cúbico), podemos escrever,

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (27)$$

onde os índices n_x, n_y, n_z caracterizam o estado quântico da partícula em três dimensões.

Em termos dos vetores de onda, temos,

$$E(k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (28)$$

onde,

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad (29)$$

O raio da esfera determinada pela condição 27 é,

$$n = R = \left[\frac{2mL^2}{\hbar^2\pi^2} E \right]^{1/2} \quad (30)$$

Observe que esse “raio” não tem unidades e é um número puro. O número de estados no volume com esse raio é,

$$\begin{aligned}\omega &= \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} R^3 = \\ &= \frac{\pi}{6} \left[\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} E \right]^{3/2}\end{aligned}\tag{31}$$

$$\tag{32}$$

de onde temos,

$$g(E) = \frac{\partial \omega}{\partial E} = 2\pi \left(\frac{V}{h^3} \right) (2m)^{3/2} E^{1/2}\tag{33}$$

4.4 Sistema clássico de partículas

Espaço de Fase. Até agora discutimos sistemas físicos cuja descrição (quântica) ou propriedades dominantes (spins, osciladores) eram tais que os estados energéticos eram discretizados. Essa situação permitia, *a priori*, uma contagem direta dos estados e a identificação dos microestados. Vamos examinar agora um sistema clássico, quando as partículas são caracterizadas por variáveis contínuas. Para determinarmos um *sistema clássico* precisamos conhecer as coordenadas espaciais e o momento em um tempo t , ou, de forma mais geral, as coordenadas generalizadas $q(t)$ e o momento $p(t)$, lembrando que essas grandezas são vetoriais, ou seja, o conjunto de variáveis (q_i, p_i) , $i = 1, 2, 3$ fixa o estado de movimento do sistema de uma partícula. Para um sistema de N partículas, generalizamos para (q_ν, p_ν) , $\nu = 1, \dots, 3N$, que caracteriza o estado de movimento do sistema físico de N partículas. O conjunto de valores (q_ν, p_ν) caracteriza o microestado do sistema. (Obs.: podemos enumerar as coordenadas como $1, \dots, 3N$ porque assumimos que não há restrições para as coordenadas espaciais generalizadas e seus momenta). O conjunto (q_ν, p_ν) agora significa um ponto em um espaço de *dimensão-6N* que chamamos de *espaço de fase*. Podemos agora sintetizar a informação que precisamos: *um ponto bem definido no espaço de fase corresponde exatamente a um*

estado microscópico do movimento de todo o sistema. Uma forma alternativa é relacionar cada partícula do espaço de fase de dimensão-6, o que chamamos de *espaço de fase de uma partícula*. A figura 3 exemplifica para uma única partícula em uma dimensão. No caso geral, o espaço de fase é formado por $6N$ eixos. Nesse caso, o estado de movimento do sistema é descrito por N pontos no espaço de fase de uma partícula.

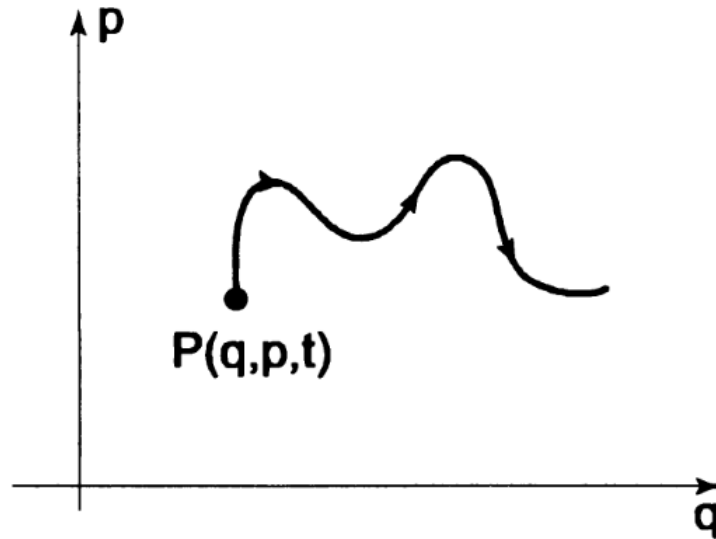


Figura 3: Trajetória de um ponto no espaço de fase clássico de uma partícula. (ref. 1)

A evolução temporal do sistema corresponde a uma curva $(q_\nu(t), p_\nu(t))$ no espaço de fase a qual denominamos de *trajetória do espaço de fase*. Ela é determinada pelas equações de Hamilton,

$$\begin{aligned} \dot{q}_\nu &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\nu} \\ \dot{p}_\nu &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\nu} \end{aligned} \quad (34)$$

O Hamiltoniano clássico $\mathcal{H}(q_\nu(t), p_\nu(t), t)$ representa a energia total do sistema, onde, em princípio, é possível uma dependência no tempo. Ele determina a evolução temporal do sistema por meio das eqs. 34. Para um sistema isolado, o Hamiltoniano não depende

explicitamente do tempo e temos,

$$E = \mathcal{H}(q_\nu(t), p_\nu(t)) = \text{constante} \quad (35)$$

Consideremos uma grandeza observável $A(q_\nu(t), p_\nu(t), t)$. A sua dependência temporal pode ser escrita na forma,

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{\nu=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_\nu} \dot{q}_\nu + \frac{\partial A}{\partial p_\nu} \dot{p}_\nu \right) \\ &= \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{\nu=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_\nu} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\nu} - \frac{\partial A}{\partial p_\nu} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\nu} \right) \\ &= \frac{\partial A}{\partial t} + \{A, \mathcal{H}\} \end{aligned} \quad (36)$$

onde $\{ , \}$ significa o parênteses de Poisson entre duas variáveis dinâmicas clássicas. (Obs.: para quem estudou Mecânica Clássica utilizando o livro do Marion (ref. 9), há uma referência aos parênteses de Poisson no exercício 7.30).

Para $A = \mathcal{H}$, e $\partial \mathcal{H} / \partial t = 0$, temos $\{\mathcal{H}, \mathcal{H}\} = 0$, ou seja, a energia se conserva, como esperado.

A equação 36 descreve uma *hipersuperfície de dimensão (6N-1) no espaço de fase*. Antes de avançarmos para o caso mais complexo de N partículas clássicas, vamos resolver para alguns casos simples de uma única partícula para melhor compreendermos os conceitos.

Partícula clássica em uma caixa isolada. Consideremos o caso simples de uma partícula com massa m e energia E em uma caixa de comprimento L (isto é, $0 \leq x \leq L$). (Poderíamos ter considerado o caso tridimensional, cúbico, por exemplo, mas vamos simplificar para um sistema unidimensional). A energia da partícula é $E = p^2/2m$ e o momento linear é $p = \pm\sqrt{2mE}$. Não há dependência da energia com a posição. A figura 4 representa todos os pontos do espaço de fase possíveis para a partícula.

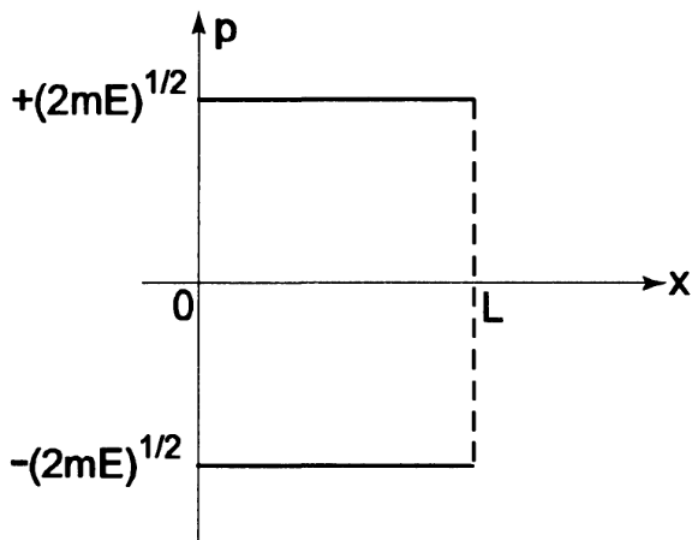


Figura 4: Estados possíveis do espaço de fase para uma partícula com energia E em uma caixa isolada unidimensional de comprimento L . ref. 1)

Como o espaço de fase é contínuo, não faz muito sentido precisarmos o número de microestados com energia E . Vamos introduzir, como fizemos na extensão contínua do caso quântico, a densidade de estados, $g(E)$, tal que o número de microestados entre $E + \delta E$ e E é determinado por $g(E)\delta E$. A grandeza δE é um tanto arbitrária mas deve ser macroscopicamente pequena e fixa. O resultado final, quando estudarmos o comportamento físico do sistema, não deve depender de δE . Temos então,

$$g(E)\delta E = \omega(E + \delta E) - \omega(E) \approx \frac{d\omega(E)}{dE}\delta E \quad (37)$$

onde $\omega(E)$ representa novamente o número de microestados existentes até a energia E .

O volume total do espaço de fase preenchido até a energia E está representado na figura 5 (esquerda). A figura 5 (direita) representa o volume do espaço de fase limitado ao intervalo de energia $E + \delta E$ e E , onde $\delta p = \sqrt{2m/E}\delta E$. Esse volume é simplesmente,

$$\delta\omega = 2L\delta p = \left(\frac{2m}{E}\right)^{1/2} L\delta E (= \Omega(E, L, \delta E)), \text{ na nomenclatura do Salinas-ref. 1) } \quad (38)$$

Para encontrarmos o número de microestados nesse volume é necessário introduzir o volume por microestado. Inicialmente, identificamos um microestado com um ponto do espaço de fase. Em sistemas contínuos isso implica, no entanto, em um número infinito de estados. Vamos Para contornar isso, vamos introduzir o conceito de um elemento de volume no espaço de fase. Chamamos de $\delta v = d^{3N}q d^{3N}p$ o elemento de volume ou *célula* do espaço de fase. Para o nosso exemplo, temos, $dv = dqdp$. Nesse caso, o número de estados entre $E + \delta E$ e E pode ser escrito na forma,

$$\Omega_v(E, L, \delta E) = \frac{\delta\omega}{\delta v} = \left(\frac{2m}{E}\right)^{1/2} L \frac{\delta E}{\delta v} \quad (39)$$

onde guardamos o sub-índice v para diferenciar da nomenclatura utilizada por Salinas (ref. 1).

Podemos também calcular o número de estados existentes até a energia E , $\omega(E)$. Esse número nada mais é que o volume total do espaço de fase, ω dividido pelo valor da célula de volume do espaço de fase, δv :

$$\omega(E) = \frac{2pL}{\delta v} = \frac{2L}{\delta v} \sqrt{2mE} \quad (40)$$

e, da equação 37, temos,

$$g(E)\delta E = \Omega_v(E, L, \delta E) = \frac{d\omega}{dE}\delta E = \left(\frac{2m}{E}\right)^{1/2} L \frac{\delta E}{\delta v} \quad (41)$$

Vamos comparar o resultado quântico com o resultado clássico:

$$\begin{aligned} \omega_{cl}(E) &= \frac{2L}{\delta v} \sqrt{2mE} \\ \omega_{mq}(E) &= \frac{2L}{h} \sqrt{2mE} \end{aligned} \quad (42)$$

No limite semiclássico, os dois valores devem concordar (L muito grande). Para que isso

ocorra, temos que ter,

$$\delta v = dqdp = h \quad (43)$$

Temos, portanto, um valor “natural” para o volume da célula δv no espaço de fase. Note que para efeito de cálculo clássico, isso não é necessário, δv devendo apenas ser pequeno do ponto de vista macroscópico. No entanto, se queremos que a contagem clássica seja consistente com a contagem quântica, não podemos precisar um microestado clássico com precisão maior do que a definida pela área h da célula do espaço de fase. Ou seja, qualquer subdivisão do espaço de fase clássico em elementos inferiores a h não faz sentido (quântico!), o que está de acordo com o princípio de incerteza de Heisenberg. Voltaremos a esse ponto mais tarde.

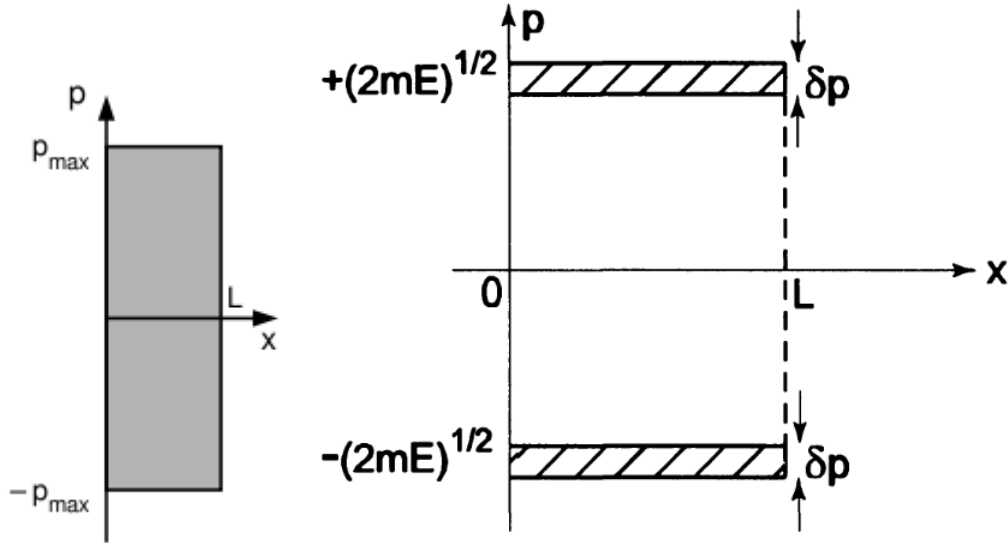


Figura 5: (Esquerda) Volume total do espaço de fase ocupado por uma partícula livre com energia até E ($p_{max} = \sqrt{2mE}$). Volume do espaço de fase ocupado por uma partícula livre com energia entre $E + \delta E$ e E . (refs. 3 e 1, respectivamente.)

Oscilador harmônico clássico Vamos examinar agora outro exemplo simples, o oscilador harmônico unidimensional clássico. A hamiltoniana clássica é,

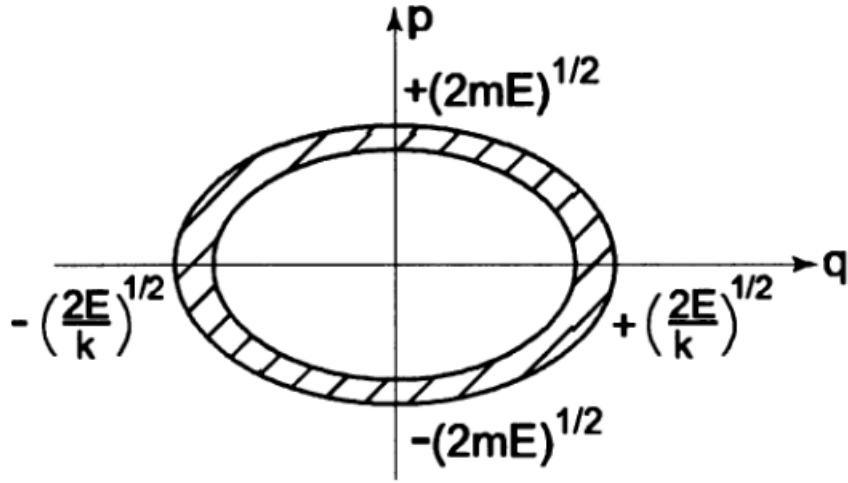


Figura 6: Região do espaço de fase possível para um oscilador harmônico clássico unidimensional com energia entre E e $E + \delta E$. (ref. 1)

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2 \quad (44)$$

Para uma energia fixa E , os pontos possíveis no espaço de fase são definidos pela elipse,

$$1 = \frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{2E/k} \quad (45)$$

O número de estados com energia igual ou inferior a E é igual a área da elipse dividido pela área da célula do espaço de fase,

$$\omega(E) = \frac{\pi(2mE)^{1/2}(2E/k)^{1/2}}{\delta v} = \frac{2\pi E(m/k)^{1/2}}{\delta v} \quad (46)$$

Novamente, o que faz sentido é olharmos para o número de estados em uma região de energia $E + \delta E$ e E , ou seja,

$$\Omega_v(E, \delta E) = g(E)\delta E = \frac{\partial \omega}{\partial E} \delta E = 2\pi \left(\frac{m}{k}\right)^{1/2} \frac{\delta E}{\delta v} = \Omega(E, \delta E) \frac{\delta E}{\delta v} \quad (47)$$

onde $\Omega(E, \delta E)$ é o volume do espaço de fase possível entre as energias $E + \delta E$ e E , $\Omega(E, \delta E)$ (ver figura 6), seguindo a descrição do Salinas.

Se retomarmos o resultado quântico, o número de estados disponíveis até a energia E é,

$$\omega_{mq}(E) = n = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \quad (48)$$

Como $\omega^2 = k/m$, e tomando o limite semiclássico, $E \gg \hbar\omega$, podemos desprezar o fator $1/2$. Então, comparando com a eq. 47, temos novamente $\delta v = h$ (ainda bem!). (Atenção para diferenciar ω_{mq} , volume ou número de estados, de ω , frequência do oscilador!).

Gás ideal clássico de N partículas monoatômicas não-interagentes Vamos considerar agora o caso de um sistema isolado, com N partículas, monoatômicas, de massa m , em um volume V e tendo energia E . Desprezamos as interações entre as partículas (diferente do caso das simulações no início do curso, quando as partículas interagem por meio do potencial de Lennard-Jones). A razão para especificarmos que é um gás monoatômico é para podermos desprezar energias vibracionais. Feitas essas considerações, a hamiltoniana do sistema é,

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (49)$$

Novamente, as coordenadas são contínuas (e a energia), de forma que é melhor calcularmos o número de estados para as partículas no intervalo de energia E e $E + \delta E$. Podemos começar calculando o volume do espaço de fase para as partículas que encontram-se com energia entre 0 e E , $\omega(E)$:

$$\omega_N(E) = \int_V d^{3N}q \int_{0 \leq p_{1x}^2 + \dots + p_{Nx}^2 \leq 2mE} d^{3N}p \quad (50)$$

Como a energia não depende da posição, temos,

$$\omega_N(E) = V^N \int_{0 \leq p_{1x}^2 + \dots + p_{Nx}^2 \leq 2mE} d^{3N}p \quad (51)$$

Esse é o cálculo do volume de uma hipersfera de dimensão $3N$. Vamos escrever, de forma geral

$$V_n(R) = \int_{0 \leq x_1^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2} d^n x \quad (52)$$

que pode ser escrito na forma,

$$V_n(R) = R^n \int_{0 \leq y_1^2 + \dots + y_n^2 \leq R^2} d^n y = R^n A_n \quad (53)$$

Mas, podemos calcular o volume da hipersfera de raio R e espessura δR ,

$$\delta V_n(R) = nR^{n-1} A_n \delta R = C_n R^{n-1} \delta R \quad (54)$$

onde escrevemos,

$$C_n = nA_n \quad (55)$$

e $C_n R$ é a área da hipersfera de raio R e $C_n R^{n-1} \delta R$ é o volume da hipersfera de raio R e espessura δR .

Para calcularmos C_n , vamos escrever primeiro,

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} d^n x e^{-a(x_1^2 + \dots + x_n^2)} = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{n/2} \quad (56)$$

onde utilizamos o resultado,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (57)$$

Mas, podemos escrever,

$$\begin{aligned}
I &= \int_0^\infty e^{-aR^2} C_n R^{n-1} dR \\
&= \frac{C_n}{2a^{n/2}} \int_0^\infty dx x^{n/2-1} e^{-x} \\
&= \frac{C_n}{2a^{n/2}} \Gamma(n/2)
\end{aligned} \tag{58}$$

onde fizemos $aR^2 = x$ e utilizamos a definição da função Gama,

$$\int_0^\infty dx e^{-x} x^{z-1} = \Gamma(z) \tag{59}$$

onde,

$$\Gamma(z + 1) = z\Gamma(z) \tag{60}$$

e,

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi} \tag{61}$$

Para valores inteiros do argumento z , temos,

$$\Gamma(n) = (n - 1)! \tag{62}$$

Comparando a eq.56 com a eq. 58, temos,

$$\begin{aligned}
\frac{C_n}{2a^{n/2}} \Gamma(n/2) &= \left(\frac{\pi}{a}\right)^{n/2} \\
\implies C_n &= \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)}
\end{aligned} \tag{63}$$

e,

$$V_n(R) = \frac{1}{n} C_n R = \frac{2\pi^{n/2}}{n\Gamma(n/2)} R^n \quad (64)$$

No nosso caso, $R = \sqrt{2mE}$ e $n = 3N$. Temos então,

$$\omega(E, V, N) = (2mE)^{3N/2} \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3}{2}N\Gamma(3N/2)} V^N \quad (65)$$

Na verdade, a equação 65 reflete o volume do espaço de fase com energia entre 0 e E . Para obtermos o número de estados temos que dividir pelo nosso elemento de volume elementar que no caso é $(\delta v)^{3N}$. Então,

$$\omega(E, V, N) = (2mE)^{3N/2} \frac{C_{3N}}{3N(\delta v)^{3N}} V^N \quad (66)$$

O número de estados entre E e $E + \delta E$ é facilmente obtido (eq. 37),

$$g(E)\delta E = (2m)^{3N/2} E^{3N/2-1} \frac{C_{3N}}{2(\delta v)^{3N}} V^N \delta E \quad (67)$$

Observações finais: discutimos aqui como calcular o número de microestados em diferentes sistemas físicos. Vimos que a contagem dos estados no caso quântico - quando o sistema é completamente isolado e fechado - é, *a priori*, simplificada, pelo menos do ponto de vista conceitual. No caso contínuo (clássico) temos que introduzir um elemento básico de volume do espaço de fase. Esse parece arbitrário, até que comparamos com o sistema quântico no limite semi-clássico. No entanto, um sistema físico clássico não pode depender dessa comparação para ser bem descrito. Temos aqui um grau de arbitrariedade. Veremos mais adiante que essa arbitrariedade não é um problema. A razão, como discutiremos em mais detalhe, está que apenas a variação da entropia é necessária para descrever as propriedades termodinâmicas do sistema e não a entropia absoluta. Atenção especial deve ser dada às diversas formas como esse assunto é tratado nos diferentes livros de referência (bem como em relação aos símbolos utilizados e seus significados).

4.5 Densidade do espaço de fase e hipótese ergódica

Discutimos até o momento sistemas fechados e isolados. Assumimos que *todos os microestados que o sistema pode assumir - i.e., em uma superfície de energia constante - têm a mesma probabilidade*. Este é o *postulado básico da mecânica estatística*. Para sistemas que não são isolados, isto é, pode haver troca de energia, os microestados podem assumir diferentes probabilidades. Nesses casos, a contagem dos estados tem que levar em conta essa diferença de probabilidade. Podemos introduzir genericamente uma *densidade de probabilidade* $\rho(q_\nu, p_\nu)$ conhecida como *densidade do espaço de fase* e que reflita essa condição. Essencialmente, ela corresponde a um peso probabilístico associado aquele ponto do espaço de fase, ou seja, a densidade de probabilidade do macroestado chegar aquele ponto do espaço de fase. Essa densidade de probabilidade tem que estar normalizada:

$$\int d^{3N}q d^{3N}p \rho(q_\nu, p_\nu) = 1 \quad (68)$$

Seja $f(q_\nu, p_\nu)$ um observável do sistema. Então, o que será possível observar/medir será o *o valor médio* $\langle f \rangle$ dessa grandeza em um certo estado macroscópico onde cada microestado (q_ν, p_ν) contribui com um peso $\rho(q_\nu, p_\nu)$:

$$\langle f \rangle = \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(q_\nu, p_\nu) f(q_\nu, p_\nu) \quad (69)$$

Como fica no caso de um sistema isolado fechado? Como já discutimos várias vezes, todos os microestados são igualmente prováveis. Logo,

$$\begin{aligned} \rho_{mc} &= C \quad (\equiv \text{constante}), \quad E \leq \mathcal{H}(q, p) \leq E + \delta E \\ &= 0 \quad \text{todos os outros casos} \end{aligned} \quad (70)$$

A constante é determinada pela condição de normalização,

$$\int_{E \leq \mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) \leq E + \delta E} d^{3N}q d^{3N}p \rho(q_\nu, p_\nu) = C \int_{E \leq \mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) \leq E + \delta E} d^{3N}q d^{3N}p = 1 \quad (71)$$

Essa integral já foi calculada e o resultado é,

$$C = \frac{1}{\Omega(E, \delta E, V, N) h^{3N}} \quad (72)$$

É comum incluir o fator h^{3N} no volume do elemento de espaço de fase e escrever,

$$\frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(q_\nu, p_\nu) = 1 \quad (73)$$

e, respectivamente,

$$\langle f \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(q_\nu, p_\nu) f(q_\nu, p_\nu) \quad (74)$$

e, nesse caso, a densidade do espaço de fase é um *número sem dimensão*:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{\Omega}, E \leq \mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) \leq E + \delta E \\ &= 0 \text{ todos os outros casos} \end{aligned} \quad (75)$$

Reforçamos aqui a hipótese ergódica já discutida, onde a média temporal (para $T \rightarrow \infty$) será considerada equivalente a média sobre todo o espaço de fase, eq. 69. Ou seja,

$$\langle f \rangle \equiv \bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt f(q_\nu(t), p_\nu(t)) \quad (76)$$

one a “equivalência” (\equiv) significa na verda uma hipótese que assumiremos. Sabemos que essa situação nem sempre ocorre ou exige um tempo extremamente longo para percorrer todo (ou quase todo) espaço de fase. No entanto, para que a equação 76 seja válida (ou aceitável) não é necessário que a trajetória percorra todo os pontos da superfície do espaço de fase,

é suficiente que a trajetória chegue suficientemente próxima de cada ponto. Aceitando essa suposição, estamos assumindo o que se convencionou chamar de *hipótese quase-ergódica*.

4.6 Teorema de Liouville

Vamos examinar algumas propriedades gerais da densidade do espaço de fase, $\rho(q_\nu, p_\nu)$. A média sobre o ensemble em um sistema em equilíbrio termodinâmico não pode depender do tempo. Logo,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (77)$$

e temos um ensemble estacionário. Não discutiremos nesse curso (a não ser no final, se sobrar tempo), mas a densidade do espaço de fase é um conceito útil em processos dinâmicos, não-estacionários. Nesse caso, teremos uma dependência temporal explícita na densidade do espaço de fase, que se escreve então na forma $\rho(q_\nu(t), p_\nu(t), t)$. Vamos analisar algumas propriedades de ρ para o caso geral.

Consideremos o sistema em um certo tempo t_0 em um microestado específico $(q_\nu(t_0), p_\nu(t_0))$. Após um certo tempo, o sistema evolui para outro microestado $(q_\nu(t), p_\nu(t))$. Nessa evolução temporal, a densidade do espaço de fase também muda no tempo. Essa variação pode ser escrita na forma (ver eq. 36),

$$\frac{d}{dt} \rho(q_\nu(t), p_\nu(t), t) = \frac{\partial}{\partial t} \rho(q_\nu(t), p_\nu(t), t) + \{\rho, \mathcal{H}\} \quad (78)$$

Consideremos agora um volume do espaço de fase, V_{ef} . Cada ponto desse elemento de volume pode ser um ponto de partida da trajetória no espaço de fase. Com a evolução temporal, esse elemento de volume no tempo t move-se para outro elemento de volume V'_{ef} no tempo t' . Nesse processo, nenhum ponto é perdido e também nenhum ponto é ganho. Podemos interpretar o mapeamento no espaço de fase com o fluxo de um fluido incompressível sem fontes ou sumidouros.

A razão na qual o sistema flui para fora do volume finito V_{ef} é igual ao fluxo através da superfície:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_{ef}} dV_{ef} \rho = - \int_{\sigma} \rho (\vec{v} \cdot \vec{n}) d\sigma \quad (79)$$

onde \vec{v} é a velocidade do fluxo e nada mais é do que o vetor $(\dot{q}_\nu, \dot{p}_\nu)$. O sinal corresponde a um vetor unitário normal apontando para fora do volume. Pelo teorema de Gauss, a eq. 79 pode ser escrita na forma,

$$\int_{V_{ef}} dV_{ef} \left(\frac{\partial}{\partial t} \rho + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) \right) = 0 \quad (80)$$

Como o volume de integração é arbitrário, temos,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (81)$$

que é a equação de continuidade para a trajetória no espaço de fase.

A divergência escreve-se, explicitamente, na forma,

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = \sum_{\nu=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_\nu} (\rho \dot{q}_\nu) + \frac{\partial}{\partial p_\nu} (\rho \dot{p}_\nu) \right\} \quad (82)$$

e, utilizando as equações dinâmicas de Hamilton,

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) &= \sum_{\nu=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q_\nu} \dot{q}_\nu + \frac{\partial}{\partial p_\nu} \dot{p}_\nu + \rho \left(\frac{\partial \dot{q}_\nu}{\partial q_\nu} + \frac{\partial \dot{p}_\nu}{\partial p_\nu} \right) \right\} \\ &= \sum_{\nu=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q_\nu} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\nu} - \frac{\partial \rho}{\partial p_\nu} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\nu} \right\} + \rho \sum_{\nu=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_\nu \partial p_\nu} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_\nu \partial q_\nu} \right\} \\ &= \{\rho, \mathcal{H}\} \end{aligned} \quad (83)$$

Da equação 78, temos então

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, \mathcal{H}\} = 0 \quad (84)$$

Esse é o resultado que queríamos, conhecido como *teorema de Liouville (1838)* e que estabelece que a variação total no tempo da densidade do espaço de fase é nula ao longo da trajetória no espaço de fase. O teorema de Liouville é discutido no livro do Marion (ref. 9) no capítulo 7 (seção 7.12).

Para ensembles estacionários - i.e., não dependem explicitamente do tempo - temos $\partial\rho/\partial t = 0$ e então,

$$\{\rho, \mathcal{H}\} = 0 \quad (85)$$

Da mecânica clássica, o resultado da eq. 85 significa que ρ é uma constante de movimento e depende apenas de grandezas conservativas. Em particular, se escrevermos $\rho(\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu))$, temos,

$$\{\rho, \mathcal{H}\} = \frac{\partial\rho}{\partial q_\nu} \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_\nu} - \frac{\partial\rho}{\partial p_\nu} \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_\nu} = \frac{\partial\rho}{\partial H} \left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_\nu} \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_\nu} - \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_\nu} \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_\nu} \right) = 0 \quad (86)$$

4.7 Sobre a contagem de microestados

Esta subseção visa corrigir e (tentativamente) uniformizar a contagem de estados discutidas nas seções anteriores e que podem ter ficado confusas. Para isso, vamos inicialmente discutir a questão de como somar estados em um sistema contínuo clássico e depois utilizaremos como exemplos o caso de uma partícula livre em uma caixa finita clássica e quântica.

Contagem de estados no espaço de fase O elemento do espaço de fase é $d^{3N}q d^{3N}p$, que possui um tamanho finito e é chamado de *célula do espaço de fase*. A denominação reduzida será

$$d\omega = d^{3N}q d^{3N}p \quad (87)$$

O volume do espaço de fase no intervalo de energia E e $E + dE$ é

$$\Delta\omega = \int_{E \leq \mathcal{H}(q,p) \leq E+\Delta E} dq dp = \int_{E \leq \mathcal{H}(q,p) \leq E+\Delta E} d\omega \quad (88)$$

Podemos escrever também,

$$\sigma(E) = \int_{E=\mathcal{H}(q,p)} d\sigma \quad (89)$$

que é a hypersuperfície de energia E e $d\sigma$ é o elemento de superfície. O número de microestados com energia E seriam os microestados nessa superfície. Esse número, no limite termodinâmico, é infinito ($N \rightarrow \infty$) e, não esquecendo, o número de microestados na superfície é arbitrariamente denso. Podemos restringir isso a partir da definição de um elemento de volume para cada microestado. Em princípio, podemos escrever o número de microestados $\Omega(E, V, N)$ como sendo proporcional a superfície,

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0} \quad (90)$$

onde σ_0^{-1} é uma constante de proporcionalidade que discutiremos depois (na prática, os resultados termodinâmicos não dependerão dela).

Calcular Ω diretamente é complicado devido a complexidade da superfície. O melhor é calcularmos esse valor por meio do volume total do espaço de fase, $\omega(E, V, N)$ que representa o espaço de fase contido pela superfície $E = \mathcal{H}(q, p)$:

$$\omega(E, V, N) = \int_{\mathcal{H}(q,p) \leq E} d^{3N}q d^{3N}p \quad (91)$$

Consideremos agora um intervalo pequeno de energia, ΔE . Podemos escrever,

$$\Delta\omega = \omega(E + \Delta E) - \omega(E) = \left. \frac{\partial\omega}{\partial E} \right|_{V,N} \Delta E \quad (92)$$

Mas, também podemos escrever,

$$\Delta\omega = \sigma(E)\Delta E \quad (93)$$

(Esse resultado é uma consequência do teorema de Cavalieri - não entraremos nessas considerações aqui).

Ou seja,

$$\sigma(E) = \frac{\partial\omega}{\partial E} \quad (94)$$

Temos então,

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0} = \frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial\omega}{\partial E} \quad (95)$$

que nos dá o número de microestados com energia E . Sabemos, na prática, e como discutiremos mais adiante, que precisar uma energia não é viável. O sistema dinâmico nunca é completamente isolado e uma certa incerteza nos valores de energia sempre acontece. Além disso, como discutimos, sistemas quânticos não formam um contínuo de energia. Vamos então introduzir um número de microestados no intervalo entre E e $E + \Delta E$:

$$\Omega(E, \Delta E, V, N) = \frac{1}{v} \frac{\partial\omega}{\partial E} \Delta E \quad (96)$$

onde v^{-1} é uma *outra* constante de normalização. Por quê a diferença entre σ_0 e v ? Em primeiro lugar, pelas unidades (verificar). Qual o significado de σ_0 e v ? Eles *normalizam* a contagem dos microestados. Em outras palavras, essas constantes podem ser interpretadas como o elemento fundamental que define uma região do espaço de fase como sendo o equivalente a um microestado. Desnecessário dizer que, até aqui, esse valor é arbitrário (mas deve

ser pequeno). Note que $\Omega(E, \Delta E, V, N)$ e $\Omega(E, V, N)$ não são a mesma coisa. Mas ambos devem ser, no final, um número, i.e., sem unidades.

Para avançarmos, vamos considerar um caso prático, o da partícula livre (ou N partículas livres) em uma caixa isolada fechada. No caso clássico, esse valor foi calculado pela eq. 67:

$$\Omega_{cl}(E, \Delta E, V, N) = (2m)^{3/2} E^{1/2} \frac{C_3}{2(\delta v)^3} V \delta E \quad (97)$$

onde,

$$C_3 = \frac{2\pi^{3/2}}{\Gamma(3/2)} = \frac{2\pi^{3/2}}{\frac{1}{2}\pi^{1/2}} = 4\pi \quad (98)$$

e então,

$$\Omega_{cl}(E, \Delta E, V, N) = 2\pi(2m)^{3/2} \sqrt{E} \frac{V}{(\delta v)^3} \quad (99)$$

Como fica o caso quântico? Seguindo a discussão que fizemos antes,

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(2\pi)^2}{\lambda^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(2\pi)^2}{(2L)^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \\ &= \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \end{aligned} \quad (100)$$

Temos a mesma equação anterior, com,

$$R^2 = n^2 = \frac{8mL^2 E}{\hbar^2} \quad (101)$$

e então,

$$\begin{aligned}
\Omega_{mq}(E, \Delta E, V, N) &= \left(\frac{8mL^2}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \frac{C_3}{2} \delta E \\
&= \left(\frac{8mL^2}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2} 2\pi \delta E \\
&= \left(\frac{V}{h^3} \right) 16\pi (2m)^{3/2} \sqrt{E} \delta E
\end{aligned} \tag{102}$$

Falta ainda dividir por 1/8 porque no cálculo quântico só devemos considerar o quadrante positivo da esfera de raio n . Então,

$$\Omega_{mq}(E, \Delta E, V, N) = \left(\frac{V}{h^3} \right) 2\pi (2m)^{3/2} \sqrt{E} \delta E \tag{103}$$

Comparando os dois casos, temos novamente a equivalência do elemento de volume do espaço de fase, δv com h , ou seja, temos uma expressão para a nossa constante de normalização:

$$\delta v \rightarrow h \tag{104}$$

Apenas para referência e comparação, essa expressão (clássica) é a mesma da eq. 33 do Salinas (ref. 1), exceto que não há a divisão pelo elemento de volume do espaço de fase, ou melhor, a célula do espaço de fase, ou ainda, simplesmente, h , para cada grau de liberdade (3, no caso de uma partícula tridimensional). Observe que isso implica em uma grandeza com dimensões.

Última observação: fizemos o exemplo para uma partícula (clássica e quântica). Evitamos o sistema quântico de N partículas porque para isso temos que tratar a *indistingüibilidade* das partículas quanticamente o que faremos apenas mais tarde.

Exercício: Verifique a dimensionalidade da eq. 103. Examine as diferenças entre as normalizações σ_0 e v (ou δv).

Referências

- [1] Sílvio R. A. Salinas, **Introdução à Física Estatística**, EdUSP\vec{\nabla}, 1997.
- [2] Sylvie Vaclair, **Éléments de physique statistique: Hasard, organisation, évolution**, InterEditions, 1993.
- [3] Harvey Gould e Jan Tobochnik, **Statistical and Thermal Physics**, Princeton University Press, 2010 e <http://www.compadre.org/stp> (Statistical and Thermodynamic Project, apoiado pela National Science Foundations – EUA).
- [4] Walter Greiner, Ludwig Neise e Horst Stöcker, **Thermodynamics and Statistical Mechanics**, Springer, 1994.
- [5] Neil W. Ashcroft e N. David Mermin, **Solid State Physics**, Sauders College Publishing International Edition, 1976.
- [6] Federik Reif, **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**, McGraw-Hill, 1965.
- [7] Federik Reif, **Física Estadística**, Berkeley Physics Course vol. 5, Editorial Reverté.
- [8] James P. Sethna, **Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters, and Complexity**, Oxford Master Series, 2006.
- [9] Stephen T. Thornton e Jerry B. Marion, **Classical Dynamics of Particles and Systems**, Thomson Brooks/Cole, 5a. ed., 2004.